

**Elektro Çözündürme-Biriktirme İle Elmas Testere Hurda
Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı
Ve Toz Metal Üretimi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 116M406

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mehmet KUL

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. İshak KARAKAYA

Dr. Öğr. Üyesi Levent Cenk KUMRUOĞLU

Danışman:

Hacı Ali ERTAŞ

Bursiyerler:

Kürşad Oğuz OSKAY

Onur KARASUNGUR

Selim KORKMAZ

ŞUBAT 2019
SİVAS



Önsöz

Elmas kesici uçlar metal tozların ve sentetik elmasların toz metalurjisi yöntemi ile sinterlenmesi ile üretilir. Proje kapsamında elmas kesici uçların geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda asitli sulu elektrolitler ve yeşil solventler olarak bilinen iyonik sıvılar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda kullanım ömrünü tamamlamış soketlerden bakır, kobalt, bronz tozları ve sentetik elmaslar geri kazanılabilmektedir. Proje çalışmaları sonucunda elektro çözündürme biriktirme prosesinin endüstride kullanılabilmesi için prototip çalışmaları da yapılmıştır.

116M406 nolu “Elektro Çözündürme-Biriktirme İle Elmas Testere Hurda Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Ve Toz Metal Üretimi” isimli bu projemizi finansal olarak destekleyen TÜBİTAK’a (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) şükranlarımızı sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgi ve alakalarını eksik etmeyen TUBİTAK-MAG (Mühendislik Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına özverili desteklerinden dolayı da teşekkür ederiz. Proje çalışması için imkânlarını kullandığımız ve destek aldığımız Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Rektörlüğü ve Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına da şükranlarımızı iletiriz.



İçindekiler Tablosu

ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
ÖZET.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiii
1. GİRİŞ.. ..	1
2.LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Hurda Elmas Testere Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Üzerine Yapılan Hidrometalurjik Çalışmalar.....	4
2.2. Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi.....	5
2.3. Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	7
2.4.İyonik Sıvı.....	9
3.GEREÇ VE YÖNTEM.....	12
3.1. Elektrotların Hazırlanması	12
3.1.1. Sulu elektrolitlerinin hazırlanışı.....	14
3.1.2. İyonik sıvılı elektrolitlerin hazırlanışı.....	15
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	17
3.4 Deneysel prosedür.....	18
3.5 Hurda Soketlerin ve Deney Soketlerinin Kimyasal Kompozisyonu ve Mikroyapı Analizi	21
3.4 Elektrolitik Çözündürme-Biriktirme Prosesi Prototipi	28
4. BAKIR ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI.....	35
4.1 Bakır Esaslı Soketlerin Sulu Elektrolit Polarizasyon Çalışmaları	35
4.1.1 Cu Matrisli Soketlerin Sulu Elektrolitlerde Anodik Polarizasyon Eğrileri ..	35
4.1.2 Katodik polarizasyon eğrileri	37
4.1.3. Hücre polarizasyon eğrileri.....	39
4.2 BAKIR MATRİSLİ SOKETLER İLE SU ESASLI ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO COZUNDURME-BİRİKTİRME ÖN CALIŞMALARI	40



4.2.1 Bakır Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	40
4.2.2 Elektrolit Cu^{+2} derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi	44
4.2.3 Elektrolitin asitlik derecesinin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.....	48
4.2.4 Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi	50
4.2.5 Karıştırma hızının sulu elektrolitte çözünme-biriktirme prosesine etkisi ...	54
4.3 SU-ASİT İÇEREN ELEKTROLİT İLE BAKIR ESASLI SOKETLERİN ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME - BİRİKTİRME PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU	56
4.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi	60
4.3.2 Optimizasyon Çalışmaları Sonrası Elde Edilen Veriler Doğrultusunda Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesinde Değerleri Maksimum Yapan Değerler	70
4.3.3. Üretilen Tozların Karakterizasyonu	71
5. İYONİK SIVI İÇEREN ELEKTROLİTLER İLE BAKIR ESASLI SOKETLERİN ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME ÇALIŞMALARI.....	74
5.1 İYONİK ÇÖZELTİLERDE BAKIR ESASLI SOKETLER İÇİN POLARİZASYON ÇALIŞMALARI	74
5.1.1 Anodik polarizasyon eğrileri.....	74
5.1.2 Katodik polarizasyon eğrileri.....	79
5.1.3 Hücre polarizasyon eğrileri.....	81
5.2 Cu MATRİSLİ SOKETLER İLE İYONİK SIVI İÇERİKLİ ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME ÖN ÇALIŞMALARI	82
5.2.1 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Cu^{+2} Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi.....	83
5.2.2 Bakır Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	86
5.2.3 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	89
5.2.4 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi.....	93
5.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bakır Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme - Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu.....	96
5.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi ...	100
5.3.2 Soket Çözünme Miktarını etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	104



5.3.3. Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	106
5.3.4 Soket Çözünme Miktarı ve Anodik Verim Optimizasyonu.....	107
5.3.5. Üretilen Tozların Karakterizasyonu	107
6. KOBALT ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI.....	111
6.1 KOBALT SOKETLERE YÖNELİK SULU ELEKTROLİTTE POLARİZASYON ÇALIŞMALARI	111
6.2 Co MATRİSLİ SOKETLER İLE SU ESASLI ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO COZUNDURME-BİRİKTİRME ÖN ÇALIŞMALARI.....	114
6.2.1 Elektrolit Co^{+2} derişiminin elektro çözüdürme-biriktirme prosesine etkisi	115
6.2.2 Kobalt Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım yoğunluğunun Elektro Çözüdürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	122
6.2.3. NH_4Cl derişiminin elektro çözüdürme-biriktirme prosesine etkisi.....	127
6.2.4 Karıştırma hızının sulu elektrolitte çözüdürme-biriktirme prosesine etkisi ..	133
6.2.5 Elektrolit sıcaklığının elektro çözüdürme-biriktirme prosesine etkisi	138
6.3 Sulu Elektrolitin Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözüdürme - Biriktirme Parametrelerinin Ön Optimizasyonu	142
6.3.1 Ön Optimizasyon Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi	143
6.3.2 Sulu Elektrolitin Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözüdürme - Biriktirme Parametrelerinin Nihai Optimizasyonu	151
6.3.3 Nihai Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi	154
6.3.4 Co^{+2} içeren su esaslı elektrolitlerdeki çözüdürme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametreleri	169
6.3.5 Co esaslı soketlerin su esaslı elektrolitlerdeki optimum elektro çözüdürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi	171
6.3.6. Üretilen Tozların Karakterizasyonu	175
7. İYONİK ÇÖZELTİLERDE KOBALT ÇALIŞMALARI	179
7.1 İyonik Çözeltilerde Kobalt Esaslı Soketler İçin Polarizasyon Çalışmaları.....	179
7.2 Co Matrisli Soketler İle İyonik Sıvı İçerikli Elektrolitler Kullanılarak Elektro Çözüdürme-Biriktirme Ön Çalışmaları	183



7.2.1 Kobalt Esaslı Soketlerde Elektrolit Kobalt Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi.....	183
7.2.2 Kobalt Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	190
7.2.3 Kobalt Esaslı Soketlerde Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	196
7.2.4 Kobalt Esaslı Soketlerde Elektolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	201
7.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu.....	206
7.3.1 Ön optimizasyon çalışmaları	206
7.3.2 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi.....	208
7.3.3 Soket Çözünme Miktarı, Toz Metal Miktarı ve Anodik Verim Maksimum yapan noktaların Optimizasyonu	214
7.3.4 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Nihai Optimizasyon.....	215
7.3.5 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi.....	218
7.3.6 Elektro Çözündürme-Biriktirme Parametrelerinin Üretilen Metalik Tozun Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi	222
7.3.7 Kimyasal Özelliklerin Optimizasyon Sonucu Analizleri	230
7.3.8 Co esaslı soketin OPTİMUM elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi.....	238
7.3.9 Üretilen Tozun Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu	242
8. BRONZ ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI.....	247
8.1 Bronz Esaslı Soketlere Yönelik Yapılan Ön Çalışmalar.....	247
8.2.1 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	250
8.2.2 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Bakır Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi.....	254
8.2.3 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan HCl Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi.....	258
8.2.4 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	261
8.2.5 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	265
8.3 Bronz Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi	267



8.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi.....	268
8.3.2 Soket Çözünme Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi.....	274
8.3.3 Bronz esaslı soketlerde elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin üretile metalik tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi	277
8.3.4. Üretilen Tozun %Sn Kompozisyonunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi..	284
8.3.5 Bronz esaslı soketlerin optimum elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi	285
9 BRONZ ESASLI SOKETLERİN İYONİK SIVI ÇALIŞMALARI	291
9.1 Bronz Matrisli Soketler İle İyonik Sıvı İçerikli Elektrolitler Kullanılarak Elektro Çözündürme-Biriktirme Ön Çalışmaları	291
9.2.1 Bronz Esaslı Soketlerde Elektrolit Cu^{+2} ve Sn Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	295
9.2.2 Bronz Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	298
9.2.3 Bronz Esaslı Soketlerde Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi	302
9.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bronz Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu.....	310
9.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi.....	311
9.3.2.Soket Çözünme Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi.....	316
9.3.3. Katot Elektrot Üzerinde Biriken Toz Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi	318
9.3.4 Kimyasal Özelliklerin Optimizasyon Sonucu Analizleri.....	329
9.3.5. Toz Bileşimindeki Cu Miktarına İşlem Parametrelerinin Etkisi.....	334
9.3.6.Toz Bileşimindeki Sn Miktarına İşlem Parametrelerinin Etkisi.....	335
10. ÜRETİLEN TOZLARDAN SOKET ÜRETİMİ.....	339
11. SONUÇLAR	340



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hurda soket oluşum akım şeması.	1
Şekil 2.1. Bakır-bakır sülfat çözeltisi için basit elektro çözündürme-biriktirme diyagramı.....	3
Şekil 2.2. Akım-gerilim eğrileri ve bunlardan ayırışma geriliminin belirlenmesinin şematik gösterilişi Bard ve Faulkner (2001).	4
Şekil 2.3. Metal birikimi için simüle edilmiş Tafel çizimi, iç kısımdaki grafik polarizasyon eğrisidir.	7
Şekil 2.4. 0,1M CuSO ₄ + 0,5M Na ₂ SO ₄ elektrolitinin a) 300 mV, b) 600 mV elektrolizi sonucunda katotta biriken bakırın kesit alanı fotoğrafları Popov vd. (2002).	7
Şekil 2.5. Kadmiyum birikimi a) 5x10 ⁻³ M CdSO ₄ + 0,4M K ₂ SO ₄ +0,1M H ₂ SO ₄ çözeltiden 2 saat boyunca 40 mV aşırı voltajda, b) 1M CdSO ₄ +0,5M H ₂ SO ₄ çözeltiden 4 dakika boyunca 40 mV aşırı voltajda, c) b ile aynı şartlar 2 saat boyunca.	7
Şekil 2.6. Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları.	11
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan soketler.	13
Şekil 3.2. Sulu elektrolitlerde kullanılan deney hücresi.....	14
Şekil 3.3. İyonik sıvı deneylerinde kullanılan anot, katot ve hücrenin fotoğrafları	14
Şekil 3.4. Bakır Sülfat, Kobalt Sülfat, Kalay Sülfat elektrolitlerinin fotoğrafları	15
Şekil 3.5. Ethaline iyonik sıvısının hazırlanışı.	16
Şekil 3.6. Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı.	16
Şekil 3.7. Kolin klorür–Malonik asit iyonik sıvısının hazırlanışı.	16
Şekil 3.8. Potansiyostat Cihazı	17
Şekil 3.9. Programlanabilir güç kaynağı.	17
Şekil 3.10. XRF Cihazı.	18
Şekil 3.11. İyonik sıvı kalıntıları (mavi ve yeşil renkli partiküller iyonik sıvı atıkları).	20
Şekil 3.12. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.	22
Şekil 3.13. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.	23
Şekil 3.14. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan kobalt esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.....	24
Şekil 3.15. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan kobalt esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.	25
Şekil 3.16. Bronz soket 1 in optik mikroskop fotoğrafları.....	26
Şekil 3.17. Bronz soket 1 in SEM analizi sonuçları.	27
Şekil 3.18. Bronz soket 2 nin SEM analizi sonuçları.	27
Şekil 3.19. Elektrolitik çözündürme-biriktirme ile elmas geri kazanım ve toz metal üretimi için tasarlanan Proses Prototipi.	28
Şekil 3.20. Ana montaj Resmi.....	29
Şekil 3.21. Anot nozul.....	31
Şekil 3.22. Prototip fotoğrafı	31
Şekil 3.23. Prototip çalışmalarına ilişkin fotoğraflar	33
Şekil 4.1. Bakır soket ve saf bakırın anodik polarizasyon eğrisi (10 mV/s, 40g/L Cu ⁺² , 125g/L H ₂ SO ₄ , 25°C).	36
Şekil 4.2. Bakır soketin anodik polarizasyon eğrisi (10mV/s, 40g/L Cu, 125g/L H ₂ SO ₄ , 25°C)	37
Şekil 4.3. Elektrolit bakır derişimi değişiminin bakır soketin katodik polarizasyona etkisi(125g/L H ₂ SO ₄ derişimi, Scan Rate 10mV/s).....	39
Şekil 4.4. Elektrolit asit derişiminin katodik polarizasyona etkisi (Scan rate: 10mV/s, Cu ⁺² derişimi: 40g/L, 25 °C).....	39
Şekil 4.5. Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu: 40g/L, 125g/L H ₂ SO ₄ , Scan Rate 10mV/s).	40

Şekil 4.6. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya etkisi c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.	41
Şekil 4.7. 1-7 A/dm ² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası a)katottun fotoğrafı b)anodun fotoğrafı, c)10-20A/dm ² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası c)Katottun fotoğrafı, d)anodun fotoğrafı.....	43
Şekil 4.8. Farklı akım yoğunluklarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.9. Elektrolit bakır derişiminin a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi. (Akım Yoğunluğu : 15 A/dm ² , Asit Derişimi : 100g/L H ₂ SO ₄ , Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)	46
Şekil 4.10. Elektrolit Cu konsantrasyonunun, değişimiyle deney sırasında voltaj değişimini gösteren grafik. Akım Yoğunluğu: 15A/dm ² , Asit Derişimi : 100g/L, Sıcaklık: 25 °C...47	47
Şekil 4.11. Elektrolit Bakır derişimi değişiminin toz morfolojisine etkisini gösteren SEM fotoğrafları a)0 g/L Cu, b) 20g/L Cu, c) 40g/L Cu (Akım Yoğunluğu: 15A/dm ² , Asit Derişimi 100g/L H ₂ SO ₄ , Sıcaklık: 25 °C Karıştırma hızı 200 rpm şartlarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.12. Sülfürik asit derişiminin a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya etkisi, c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.....	49
Şekil 4.13. Sülfürik asit derişiminin tane boyutuna etkisi a) 50 g/L H ₂ SO ₄ , b) 100g/L H ₂ SO ₄ , c)125g/L H ₂ SO ₄ , 250 ve 1000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri).....	50
Şekil 4.14. Sıcaklığın a) anodik ve katodik verime b) soketteki çözünme miktarına ve katotta toplanan toz miktarına, c) elektrolitteki bakır derişimine etkileri.	52
Şekil 4.15. 25 °C'de yapılan deney sonrası a)katodun fotoğrafı b)anodun fotoğrafı, c) 40-50-60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan deney sonrası c) katottun fotoğrafı, d) anodun fotoğrafı.....	53
Şekil 4.16. Sıcaklığın toz morfolojisine etkisi a) 25 °C, b) 40 °C, c) 50 °C.	54
Şekil 4.17. Karıştırma Hızının a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya ve Toplanan toza etkisi, c) Yüzey alanı ve toz boyutuna etkisi d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.	55
Şekil 4.18. Karıştırma hızının mikroyapı ve tane yapısına etkisi.	56
Şekil 4.19. Optimizasyon deneylerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları	60
Şekil 4.20. a. Sokette çözünme miktarı için a) Bakır derişimi-Akım Yoğunluğu b) Asit Derişimi- Bakır derişimi c) Sıcaklık - karıştırma hızının etkisi. Anodik verim için d) Bakır derişimi-Akım e)Asit Derişimi- Bakır derişimi, f Sıcaklık - karıştırma hızının etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.	69
Şekil 4.21. a. Katotta biriken toz için a) Bakır derişimi-Akım Yoğunluğu b) Asit Derişimi- Sıcaklık c) Sıcaklık - karıştırma hızının etkisi. Katodik verim için d) Bakır derişimi- Akım e)Asit Derişimi- Sıcaklık, f) Sıcaklık - karıştırma hızının etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.	70
Şekil 4.22. Deney hücresinde deney soketi ve hurda soketi kullanılarak üretilen tozların SEM fotoğrafları.....	72
Şekil 4.23. Prototipten üretilen tozun XRD analizi.....	72
Şekil 4.24. Prototipten üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.....	73
Şekil 5.1. Ethaline 25 °C ve 70 °C'de anodik polarizasyon eğrileri (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S).....	75
Şekil 5.2. Bakır soketin 70 °C'de ethaline iyonik sıvısı ile yapılan deneyde köpürmenin gösterimi.	76
Şekil 5.3. Ethaline iyonik sıvısı ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a)Saf Ethaline, (b)Ethalin elektrolitine bakır klorür eklenmesi, (c) Deney sonrası filtreleme işlemleri, (d) Katotta toplanan tozun filtre kağıdında görünümü.	77

Şekil 5.4. ChCl-urea ile 70°C'de 40g/L ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a. ChCl-üre iyonik sıvısının deney sonrası katotta oluşan tozun fotoğrafı b. Elektrolit süzülürken çekilmiş fotoğraf c. Filtre kağıdı saf su ile temizlendikten sonra kururken filtre kağıdındaki renk değişimini gösteren fotoğraf).....	77
Şekil 5.5. Saf ethaline ve sulu ethaline elektrolitlerinin anodik polarizasyon eğrileri.....	79
Şekil 5.6. Ethaline iyonik sıvısına su eklenmesi ile katodik polarizasyon eğrisinin değişimi (Scan rate : 50mV/s, Cu ⁺² derişimi : 40g/L, Oda Sıcaklığı).....	79
Şekil 5.7. Akım yoğunluğunun ve kristal büyüme şeklinin Aşırı gerilime (overpotential) bağımlılığı. [Gabe, (1978), Pletcher ve Walsh (1990)].....	80
Şekil 5.8. Deneme deneylerinden elde edilen bakır tozlarının optik mikroskop fotoğrafları ...	80
Şekil 5.9. Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S)	81
Şekil 5.10. Bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu ⁺² derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	85
Şekil 5.11. Tablo 4.2.1 deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları.....	86
Şekil 5.12. Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	88
Şekil 5.13. Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	91
Şekil 5.14. 25 °C, 40 °C ve 70 °C de elde edilen tozların SEM fotoğrafları.	92
Şekil 5.15. Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	94
Şekil 5.16 Akım yoğunluğu 16 A/dm ² , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu ⁺² , 281 rpm ve 40 °C şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.....	95
Şekil 5.17. Akım yoğunluğu 16 A/dm ² , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu ⁺² , 175 rpm ve 61 °C şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.....	95
Şekil 5.18. Akım yoğunluğu 10 A/dm ² , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu ⁺² , 175 rpm ve 40 °C şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.....	95
Şekil 5.19 Optimizasyon denelerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları.....	99
Şekil 5.20. Soket çözünme miktarını simüle eden grafikler.	105
Şekil 5.21. Anodik verimi simüle eden grafikler.....	106
Şekil 5.22. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.	109
Şekil 5.23. Üretilen tozun XRD analizi	109
Şekil 5.24. Üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları	110
Şekil 6.1. Kobalt soketin iki ayrı çözeltide anodik polarizasyon eğrileri.	111
Şekil 6.2. Kobalt soketin farklı elektrolitlerde katodik polarizasyonu.....	113
Şekil 6.3. Elektrolit içindeki Co ⁺² konsantrasyonunun etkisi.....	116
Şekil 6.4. Farklı [Co ⁺²] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	117
Şekil 6.5. 0 - 80 g /L Co derişiminde yapılan çalışmalarda deney sonrası katotta oluşan kaplama	118
Şekil 6.6. 5, 10, 20 ve 40 g /L Co ⁺² derişiminde yapılan çalışmalarda deney sonrası oluşan kirliliklerin filtre kağıdı üzerinde kalan kısımlarının makro fotoğrafları	119
Şekil 6.7. Deney sonrası oluşan tozların SEM fotoğrafları.	120
Şekil 6.8. Kobalt esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	123
Şekil 6.9. Farklı [Co ⁺²] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	124
Şekil 6.10. Deneylerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.....	125
Şekil 6.11. Artan akım yoğunluklarına bağlı olarak toz yapısındaki değişime ait elektron mikroskop görüntüleri.....	126
Şekil 6.12. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit NH ₄ Cl derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	128
Şekil 6.13. Kobalt esaslı soketlerde NH ₄ Cl derişiminin makro fotoğrafları.....	129

Şekil 6.13. Deneilerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.....	130
Şekil 6.14. 0, 0,5, 1, 2, 5 ve 15 g/L NH ₄ Cl derişimli elektrolitler ile üretilen tozların sem görüntüleri.....	132
Şekil 6.15. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit karışırma hızının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	134
Şekil 6.16. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit karışırma hızının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	135
Şekil 6.17. Deneilerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.....	136
Şekil 6.18. Farklı karışırma hızlarında üretilen tozlara ait SEM görüntüleri	137
Şekil 6.19. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığın elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	139
Şekil 6.20. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığın elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	140
Şekil 6.21. Deneilerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.....	140
Şekil 6.22. Elektrolit sıcaklığının toz yapısına etkisi	141
Şekil 6.23. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre a)Anottaki azalma, b) biriken toz, c) anodik verim, d) katodik verim	159
Şekil 6.34. Simülasyon sonuçları ile deney sonuçlarına arasındaki ilişki (Metalik tozun % Sn içeriği).....	168
Şekil 6.24. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre gösterimi.....	169
Şekil 6.35. Simülasyon optimizasyon ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.	171
Şekil 6.36. Simülasyon optimizasyon ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.	173
Şekil 6.37. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.	177
Şekil 6.38. Prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafları.....	178
Şekil 6.39. Üretilen tozun XRD analizi	179
Şekil 7.1. Kobalt esaslı soketlerde ethaline ve ChCl-Urea iyonik sıvısının anodik polarizasyon eğrileri (Co ⁺² : 40g/L, Scan Rate :50mV/s).....	181
Şekil 7.2. Kobalt esaslı soketlerde ethaline iyonik sıvısına su eklenerek çekilen anodik polarizasyon eğrileri (Co ⁺² : 40g/L, Scan Rate :50mV/s).....	182
Şekil 7.3. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	185
Şekil 7.4. Farklı [Co ⁺²] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	186
Şekil 7.5. Deney sonrası oluşan kirliliklerin (çamurların) makro fotoğrafları.	188
Şekil 7.6. Deney sonrası oluşan tozların SEM fotoğrafları.	189
Şekil 7.7. Akım yoğunluğunun elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi	192
Şekil 7.8. Deney sonrası oluşan metalik tozların SEM fotoğrafları.	194
Şekil 7.9. Farklı [Co ⁺²] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	195
Şekil 7.10. Karışırma hızının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	198
Şekil 7.11. Deney sonrası oluşan elektrolitik metal tozlarının SEM fotoğrafları.	199
Şekil 7.12. Farklı karışırma hızları ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	200
Şekil 7.13. Elektrolit sıcaklığının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi	203
Şekil 7.14 Deney sonrası oluşan elektrolitik metal tozlarının SEM fotoğrafları.	204
Şekil 7.15. Farklı elektrolit sıcaklıkları ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.....	205
Şekil 7.16. Modelden elde edilen tahmini Dv10 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv10 arasındaki ilişki.	226
Şekil 7.17. Modelden elde edilen tahmini Dv50 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.	227

Şekil 7.18. Modelden elde edilen tahmini Dv90 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv90 arasındaki ilişki.	229
Şekil 7.19. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen özgül yüzey alanları arasındaki ilişki.	230
Şekil 7.20. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Co değerleri arasındaki ilişki.	233
Şekil 7.21. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Cu değerleri arasındaki ilişki.	234
Şekil 7.22. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Fe değerleri arasındaki ilişki.	236
Şekil 7.23. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Sn değerleri arasındaki ilişki.	237
Şekil 7.24. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.	242
Şekil 7.25. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.	244
Şekil 7.26. Prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafları.	245
Şekil 8.1. Bronz kaplama banyosunda yapılan elektro çözündürme deney fotoğrafları.	247
Şekil 8.2. Br ₂ deneyi (40 g/L Cu, Cu/Sn = 0,9 , 0.5 M Na ₅ P ₃ O ₁₀ , 15 A/dm ² , 200 rpm, oda sıcaklığı)	248
Şekil 8.3. Na ₅ P ₃ O ₁₀ eklenerek yapılan deneyleri sonrası anot ve katot fotoğrafları.	248
Şekil 8.4. Elektrot asit derişiminin etkisini gösteren makro fotoğraflar.	250
Şekil 8.5. Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini gösteren grafikler.	253
Şekil 8.6. Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.	253
Şekil 8.7. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.	254
Şekil 8.8. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu ⁺² derişiminin etkisini gösteren grafikler.	256
Şekil 8.9. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu ⁺² derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.	257
Şekil 8.10. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları	258
Şekil 8.11. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl asit derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.	259
Şekil 8.12. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl asit derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.	260
Şekil 8.13. Elektrolit asit derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.	261
Şekil 8.14. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.	262
Şekil 8.15. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.	263
Şekil 8.16. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.	264
Şekil 8.17. Bronz esaslı soketlerde karıştırma hızının etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.	266
Şekil 8.18. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.	266
Şekil 8.19. Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.	267
Şekil 8.20. Soketteki azalma ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.	274
Şekil 8.21. Anodik verime ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.	275

Şekil 8.22. Katotta toplanan toz ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.....	276
Şekil 8.23. Katodik verim ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.....	277
Şekil 8.24. Üretilen tozun %Cu kompozisyonun a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu, d) Akım Yoğunluğu- Karıştırma hızına etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri	283
Şekil 8.25. Üretilen tozun %Cu kompozisyonun a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi-Karıştırma hızı d)HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu, e) Akım Yoğunluğu- Karıştırma hızına etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri	285
Şekil 8.26. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği	286
Şekil 8.27. Deney soketi ile hurda soketin SEM fotoğrafları	288
Şekil 8.27. Optimizasyon şartlarında üretilen tozların XRD analizi	289
Şekil 8.28. Üretilen tozların indirgeme öncesinde ve sonrasında çekilen SEM fotoğrafları..	290
Şekil 9.1. %10 ethaline % 90 saf su ile yapılan denemelerin makro fotoğrafları.....	292
Şekil 9.2. Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolite yapılan deneylerin makro fotoğrafları.....	293
Şekil 9.3. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin makro fotoğrafları.....	295
Şekil 9.4. Elektrolit Cu^{+2} ve Sn Derişiminin a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır ve kalay derişiminin değişimine etkisi. (Akım Yoğunluğu : 10 A/dm ² , Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm).....	296
Şekil 9.5. Elektrolit Cu^{+2} ve Sn^{+2} derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları	297
Şekil 9.6. Elektrolit bakır derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.....	298
Şekil 9.7. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır ve kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu^{+2} :20g/L, Sn: 8g/L , Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)	299
Şekil 9.8. Elektrolit Cu^{+2} ve Sn Derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları	300
Şekil 9.9. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları .	301
Şekil 9.10. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi, d)Elektrolitteki kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu^{+2} :20g/L, Sn: 8g/L , Akım yoğunluğu : 10A/dm ² , Karıştırma Hızı : 200rpm)	303
Şekil 9.11. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları.	304
Şekil 9.12. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.	305
Şekil 9.13. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi, d)Elektrolitteki kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu^{+2} :20g/L, Sn: 8g/L , Akım yoğunluğu : 10A/dm ² , Sıcaklık 25° C).....	307
Şekil 9.14. Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları.	308
Şekil 9.15. Elektrolit karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.....	309



Şekil 9.16. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun soketteki çözünmeye etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun, soketteki çözünmeye etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin soketteki çözünmeye etkisi.....	317
Şekil 9.17. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun anodik verime etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun anodik verime etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin anodik verime etkisi.....	317
Şekil 9.18. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun katotta biriken toza etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun katotta biriken toza etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin katotta biriken toza etkisi.	318
Şekil 9.19. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun katodik verime etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun katodik verime etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin katodik verime etkisi.	319
Şekil 9.20. Optimizasyon deneylerinin SEM Fotoğrafları	320
Şekil 9.21. Modelden elde edilen tahmini Dv10 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv10 arasındaki ilişki.	323
Şekil 9.22. Modelden elde edilen tahmini Dv50 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki. Bunu değiştirecek d50okdx7 dosyasındaki çizilecek	324
Şekil 9.23. Modelden elde edilen tahmini Dv90 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.	326
Şekil 9.24. Modelden elde edilen tahmini özgül yüzey alanı ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.	327
Şekil 9.25. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 10'a etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 10'a, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 10'a etkisi.	327
Şekil 9.26. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 50'ye etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 50'ye, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 50'ye etkisi.	328
Şekil 9.27. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 90'a etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 90'a, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 90'a etkisi.	328
Şekil 9.28. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun özgül yüzey alana etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun özgül yüzey alana, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin özgül yüzey alana etkisi.	329
Şekil 9.29. Modelden elde edilen tahmini %Cu ile deneysel analiz sonucunda elde edilen %Cu arasındaki ilişki.	332
Şekil 9.30. Modelden elde edilen tahmini %Sn ile deneysel analiz sonucunda elde edilen %Sn arasındaki ilişki.	333
Şekil 9.31. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi.....	334
Şekil 9.32. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi, c) Sabit 14 A/dm ² akım	



yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi	335
Şekil 9.33. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiğı	336
Şekil 9.34. Deney soketi ile soketin optimum şartlarda yapılan deneylerde	338
Şekil 9.35. Üretilen bronz tozlarının XRD analizi.....	339
Şekil 11.1. Soketten üretilen metal tozları ve geri kazanılan elmasın optik ve SEM mikroskop fotoğrafları.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları	15
Tablo 3.2. Hurda bakır soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.	21
Tablo 3.3. Hurda kobalt soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi. ...	23
Tablo 3.4. Hurda bronz soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.	26
Tablo 3.5. Hurda soketlerin XRF analizleri.....	28
Tablo 4.1. Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	42
Tablo 4.2. Elektrolit bakır derişiminin etkisinin incelendiği deney verilerinin listelenmesi (Akım Yoğunluğu : 15A/dm ² , Asit Derişimi : 100g/L H ₂ SO ₄ , Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm).	45
Tablo 4.3. Sülfürik asit derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.	48
Tablo 4.4. Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.	51
Tablo 4.5. Karıştırma hızının katodik-anodik verime, çözünen soket miktarına ve biriken toz miktarına, tane boyutuna ve elektrolitteki bakır derişimine etkileri.	54
Tablo 4.6. Birim zamanda soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.....	56
Tablo 4.7. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.....	57
Tablo 4.8 Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	58
Tablo 4.9. Bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	62
Tablo 4.10. Bakır esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	63
Tablo 4.11. Bakır esaslı soketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	64
Tablo 4.12. Bakır esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	65
Tablo 4.13. Bakır esaslı soketin D10 tane boyutu analizinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	67
Tablo 4.14. Bakır esaslı soketin D50 tane boyutu analizinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	68
Tablo 4.15 Soket çözünme, toz biriktirme, anodik ve katodik verimleri maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	71
Tablo 4.17. Prototip çalışmalarında üretilen tozların tane boyut dağılımı	73
Tablo 5.1. Ethaline ve ChCl-Üre ile yapılan ön çalışmalar (Deney süresi 1 saat.).....	76
Tablo 5.2. Ethaline elektrolitine su eklenerek yapılan çalışmalar. (0,54 A (15A/dm ²), 40g/L Cu ⁺² , 25 °C).....	78
Tablo 5.3 Bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu ⁺² derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	84
Tablo 5.4. Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	87
Tablo 5.5. Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	90
Tablo 5.6. Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	93
Tablo 5.7. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.	96
Tablo 5.8. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.....	97
Tablo 5.9. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	98
Tablo 5.10 Bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	101
Tablo 5.11. Bakır esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	102



Tablo 5.12. Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.	103
Tablo 5.13. Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.	104
Tablo 5.14. Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	107
Tablo 5.15. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri.	108
Tablo 6.1. Kobalt soketlerle yapılan en iyi seçilmiş ön çalışmalar. (15 A/dm ² ve 1 saat yapılmıştır.)	113
Tablo 6.2. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	115
Tablo 6.3. Deney sonrası oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.	121
Tablo 6.4. Deney sonrası oluşan kirliliğın (çamurun) kimyasal analizi.	122
Tablo 6.5. Kobalt esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	122
Tablo 6.6. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.	125
Tablo 6.7. Kobalt esaslı soketlerde NH ₄ Cl derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	127
Tablo 6.8. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.	130
Tablo 6.9. Kobalt esaslı soketlerde karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	133
Tablo 6.10. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.	136
Tablo 6.11. Kobalt esaslı soketlerde sıcaklığın elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	138
Tablo 6.12. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.	140
Tablo 6.13. Birim zamanda kobalt soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.	142
Tablo 6.14. Ön Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.	143
Tablo 6.15. Modelden ve tane boyut analizden sonuçları.	143
Tablo 6.16. Kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	144
Tablo 6.17. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	145
Tablo 6.18. Kobalt esaslı soketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	146
Tablo 6.19. Kobalt esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	147
Tablo 6.20. Kobalt esaslı soketin Dv10 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	148
Tablo 6.21. Kobalt esaslı soketin Dv50 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	149
Tablo 6.22. Kobalt esaslı soketin Dv90 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	150
Tablo 6.23. Soket çözünme miktarını, elde edilen toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	150
Tablo 6.24. Birim zamanda kobalt soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.	151
Tablo 6.25. Nihai Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.	152
Tablo 6.26. Nihai Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.	153
Tablo 6.27. Nihai Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların ve deneysel üretilen tozların kimyasal kompozisyonları.	154
Tablo 6.28. Kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının (elmas geri kazanımının) optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	155



Tablo 6.29. Kobalt esaslı socketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	156
Tablo 6.30. Kobalt esaslı socketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	157
Tablo 6.31. Kobalt esaslı socketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	158
Tablo 6.32. Kobalt esaslı socketin Dv10 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	160
Tablo 6.33. Kobalt esaslı socketin D50 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	161
Tablo 6.34. Kobalt esaslı socketin D90 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	162
Tablo 6.35. Kobalt esaslı socketin Yüzey Alanı optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	163
Tablo 6.36. Metalik tozun % Co içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	164
Tablo 6.37. Metalik tozun % Cu içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	165
Tablo 6.38. Metalik tozun % Fe içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	166
Tablo 6.39. Metalik tozun % Sn içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	167
Tablo 6.40. Co ⁺² içeren socketlerde su esaslı elektrolitlerdeki çözünme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	170
Tablo 6.41. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını, anodik ve katodik verimi, toz metal % Co içeriğini maksimum, ve Dv50 ≤ 150 µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	172
Tablo 6.42. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH ₄ Cl Derişimi "in target" yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu sadece 150 µm olacak).....	174
Tablo 6.43. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH ₄ Cl Derişimi (g/L) "in target" yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu Dv50 ≤ 150 (µm) ve üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız parametreler).....	174
Tablo 6.44. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve Sıcaklık değerleri "in target" yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu Dv50 = 150 (µm ve üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız parametreler).	175
Tablo 6.45. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri.....	176
Tablo 6.46. Optimum koşullarda üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	176
Tablo 6.47. Prototipten üretilen tozun tane boyut analizi.....	178
Tablo 7.1. Kobalt esaslı socketlere yönelik ethaline ve ChCl-urea çalışmaları (Deney Süresi 1 saat).....	180
Tablo 7.2. Kobalt esaslı socketlere yönelik su eklenerek yapılan ethaline ve ChCl-urea çalışmaları (Deney Süresi 1 saat, Co ⁺² derişimi : 40g/L, Akım yoğunluğu : 15A/dm ²).....	182
Tablo 7.3. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	183
Tablo 7.4. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.	190
Tablo 7.5. Deney tekrarlanabilirliği.....	190
Tablo 7.6. Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi. ...	191
Tablo 7.7. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.	196
Tablo 7.8. Deney tekrarlanabilirliği.....	196
Tablo 7.9. Karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	197
Tablo 7.10. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.	201
Tablo 7.11. Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.	202



Tablo 7.12. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.	206
Tablo 7.13. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.	206
Tablo 7.14. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.	207
Tablo 7.15. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların tane boyutu ve spesifik yüzey alanı.	208
Tablo 7.16. Kobalt esaslı anotun (soketin) birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	210
Tablo 7.17. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katotta toplanan tozun miktarının hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	211
Tablo 7.18. Kobalt esaslı soketin birim zamanda anodik verim hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	211
Tablo 7.19. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katodik verim hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	212
Tablo 7.20. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D10 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	212
Tablo 7.21. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D50 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	213
Tablo 7.22. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D90 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	213
Tablo 7.23. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların Özgül yüzey alanı (specific surface area) hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	214
Tablo 7.24. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	215
Tablo 7.25. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit tasarım için seçilen faktörler ve seviyeleri.	216
Tablo 7.26. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.	217
Tablo 7.27. Kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	219
Tablo 7.28. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.	220
Tablo 7.29. Kobalt esaslı soketin katodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.	221
Tablo 7.30. Kobalt esaslı soketin anodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.	222
Tablo 7.31. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların tane boyutu ve spesifik yüzey alanı.	224
Tablo 7.32. Tane boyut analizinde Dv10 değeri ANOVA tablosu.	225
Tablo 7.33. Tane boyut analizinde Dv50 değeri ANOVA tablosu.	227
Tablo 7.34. Tane boyut analizinde Dv90 değeri ANOVA tablosu.	228
Tablo 7.35. Tane boyut analizinde Özgül Yüzey Alanı değeri ANOVA tablosu.	230
Tablo 7.36. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların ağırlıkça % kimyasal içeriği.	231
Tablo 7.37. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Co tozunun ANOVA tablosu.	232
Tablo 7.38. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Cu tozunun ANOVA tablosu.	234
Tablo 7.39. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Fe tozunun ANOVA tablosu.	235
Tablo 7.40. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Sn tozunun ANOVA tablosu.	237
Tablo 7.41. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve Dv50 toz boyutunu 60µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	239
Tablo 7.42. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve Dv50 ≤ 60µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	240



Tablo 7.43. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50 = 60\mu m$ ve toz metal kobalt yüzdesini maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	240
Tablo 7.44. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50 \leq 60\mu m$ ve toz metal kobalt yüzdesini maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.	241
Tablo 7.46. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri	243
Tablo 7.45. Optimum koşullarda üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri	243
Tablo 7.47. Prototipten üretilen tozun tane boyut analizi.....	243
Şekil 7.27. Üretilen tozun XRD analizi	246
Tablo 8.1. $Na_5P_3O_{10}$ içeren elektrolit kullanılarak yapılan deneyler.....	249
Tablo 8.2. Elektrolit asit derişiminin etkisini inceleyen ön çalışmalar.....	249
Tablo 8.3. Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun anodik ve katodik verimin etkisini gösteren.....	251
Tablo 8.4. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu^{+2} derişiminin etkisini inceleyen deneylerin verileri.	255
Tablo 8.5. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl derişiminin etkisini inceleyen deneylerin verileri.	259
Tablo 8.6. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının etkisini inceleyen deneylerin verileri.	262
Tablo 8.7. Bronz esaslı soketlerde karıştırma sıcaklığının etkisini inceleyen deneylerin verileri.	265
Tablo 8.8. Birim zamanda soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.....	268
Tablo 8.9. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.....	269
Tablo 8.10. Bronz esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	270
Tablo 8.11. Bronz esaslı soketin birim zamanda katot elektrok üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	271
Tablo 8.12. Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.	272
Tablo 8.13. Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.	273
Tablo 8.14. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	278
Tablo 8.15. $Dv10$ kullanılan modelin ANOVA tablosu.	279
Tablo 8.16. $Dv50$ kullanılan modelin ANOVA tablosu.	280
Tablo 8.17. $Dv90$ kullanılan modelin ANOVA tablosu.	280
Tablo 8.18. Yüzey Alanı kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	281
Tablo 8.19. %Cu kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	282
Tablo 8.20. %Sn kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	282
Tablo 8.21. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50$ toz boyutunu $60\mu m$ yapan elektroliz parametrelerinin listesi...285	285
Tablo 8.22. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri	287
Tablo 9.1. Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolit ile yapılan deney verileri.	292
Tablo 9.2 Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolite Sodyum Tripoli Fosfat eklenerek yapılan deney verileri.....	293
Tablo 9.3. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin verileri.....	294
Tablo 9.4. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin verileri.....	295
Tablo 9.5 Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.....	299
Tablo 9.6. Bronz esaslı soketlerde sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.	302



Tablo 9.7. Bronz esaslı soketlerde karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.....	306
Tablo 9.8. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.	310
Tablo 9.9. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.	311
Tablo 9.10. Bronz esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	313
Tablo 9.11. Bronz esaslı soketin birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	314
Tablo 9.12. Bronz esaslı soketin anodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	315
Tablo 9.13. Bronz esaslı soketin katodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	316
Tablo 9.14 Tane boyut analizi için yapılan deneylerin sonuçları ve modelden elde edilen sonuçlar.	321
Tablo 9.15. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D10 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	322
Tablo 9.16. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D50 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	324
Tablo 9.17. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D90 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.	325
Tablo 9.19. Üretilen tozların kimyasal kompozisyonun analizi için yapılan deneylerin sonuçları ve modelden elde edilen sonuçlar.....	330
Tablo 9.20. Bronz esaslı soketten üretilen tozun %Cu kompozisyonun analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.	331
Tablo 9.21. Bronz esaslı soketten üretilen tozun %Sn kompozisyonun analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.	333
Tablo 9.22. Bronz esaslı soket için tespit edilen optimum deney koşulları.....	336
Tablo 9.23. Bronz esaslı soket için tespit edilen optimum deney koşullarında yapılan deneyler.....	337
Tablo 9.24. Prototip çalışması sonuçları.....	339
Tablo 10.1. Üretilen soketlerin mekanik özellikleri.....	340
Tablo 11.1. Sulu elektrolit kullanılarak prototipte yapılan deneylerin sonuçları.....	341
Tablo 11.2. İyonik Elektrolitler kullanılarak yapılan prototip çalışması.....	341



ÖZET

Elmas testere, soket adı verilen kesici uçların dairesel bir çelik gövdeye kaynatılması ile elde edilir. Soketler bir takım metal tozlarının ve sanayi elmaslarının karışımı olup, yüksek ısı ve basınca tabi tutularak (sinterlenerek) elde edilir. Elmas testerelerin kullanımı sırasında soketler aşınmakta ve kırılmaktadır, işlevini yitiren soketler (üretim sırasında hasarlı çıkanlar, çalışma boyundan daha kısa duruma gelen soketler) herhangi bir işlemle yeniden kullanılabilir duruma dönüştürülmemektedir. Proje kapsamında elektro çözündürme-biriktirme prosesi kullanılarak elmas soketlerin geri kazanımına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda anot olarak bağlanan elmas soketler çözündürülürken, katotta ise toz biriktirmek amaçlanmıştır. Soket içerisinde bulunan elmas partikülleri ise hücre içerisinden toplanmaktadır. Proje kapsamında bakır, kobalt ve bronz esaslı olmak üzere üç farklı soket kompozisyonu ile çalışılmıştır. Soketlerin geri dönüşümü için iyonik ve sulu elektrolitler ile çalışmalar yapılmıştır. Sulu elektrolit olarak sülfatlı ve klorürlü elektrolitler denenmiştir. İyonik çözelti olarak choline chloride + ethylene glycol, choline chloride + ure ve choline chloride + malonik asit olmak üzere üç farklı iyonik sıvı ile denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde ethaline (choline chloride + ethylene glycol) elektroliti ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ethaline iyonik sıvısının viskozitesini düşürmek için saf su eklenerek yapılan çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalarda saf ethaline elektrolitinden daha iyi anodik ve katodik verim değerlerine ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda anodik ve katodik verimi, üretilen tozların tane boyutunu etkileyen akım yoğunluğu, elektrolit metal ve asit konsantrasyonu gibi birçok faktör incelenmiştir. Ön deneylerden elde edilen veriler kullanılarak anodik ve katodik verimi arttırmaya yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Proje kapsamında endüstride kullanılabilecek bir prototip tasarlanmış ve imal edilmiştir. Optimizasyon verileri kullanılarak prototipte çalışmalar yapılmıştır. Bu prototipte hurda elmas soketler çözündürülerek başarılı bir şekilde bakır, kobalt ve bronz tozları üretilmiş ve elmas geri kazanılmıştır. Prototipte üretilen bakır ve bronz tozlarının oksitlendiği XRD analizi ile belirlenmiştir. Bu tozlar argon-H₂ gazı karışımı atmosferinde indirgenerek metalik toz üretilmiştir. Üretilen tozlardan ticari bir soket üretilmiştir. Üretilen soketin sertlik ve yoğunluk değerlerinin ticari tozlarla üretilen soketlere benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.



ABSTRACT

Diamond saw, is a generic term of the materials used to cut several kinds of materials such as natural stones (marble, granite, andesite, basalt and etc.) that extracted from mine and concrete/asphalt, fired brick, bims, fibre cement. Diamond saw is manufactured by welding cutting tools known as socket to the outside of the circular steel body. The sockets, which mix of certain type of metal powders and industrial diamonds, are produced by sintering under high temperature and pressure. During the cutting operation, diamond saws are worn out and fractured. The sockets, which are lost of its function, (Sockets has Production Defects, Inadequate Size) cannot be reused by any recycling process. Within the scope of the project, studies were performed on the recovery of diamond sockets by using electro-dissolution-deposition process. In these studies, the diamond sockets were used as anodes, while the metallic powder was deposited on the cathode. Diamond particles were collected from bottom of the cell. Within the scope of the project, three different socket compositions; copper, cobalt and bronze, were studied. Ionic and aqueous electrolytes have been studied for the recycling of sockets. Sulfate and chloride electrolytes were used as aqueous electrolytes. Experiments were performed with three different ionic liquids: choline chloride + ethylene glycol, choline chloride + urea and choline chloride + malonic acid. The best results were obtained with ethaline (choline chloride + ethylene glycol) electrolyte. To decrease the viscosity of ethaline ionic liquid, pure water was added to the electrolyte. In these studies, better anodic and cathodic efficiency values were obtained than pure ethaline electrolyte. In the experimental studies, many factors such as anodic and cathodic efficiency, powder size analysis of the produced powders and concentration of electrolyte metal concentration were investigated. Optimization studies were carried out to increase anodic and cathodic efficiency by using data obtained from preliminary experiments. Within the scope of the project, a prototype that could be used in the industry was designed. In this prototype, scrap diamond sockets were dissolved and successfully produced copper, cobalt and bronze powders. Copper and bronze powders produced in prototype was oxidized during the process and determined in XRD analysis. These powders were reduced in the atmosphere of argon-H₂ gas mixture to produce metallic powder. A commercial socket is produced from the powders recycled. It is understood that the hardness and density values of the produced socket show similar properties to those produced with commercial powders.

1. GİRİŞ

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

Doğal taş kesme soketleri toz metalurjisi yöntemi ile üretilmektedir. Toz metalurjisi yönteminde metal tozları ve elmaslar homojen olarak karıştırılarak kalıplarda preslenir. Preslenen green soketler kalıptan çıkartıldıktan sonra metallerin ergime sıcaklığı altında kontrollü atmosferde ısıtılarak (sinterlenerek) metal tozları ve elmaslar kuvvetli şekilde bağlanır ve mukavemet kazanır. Daha sonra bu soketler bir çelik gövdeye (disk, lama, tel, karot matkapları) kaynaklanır. Bu elmas testere, lama ve benzerlerinin kullanımı sırasında soketler mekanik aşınmaya uğramakta ve deforme olarak hurdaya çıkmaktadır. Bu hurda soketler üretilen soketlerin yaklaşık %20'sini oluşturmaktadır. Bu durumu özetleyen akım şeması Şekil 1.1'de sunulmuştur.



Şekil 1.1. Hurda soket oluşum akım şeması.



2.LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür araştırmaları sonucunda hurda elmas testere soketlerinden elmas geri kazanımı üzerine yapılan birkaç hidrometalurjik çalışmaya (Skury vd.,2004; Celep vd.,2013; Wang vd., 2012) rastlanmış ve bunların özetleri kısaca aşağıda verilmiştir. Fakat bu çalışmalarda genelde kral suyu gibi çok güçlü asidik özeltieler kullanarak ancak yüksek sıcaklıklarda (85 - 100  C) hurda soketin metalik kısımları çözeltiye alınarak elmas geri kazanımı gerçekleştiriliyor. Bu durum iki açıdan büyük bir dezavantaj oluşturmakta; birincisi çevreyi tehdit edici zehirli buhar ve çok korozyif ortam oluşması, ikincisi ise çözeltiden metallerin geri kazanımı için çöktürme (ktrme işlemi içinde çöktürme kimyasallarına ihtiyaç vardır) ve/veya elektrokazanım gibi ikinci bir işlem basamağına ihtiyaç duyulmasıdır. Fakat elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi ile hurda elmas testere soketlerinden elmas geri kazanımı ve toz metal üretimi tek işlemdede düşük sıcaklık ve asit derişimlerinde hem elmasların hem de metallerin toz formunda geri kazanımı oldukça çevreci korozyif olmayan şartlarda mümkündür ki bu durumda elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi hidrometalurjik yöntemlere karşı büyük avantaj sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı proje kapsamında hurda elmas testere soketlerinden elmas geri kazanımı ve toz metal üretimi için elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi seçilmiştir.

Hurda elmas testere soketlerinden elmas ve değerli metal tozlarının yeniden kullanılabilir şekilde elde edilmesi çalışmalarında elektrometalurjik metotlardan elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi kullanılacaktır. Bu yöntem bakır-bakır sülfat çözeltisi için şekil 2.1 deki diyagramda basitçe özetlenmiştir. Bu sistemde anot ve katot arasına akım uygulandığında $CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$ türü elektrolitte şunlar gerçekleşir:

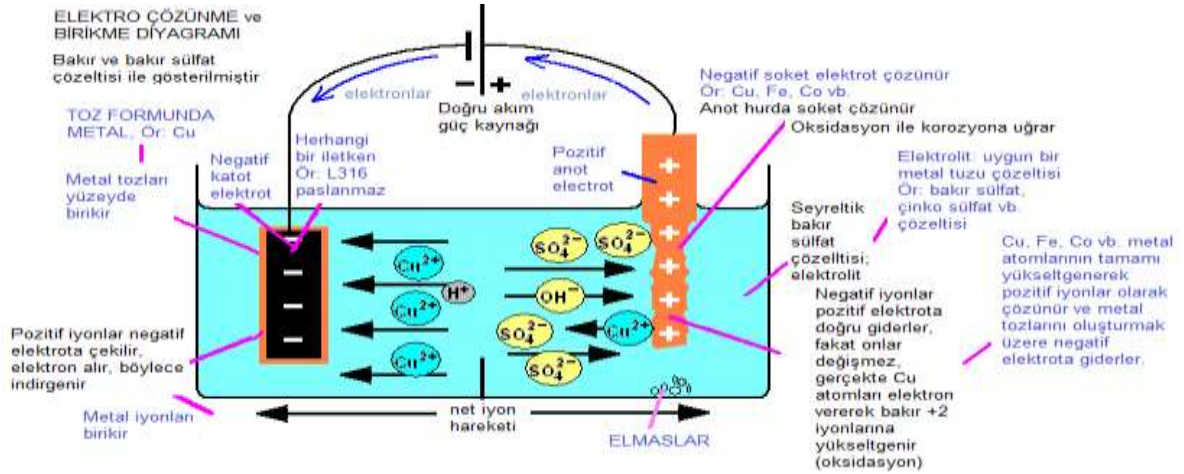
- Anotta anodik oksidasyon sonucu bakır Cu^{+2} iyonları halinde çözünerek çözeltiye geçerken, elektronlar anot metal üzerinden devreye geçer. Bu sırada hurda soket içindeki elmas znmeyeceğinden hücrenin tabanında birikir.



- Anot üzerinden dış elektrik devresine iletilen elektronlar katota ulaşarak devreyi tamamlamaktadır.
- Elektrolitin içindeki Cu^{+2} iyonları migrasyon sonucu katot yüzeyine ulaşır.
- Katot yüzeyine ulaşan Cu^{+2} iyonları anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal formuna indirgenirler. Eğer sistem yüksek akım yoğunluğunda elektrolit de düşük bakır derişiminde çalıştırılır ise katot üzerinde oluşan bakır toz formunda olacaktır Popov vd. (2002).



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

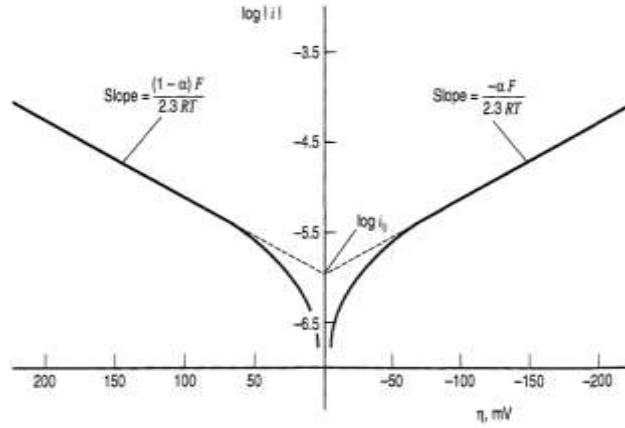


Şekil 2.1. Bakır-bakır sülfat çözeltisi için basit elektro çözündürme-biriktirme diyagramı.

Akım altındaki elektrotun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim veya polarizasyon denir. Aşırı gerilim (η), $\eta = E_i - E_d$ eşitliği ile tanımlanır, E_d ; denge potansiyeli, E_i ; belirli bir akım yoğunluğundaki potansiyel. Katodun aşırı gerilimi η_k her zaman negatif, anodunki ise, η_a her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir. Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızını etkileyen aşırı gerilime "aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi", η_A denir. Çözeltinin (elektrolitin) neden olduğu aşırı gerilime "direnç aşırı gerilimi", η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime "difüzyon aşırı gerilimi", η_D denir. Genellikle indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinden ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu, ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime "kristal aşırı gerilimi", η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden

olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir. Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (İşcanlı, 2010; Üneri, 1988); $\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega$. Dolayısıyla hurda soketlerdeki metallerin çözünerek katot elektrot üzerinde birikebilmesi için sisteme uygulanması gereken minimum gerilim, aşırı gerilimlerin toplamı kadar olmalıdır.

Hücreden akım geçerken dirençten kaynaklı aşırı potansiyel dışındaki, anottaki ve katottaki aşırı potansiyellerin hücreden geçen akımla değişimi şematik olarak Şekil 2.2’de verilmiştir Bard ve Faulkner (2001). Yukarıda verilen bakır elektrolizi örneğinde anodun çözünerek katotta toplanması için uygulanacak potansiyel farkı, seçilen akım yoğunluğuna bağlı olarak şekilde verilen potansiyel farkına direnç aşırı potansiyelinin eklenmesi ile bulunabilir. Ancak, uygulanabilecek akım yoğunluğu sınırsız değildir. Onu sınırlayan ya elektrotlarda istenmeyen reaksiyonların başlaması ya da aşırı potansiyellerin fazla artışının başladığı limit akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmasıdır. Proje kapsamında hurda bakır, bronz ve kobalt matrisli kompozit soketlerin çeşitli elektrolitlerde çözündürülmesi ve katotta biriktirilebilmesi sırasında uygulanması gereken potansiyeller, çevrimsel voltametrik ölçümler yapılarak belirlenecektir.



Şekil 2.2. Akım-gerilim eğrileri ve bunlardan ayrışma geriliminin belirlenmesinin şematik gösterilişi Bard ve Faulkner (2001).

2.1. Hurda Elmas Testere Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Üzerine Yapılan Hidrometalurjik Çalışmalar

Soket yapısındaki değerli metaller sıcak-presleme ve sinterleme işleminden sonra daha yoğun ve daha soy bir karaktere sahip olmaktadır. Bu nedenlerle soket matris yapısındaki metallerin oksitleyici şartlarda liçi hiç kolay olmamaktadır, yani soketteki metallerin çözünmesi, basit metal elementlerinin çözünmesinden çok daha zor olmaktadır Wang vd. (2012). Bu nedenle hidrometalurjik çalışmalarda genelde kral suyu gibi çok güçlü asidik çözeltiler kullanılmıştır (Skury vd.,2004; Celep vd.,2013; Wang vd., 2012). Skury vd. hurda



elmas testere soketleri oksitleyici reaktifler içeren çok kuvvetli asit çözeltisinde (300 mL HNO_3 + 100 mL HCl (kral suyu)) çözündürmektedir. Soketin tamamen çözünmesinden sonra geride kalan katı atık çözeltiden filtre edilip yıkanmıştır. Daha sonra filtre edilen ve yıkanan katı atık 16 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve 50 mL H_2SO_4 içeren çözeltiyle işleme tabi tutularak elmas haricindeki bütün katıların çözündürülmesi sağlanmış ve böylece hurda soketten elmas geri kazanımını gerçekleştirmişlerdir Skury vd. (2004). Ancak bu çalışmada kullanılan oksitleyici reaktiflerin ve çözelti sıcaklığının ne olduğu belirtilmemiştir. Proje kapsamında yapılan ön çalışmalarda bu çalışmada olduğu gibi H_2O_2 içeren kral suyu ile oda sıcaklığında hurda soketin çözündürülmesine çalışılmış ancak başlangıçta bir miktar çözünmenin gerçekleştiği fakat sonra çözünmenin durduğu tespit edilmiştir. Celep vd. hurda soketten elmas geri kazanımı için yaptığı çalışmada kral suyu kullanılarak hidrometalurjik işlemlerle elmas geri kazanımı yapmıştır Celep vd. (2013). Wang vd. hurda soketi hacimce 3:2 oranında saf hidroklorik ve nitrik asit içeren çözeltide 96°C çözündürülebilmeler ve toz elde edebilmek içinde oksalik asit kullanmışlardır Wang vd. (2012).

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

2.2. Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi

Bir elektroliz hücresinde voltaj arttıkça akım yoğunluğu da artmakta fakat belli bir noktadan sonra voltajın artması akım yoğunluğunda hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadır ve bu akım değerine limit akım yoğunluğu denmektedir. Genellikle katotta masiv metal biriktirilmesinde limit akım yoğunluğunun üçte biri değerinde çalışılmaktadır. Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, (Şekil 2.3, içteki grafik 4. bölge) aksine, indirgenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen aşırı voltajı değerine bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. Elektroliz sırasında indirgenecek metal iyonlarının



çözeltilinin iç taraflarından katot yüzeyine gelmeleri difüzyon, konveksiyon ve migrasyon yolu ile gerçekleşir. Katottun hemen yakınında metal iyonlarınca fakirleşmiş bir bölge oluşur. Buna "difüzyon tabakası" (Nernst diffusion layer) denmektedir. Bu tabaka kalınlığı elektrolizdeki akım şiddetine bağlı olmayıp, hücre potansiyelini arttırmak suretiyle akım yükseltildiğinde faz sınırındaki derişim düşmektedir.

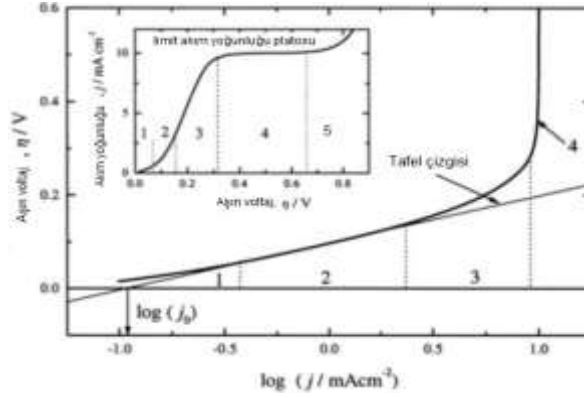
Elektroliz işlemi limit akım yoğunluğu değerlerine yakın bir akım yoğunluğunda yapılır ise katotta toz metal elde edilir ve bu toz metal çözeltiliye tekrar geçebilme özelliğindedir. Böylece proses sonunda elektrolit filtre edilerek toz metal üretilmiş olur. Katot potansiyelinin artmasına paralel olarak belirli bir polarizasyon değerinden itibaren, akım yoğunluğu ani bir artış gösterir. Bunun nedeni elektrolit içindeki indirgenecek metalden daha elektronegatif iyonların (örneğin hidrojen veya daha aktif metaller) katotta indirgenmeye başlamasıdır (Şekil 2.3, içteki grafik 5. Bölge). Bu durum, hurda soketteki metallerin örneğin bakır ve kalayın ikisinin birlikte katot elektrot üzerinde birikmesi sonucunda, bir toz alaşımı üretilebileceğini göstermektedir.

Elektrolitik toz metal üretiminde metallerin katotta dentritik formda büyümesi gerekmektedir. Dentritik büyümenin başlayacağı minimum aşırı voltaj (η_i) aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır. Burada j_L limit akım yoğunluğunu, j_0 ise akım yoğunluğu değişimini (Exchange current density) temsil etmektedir. Akım yoğunluğu değişimi; devre tamamlanamadığında bir malzemenin yüzeyinde akımın yada elektronların bölgesel akışıdır ve Tafel çizgisi kullanılarak bulunmaktadır (bakınız Şekil 4). Katodik transfer katsayısı ise b_c ile gösterilmiştir. Katodik transfer katsayısı Tafel çizgisinin eğimidir Popov vd. (2002).

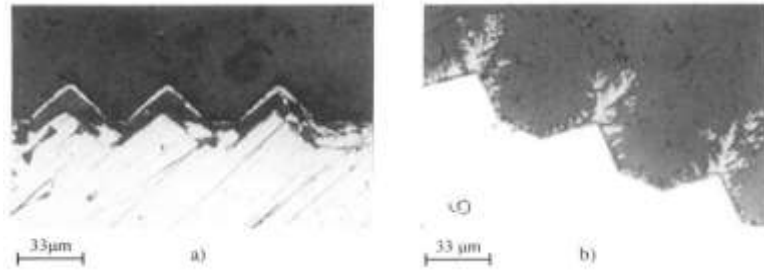
$$\eta_i = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_L}{j_0} \dots\dots\dots 2.1$$

Dentritik büyüme için bir kritik aşırı voltajın üzerinde voltajın uygulanması gerektiği yukarıda açıklanmıştı, bu durumu gösteren fotoğraflar Şekil 2.4 de sunulmuştur. Bu fotoğraflarda, uygulanan voltaj haricinde aynı şartlarda elektroliz sonucunda oluşan bakır büyümesinin morfolojisi görülmektedir. Açıkça bu fotoğraflardan görüldüğü gibi kritik aşırı voltajın altında voltaj uygulandığında (300 mV) büyüme masiv yapıda (Şekil 2.4-a) fakat kritik aşırı voltajın üzerinde voltaj uygulandığında ise (600 mV) büyüme dentritik yapıda (Şekil 2.4-b) olmaktadır Popov vd. (2002). Bu dentritik yapıda büyümede metalin toz formunda üretilmesini sağlamaktadır. Ayrıca dentritik büyümeyi etkileyen diğer önemli bir parametrede elektrolitin metal iyonu derişimidir. Düşük metal iyonu konsantrasyonlarında dentritik büyüme etkin hale gelmektedir. Bu durum Şekil 6'da verilen kadmiyuma ait büyüme fotoğraflarında görülmektedir. Düşük kadmiyum kompozisyonuna sahip elektrolitte büyüme dentritik (Şekil

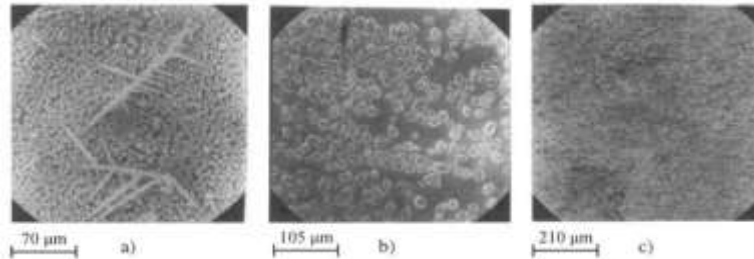
2.5-a) olurken, yüksek kadmiyum derişimine sahip elektrolitte büyüme masiv yapıda (Şekil 2.5-b ve c) olmaktadır Popov vd. (2002).



Şekil 2.3. Metal birikimi için simüle edilmiş Tafel çizimi, iç kısımdaki grafik polarizasyon eğrisidir Popov vd. (2002).



Şekil 2.4. 0,1M CuSO₄ + 0,5M Na₂SO₄ elektrolitinin a) 300 mV, b) 600 mV elektrolizi sonucunda katotta biriken bakırın kesit alanı fotoğrafları Popov vd. (2002).



Şekil 2.5. Kadmiyum birikimi a) $5 \times 10^{-3} \text{M CdSO}_4 + 0,4 \text{M K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltinden 2 saat boyunca 40 mV aşırı voltajda, b) $1 \text{M CdSO}_4 + 0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltinden 4 dakika boyunca 40 mV aşırı voltajda, c) b ile aynı şartlar 2 saat boyunca Popov vd. (2002).

2.3. Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

8,33-8,82 mM Cu(NO₃)₂ ve 1,48 mM KNO₃ içeren 25°C deki elektrolit ve kurşun kalemde elde edilen 2,2 mm çapında grafit çalışma ve karşıt elektrot kullanılarak bakır tozu üretilmiştir. Farklı gerilimlerde (3, 10 ve 15 V), akım yoğunluklarında (1.36 ve 0,03 mA/cm²)



ve pH larda (4.36, 3.11 ve 3,00) üretilen bakır tozlarının karakterizasyonu yapılmıştır Griselda vd. (2015).

Maksimović vd. galvano statik olarak üretilen bakır tozlarının akım yoğunluğuna bağlı olarak morfolojisinin nasıl değiştiğini çalışmışlardır. Bu çalışmada 145 g/L sülfürik asit ve 18 g/L bakır derişimine sahip 50 °C deki elektrolite 7.71, 10,28 ve 36,00 A/dm² değerlerinde akım yoğunluğu uygulamışlardır. Düşük akım yoğunluklarında (7,71 ve 10,28 A/dm²) iri (masiv) yapılı dentritik toz oluşumu gözlenmiş, ancak yüksek akım yoğunluklarında (30,0 ve 36,0 A/dm²) bu yapı yok olmuştur. En küçük toz boyutu (~ 50 µm) 30,0 A/dm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir Maksimovic vd. (2009).

Çeşitli bakır derişimlerdeki (5, 10 ve 15 g/L Cu⁺²) 60 °C deki elektrolit ile galvano statik olarak farklı akım yoğunluklarında (200, 250 ve 300 mA/cm²) bakır katot üzerinde biriktirilmiştir. Bu çalışmalarda artan akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığı ile toz partiküllerinin boyutunun düştüğü, fakat elektrolitin artan bakır derişimi ve grafit elektrotun artan dönüş hızı ile toz boyutunun arttığı belirlenmiştir Orhan vd. (2010).

Elektrolitik bakır tozlarının morfolojisine ve görünür yoğunluğuna bakır iyonlarının derişimi ve elektrolit sıcaklığının etkisi, yüksek akım yoğunluğunda ve galvano statik şartlar altında araştırılmıştır. 150 mA/cm² ve 1000 ± 20 mV (standart colomel elektrota (SCE) karşı) potansiyelde gözenekli ve disperse bakır tozları düşük bakır konsantrasyonlarında (0.120 M Cu⁺² + 0.50 M H₂SO₄) elde edilmiştir. Bu şartlar altında bakır elektro birikimi ile paralel yüksek oranda hidrojen oluşumu gözlenmiştir Orhan vd. (2012).

Elektrolit özelliklerinin elektro kazanım ile toz bakır üretimine etkisi araştırılmıştır. Ana elektrolit özellikleri olarak sıcaklık, sirkülasyon oranı, Cu ve H₂SO₄ derişimi, hücrede kalma süresi ve organik banyo reaktifleridir. Organik reaktifler haricindeki bütün parametrelerin artışının proses üzerinde pozitif etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalarda uygulanan ortalama hücre voltajları 2.853, 2.729 ve 2,430 V tur, artan voltaj ile katodik akım veriminin arttığı tespit edilmiştir Owais (2009).

15 g/L Cu ve 140 g/L H₂SO₄ derişimine sahip elektrolitten 771-3600 A/m² arasındaki akım yoğunluklarında ve %85-92 arasında değişen akım verimlerinde bakır tozu üretilmiştir Pavlovi vd. (2003). Döner silindir katotlu bir hücrede gerçekleştirilen (3.5 cm çap, h: 5 cm) araştırmada 10 gCu²⁺/L, 100 g/l H₂SO₄ içeren başlangıç çözeltilerinden bakır %78 akım verimiyle 3.97 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile geri kazanmışlardır Fornari ve Abbruzzese (1999). Elektrokimyasal bakır-kalay kaplamalar literatürde yoğun olarak bulunmakla beraber alaşım tozu üretimine yönelik çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Daha önce bu konuda yapılan iki çalışmadan birincisinde Fedyushkina ve Pomosov (1971) sülfamin çözeltilerinden elektrolitik bronz tozu % 80 akım verimi ile gerçekleştirilmiştir. Alaşım bileşimi çözeltideki bakır ve kalayın miktarına göre değiştiği yazarlar tarafından ifade



edilmiştir. Bir başka çalışmada ise Nasonova vd. (1976), tripolifosfat içeren elektrolitlerden bronz tozu üretim şartları optimize edilmiştir. Farklı Cu/Sn oranlarına bağlı olarak farklı bileşimlerde elektrolitik bronz tozları elde edilmiştir. Çalışmada akım verimi alaşım bileşimine göre değişerek %45-65 arasında kalmıştır.

Yukarıdaki çalışmaların hepsinde elektro kazanımda olduğu gibi (çözünmeyen anot ve katot elektrot kullanımı) çözültiden bakır tozu üretilmiştir. Proje önerisinde bu çalışmalardan farklı olarak anot elektrot olarak kullanılan hurda soketten bakır, kobalt vb. metallerin tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Başka bir ifadeyle proje önerisinin yukarıdaki çalışmalardan temel farkı; yukarıdaki çalışmalarda çözünmeyen elektrotlar kullanılarak çözültiden toz üretimi gerçekleştirilirken, projede çözünür hurda soket anot kullanılarak toz metal üretimi araştırılmıştır. Aynı zamanda elmas geri kazanımda gerçekleştirilmiştir.

Son zamanlarda elektronik hurdalardan bakır tozu üretimine dair çalışmalara rastlanmıştır. Bunlardan birinde kırılmış ve öğütülmüş hurdalar mekanik ayrıştırma işlemlerinden sonra metalce zengin kısım amonyak liçine tabi tutulmuş sonrasında solvent ekstraksiyonla bakırca zengin bir sıyırma çözültisi elde edilmiştir. Sıyırma çözültisinden bakır 0,5 molar oleik asitle çok ince toz formunda çöktürülmüştür Yang vd. (2012). Başka bir elektronik hurdalardan bakır üretimi (toz formda değil masiv yapıda üretilmiş) çalışmasında ise yine kırılmış ve öğütülmüş elektronik hurdalar mekanik ayrıştırma işlemlerinden sonra metalce zengin kısmı bir paslanmaz çelik sepete konarak elektroliz işlemi ile bakır üretilmiştir Guimares ve Santos (2014). Diğer bir elektronik hurdalardan bakır geri kazanımı çalışmasında hurdadaki kurşun ve kalaydan temizlenmiş, bakır üretimi çalışılmış, bu amaç için elektroliz yöntemi kullanılmış, kurşun çökelmiş, kalay çözültide kalmış ve 27 kWh/ton güç tüketimi ile bakır katotta biriktirilmiştir Pozzo vd. (1991).

2.4. İyonik Sıvı

İyonik sıvı, terimi ile kastedilen 100 °C sıcaklığın altında sıvı olabilen tuzlardır (Bardak, 2013; Plechkova vd., 2008), İngilizce olarak molten salts (sıvı tuzlar) ifadesi 300 ile 600 °C aralığında sıvı olarak bulunabilen inorganik tuzlar için kullanılırken, iyonik sıvılar -96 °C kadar düşük sıcaklıklar da bile sıvı halde örnekleri bulunabilen sıvılardır. İyonik sıvılar da sofr tuzu NaCl gibi bir anyon ve bir katyon çiftinden oluşmuştur ancak anyon ve katyonlar NaCl deki gibi atomik iyonlar değil, bunun yerine asimetrik yapıları moleküler iyonlardır. Bu nedenle, iyonlar kolayca bir araya gelip kristal paketlenmesi yapamazlar, dolayısıyla erime noktaları daha düşük sıcaklıklara kayar Walden (1914). İyonik sıvıların öne çıkan en önemli özellikleri ihmal edilebilir düzeyde buhar basıncına sahip olmaları ve bu yüzden atmosfere karışmasının çok az olması ve geleceğin "yeşil kimya" sı için bir çözüm olarak görülmesi,

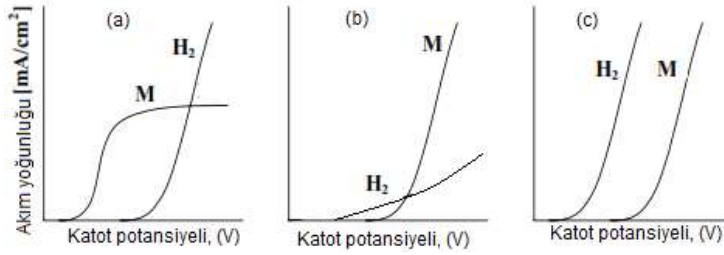


termal dayanıklılığı, geniş elektrokimyasal pencereye sahip olması ve anyon katyon alternatiflerinin milyonu bulması nedeniyle istenilen özellikte iyonik sıvılar sentezlenebileceği göz önünde bulundurularak dizayn edilebilir çözücüler olarak görülmesidir.

Hidrometalurjik ve elektrometalurjik proseslerde yüksek enerji ve asit tüketimi, kullanılan kimyasalların çevreyi tehdit edici zehirli atık oluşturması ve korozyona neden olması bu yöntemlerin en önemli sınırlamalarıdır. Günümüzde elektrometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin bu tür dezavantajlarını ortadan kaldırmak için alternatif çözücü veya ekstraktantların ve elektrolitlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle özellikle son 10 yılda iyonik sıvılar dünya bilim insanının ilgi odağı haline gelmiştir. Dolayısıyla proje kapsamında hurda soketlerden elmas ve toz metal üretimi için elektrolit olarak iyonik sıvıların kullanıldığı elektrolitik çözündürme-biriktirme çalışmaları da yapılacaktır.

Elementlerin elektromotor kuvveti serisinde standart indirgenme potansiyeli hidrojenin altında olan metallerin elektromotor kuvveti değerleri negatiftir. Bu metallerin aktiflikleri hidrojenen uzaklaştıkça artmaktadır. Buna karşılık hidrojen 0,0 V ile daha soy görünümündedir. Bu durumda sulu bir sistemde yapılan elektroliz ile katotta normal olarak hidrojen gazı oluşması beklenirken bu olay hemen hemen hiç olmadan doğrudan bazı metallerin (Sn, Ni, Co, Fe, ... Zn) indirgenmesinin temel açıklaması önceki bölümlerde bahsedilen 'Aşırı Voltaj' olaylarıdır. Şekil 2.6 (c)'de hidrojen ve aktif metal (örneğin Zn) için katot potansiyeli-akım diyagramı standart şartlar için verilmiştir. 25 °C de 1 normal metalsülfat ve aynı şartlarda su-Pt elektrotuna karşı görülmektedir. Potansiyel yükselince ilk olarak suyun parçalanma potansiyeline varıldığında bu şart dahilinde aktif metal indirgenemez. Şekil 2.6 (b)'de Pt katottu yerine Al katot kullanıldığı durum görülmektedir. Hidrojenin Al yüzeyinde oluşturduğu aşırı voltaj nedeniyle hidrojen eğrisi şekildeki gibi değişmiştir. Belli bir sınırdan eğrilerin kesim noktasının solunda aktif metal hidrojene göre daha soy olmaktadır. Bu aktif metal lehine olan değişiklik elektrolitteki aktif metal konsantrasyonu yükselince daha da belirgin olmaktadır (Şekil 2.6 (a)). Kısaca sulu bir çözeltide aktif metalin indirgenmesi hidrojen aşırı voltajı nedeniyle Bor (1989). Fakat bazı çok aktif metal iyonlarının (Ör: Mg, Al, vb.) sulu ortamlarda indirgenmesi (hidrojen aşırı voltajı ve elektrolitteki aktif metal konsantrasyonu ne kadar artırılsa artırılsın) imkansızdır. Bu problemin çözümünde iyonik sıvılar çok cazip bir elektrolit çözeltisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü iyonik sıvılar normalde hidrojen iyonu içermezler, sonuçta doğal olarak sulu çözeltilerde katotta görülen $H_2(g)$ oluşumu iyonik sıvılarda görülmez Yang vd. (2008). Bu durum proje önerisinin hedeflerine ulaşılması açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Çünkü kobalt matrisli hurda soketten, $H_2(g)$ oluşumu olmadan, bir iyonik sıvı elektrolit kullanılarak elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi ile kobalt tozu üretimi ve elmas geri kazanımı gerçekleştirilebilir. Aslında $H_2(g)$ oluşumu bakır ve bronz matrisli hurda soketlerden, su+asit içeren bir elektrolit kullanılarak

elektrolitik çözüldürme-biriktirme yöntemi ile toz metal üretiminde de gerçekleşecektir. Çünkü daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi elektrolitik çözüldürme-biriktirme yöntemi ile toz metal üretiminde şartlar yüksek akım yoğunluğu ve düşük metal konsantrasyonuna sahip elektrolit kullanımıdır ki bu durumda $H_2(g)$ oluşumu gerçekleşecektir. Bu nedenle bakır ve bronz matrisli hurda soketlerden elmas geri kazanımı ve toz metal üretiminde iyonik sıvı kullanımının büyük avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Çünkü $H_2(g)$ oluşumu enerji tüketmekte, sonuçta iyonik sıvı kullanımı ile yüksek enerji verimi elde edilebilir. Ancak iyonik sıvıların en büyük dezavantajı genel olarak pahalı olmalarıdır. Bu nedenle proje önerisinde su esaslı elektrolitik çözüldürme-biriktirme yöntemi de proje kapsamına alınmıştır.



Şekil 2.6. Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katod potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları.

Yeşil kimyasal olarak tanımlanan iyonik sıvıların bazı avantajları şöyle sıralanabilir:

- Uçucu, yanıcı ve toksik değildirler; Yanmazlık, özellikle ekzotermik reaksiyonlardaki solventler açısından büyük önem taşır. Buhar basıncının düşük olması; düşük sıcaklıkta kaynayan geleneksel organik solventlerin ve sulu çözeltilerin tersine; buharlaşmayı sınırlandırır, solumaya yönelik koruma ve gaz çıkış sistemi ihtiyacını ortadan kaldırır.
- Yüksek termal kararlılığa sahiptirler; İyonik sıvıların bu özelliği çok geniş bir sıcaklık aralığında çalışılmasına olanak sağlar ve kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin kinetik kontrolünü kolaylaştırır. Ayrıca bu özellik; ekstraksiyon, çöktürme ve kristalizasyon gibi sıcaklığa bağlı ayırıştırma prosesleri açısından büyük önem taşır.
- Geniş potansiyel aralığında yüksek kimyasal kararlılığa ve iyi bir iyonik iletkenliğe sahiptirler; Geleneksel çözeltilerin sahip olmadığı bu özellikler nedeniyle uygulamalarda onların yerini alma potansiyeline sahiptirler.
- Çoğu organik ve inorganik maddeler için iyi bir çözücüdürler.
- İyonik sıvı kullanımı ile hem dentritik yapı için büyüme ortamı hem de elektrolit ortamı sağlanmış olur (Yang vd., 2008; Bakkar vd., 2015).



Proje konusuyla direkt bağlantılı iyonik sıvılar ile yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmasa da iyonik sıvı kullanılarak proje konusuna yakın bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

45 nm boyutunda kobalt nano teller 1-etil-3-metilimidazolium klorür iyonik sıvısı ve etilen glikol karışımından elektrolitik biriktirme yöntemi ile üretilmiş ve karakterize edilmiş ve su bazlı elektrolit kullanımı ile elde edilen kobalt nano teller ile kıyaslanması yapılmıştır. İyonik sıvı kullanarak üretilen nano tellerin daha düzgün yüzeye ve daha iyi manyetik özelliklere sahip olduğunu belirlemişlerdir Yang vd. (2008). Ethaline iyonik sıvısına (1:2 oranında kolin klorür ve etilen glikol içeriyor) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş ve oda sıcaklığında potansiyometrik ve galvanostatik metotlar ile bakır elektro kaplaması gerçekleştirilmiş ve kaplamanın karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca uzun süreli çalışmalar ile banyonun kararlılığı araştırılmış ve kararlılığın korunduğu belirlenmiştir Ghosh ve Roy (2014). % mol olarak 33,3-66,7 kolin klorür (ChCl) ve etilen glikol (EG) den oluşan ve derin ötektik içeren iyonik sıvı kullanılarak elektrokimyasal olarak bakır oksidin (CuO) bakıra indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada peletlenen bakır oksit katot olarak kullanılmış ve anot elektrot olarak da grafit çubuk seçilmiştir Zhang vd. (2014). İyonik sıvılardan alüminyum elektro biriktirme yöntemiyle başarıyla elde edilmiştir. Bir çalışmada %60 (mol%) AlCl_3 ve %40 (%mol) [EMIm]Cl karışımı küçük bir beher içerisinde argon içeren bir gloveboxta karıştırılmıştır. Karışım ekzotermik reaksiyon sonucu bir kaç dakika içinde tamamen sıvıya dönüşmüştür. Sonra bu sıvının üzerine dekan (decane) eklenmiş ve bu iyonik sıvıda çözünmeden iyonik sıvının üzerinde yüzmüştür. Böylece iyonik sıvının hava ile teması kesilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu örnek gloveboxtan çıkarılarak alüminyumun elektro biriktirme çalışmaları yapılmış ve -500 mV ta Al başarıyla elde edilmiştir Bakkar vd. (2015).

3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Elektrotların Hazırlanması

Üretilen soketlerin bir yüzeyinde elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için epoksiye alınmıştır (Şekil 3.1). Böylece elektrokimyasal deneyler için sabit bir aktif yüzey alanı oluşturulmuştur. Epoksiye alınan numunenin bir yüzeyi zımparalanarak aktif yüzey alanı elde edilmiştir. Epoksiye alınan numunelerin aktif yüzey alanı $3,6 \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Katot olarak ise $3,6 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip epoksiye alınmış 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Epoksi malzemesi epakem marka Epoksi reçine ve sertleştiriciden oluşmaktadır. Ağırlık olarak 2-1 oranında karıştırılan epoksi ısı açığa çıkarana kadar karıştırılarak homojen şeffaf hale getirilmiştir. Önceden kablo bağlantısı yapılan soketler özel

olarak hazırlanmış kalıplara yerleştirildi ve üzerine epoksi dökülerek 24 saat kürlenmiştir. Sulu elektrolitler ile yapılan çalışmalarda kullanılan elektrotlar ve hücre Şekil 3.2'de görülmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafe 1 cm olarak belirlenmiştir. Elektrotlar arası mesafeyi sabit tutmak ve elektrolitin manyetik balıkla karıştırılması sırasında elektrotların sabit kalması için bu şekilde görüldüğü gibi bir düzenek hazırlanmıştır. Elektrolit hacmi 150mL olarak belirlenmiştir. İyonik sıvı ve sulu çözelti deneyleri farklı deney düzenekleri ile yapılmıştır. İyonik sıvılar ile yapılan deneylerde daha düşük hacimli hücreler kullanılmıştır. Sulu çözeltilere göre iyonik sıvıların hazırlanması daha maliyetli olduğu için 50 ml elektrolit hacmi ile deneyler yapılmıştır. Deneyde kullanılan hücre Şekil 3.3'de verilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde aynı hücreler kullanılmış olup referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

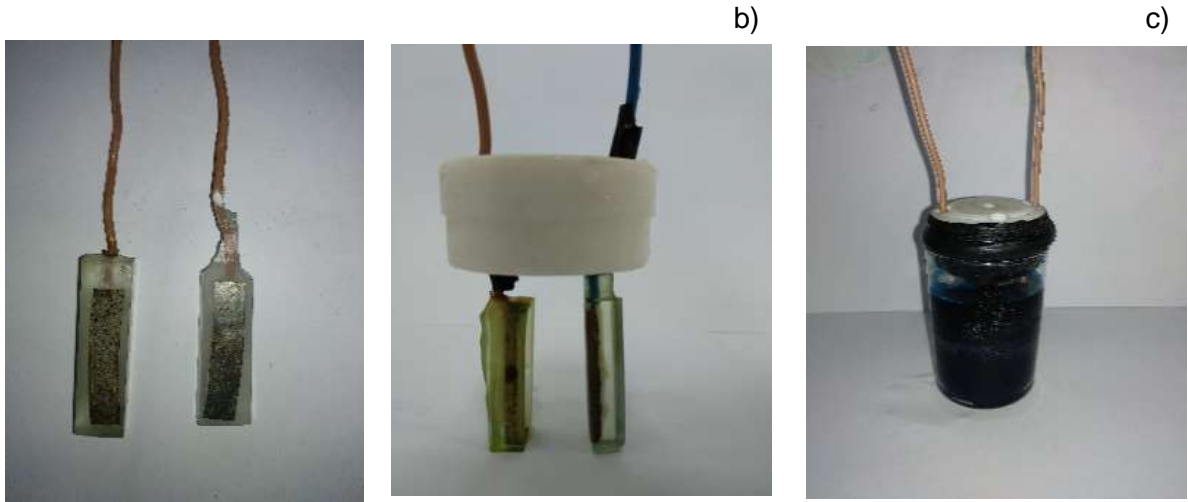


Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan soketler.





Şekil 3.2. Sulu elektrolitlerde kullanılan deney hücresi.



Şekil 3.3. İyonik sıvı deneylerinde kullanılan anot, katot ve hücrenin fotoğrafları

3.1.1. Sulu elektrolitlerinin hazırlanışı

Proje kapsamında kullanılan sulu elektrolitler hazırlanırken öncelikle analitik saflıkta (Merck, Sigma Aldrich) metal tuzları kullanıldı. Projenin amaçlarından birisinin de soketlerin kurulacak pilot ölçekte geri kazanımının uygulanması olduğu için bu kimyasallar yerine piyasada teknik kalite olarak adlandırılan kimyasallarla (Tablo 3.1) denemeler yapıldı. Denemeler sonrasında anodik ve katodik verimler incelendiğinde belirgin bir fark olmaması nedeniyle teknik kalite kimyasallar kullanılarak deneylere devam edildi. Ayrıca analitik saflıktaki metal tuzları ile ticari metal tuzlarının XRF ile kimyasal analizi yapıldı ve pek bir fark gözlenmedi.

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları

No	Kimyasal	Marka
1	(CuCl ₂).2H ₂ O (%99)	Zag Kimya
2	(SnCl ₂).2H ₂ O (%99,9)	Zag Kimya
3	(CoCl ₂).6H ₂ O (%98)	Zag Kimya
4	(CuSO ₄).5H ₂ O (%98)	Sigma Aldrich
5	(CoSO ₄).7H ₂ O (%98)	Zag Kimya
6	Choline Chloride (C ₅ H ₁₄ ClNO) (%98)	Merck
7	Malonik Asit (C ₃ H ₄ O ₄) (%99)	Sigma Aldrich
8	Üre (CH ₄ N ₂ O) (%99)	Merck
9	Na ₂ SO ₄ (%99)	Zag Kimya
10	NH ₄ Cl (%99,70)	Zag Kimya
11	H ₂ SO ₄ (%98)	Merck
12	Etanol	Teknik
13	NaOH	Merck

Ürünlerin katalog bilgileri ve XRF sonuçları kullanılarak gerekli metal tuzu miktarı hesaplandı ve saf su eklendi. Elektrolit içerisinde tuzların tam çözünmesini sağlamak için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra belirlenen miktarlarda asit eklenerek elektrolitler hazırlanmıştır. Şekil 3.4'de sırasıyla bakır, kobalt ve kalay sülfat fotoğrafları verilmiştir.



Bakır Sülfat



Kobalt Sülfat



Kalay Sülfat

Şekil 3.4. Bakır Sülfat, Kobalt Sülfat, Kalay Sülfat elektrolitlerinin fotoğrafları

3.1.2. İyonik sıvılı elektrolitlerin hazırlanışı

Ethaline iyonik sıvısının hazırlanışı: kolin klorür ((C₅H₁₄ClNO), choline chloride (ChCl)) ile etilen glikol ((C₂H₆O₂), (ethylene glycol)) 1:2 molar oranda karıştırılır ve 40 °C dereceye ısıtılarak 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonuçta şeffaf bir sıvı elde edilmiş ve bu sıvı kullanılmak üzere hava geçirmez cam şişelerde saklanmıştır (Şekil 3.5).



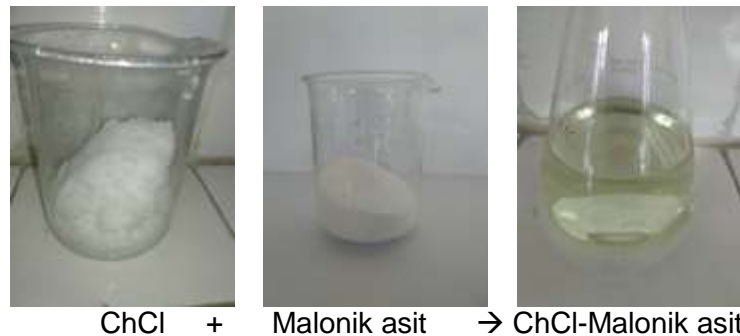
Şekil 3.5. Ethaline iyonik sıvısının hazırlanışı.

Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı; ChCl ve üre 120 °C de vakum altında 10 saatten fazla kurutulmuştur. 1:2 molar oranda karışım ötektik kompozisyona denk gelmekte (Ötektik kompozisyon: ağırlıkça %46,2 üre ve % 53,8 ChCl), bu orandaki karışım su banyosunda vakum altında 90 °C de homojen renksiz sıvı (Şekil 3.6) elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Sonra 120 °C de vakum altında 5 saatten fazla sürede iyice suyu uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.6. Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı.

Kolin klorür–Malonik asit iyonik sıvısının hazırlanışı; ChCl ve Malonik asit 1:1 molar oranda 24 saat karıştırılıp 60 °C şeffaf bir sıvı (Şekil 3.7) elde edilir.



Şekil 3.7. Kolin klorür–Malonik asit iyonik sıvısının hazırlanışı.

3.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneyler (Polarizasyon, Lineer Sweep, Cyclic Voltametri çalışmaları) yapılırken proje kapsamında alınan Gamry Interface 5000E markalı potansiyostat (Şekil 3.8.) kullanılmıştır. Elektrotların yüzeyinde reaksiyonların incelenmesi için referans elektrot kullanılmıştır. Referans Elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Karşit elektrot olarak 316L paslanmaz çelik veya platin levha kullanılmıştır. Elektroliz hücrecini çevredeki manyetik alandan korumak için hücre içerisi alüminyum folyo ile kaplanmış ve topraklanmış bir kutu içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Potansiyostat Cihazı.

Elektrokimyasal deneyler sonrasında elde edilen veriler doğrultusunda ön çalışmalar, optimizasyon çalışmaları ve uzun süreli çalışmalar proje kapsamında alınan Rigol DP832A programlanabilir güç kaynağı (Şekil 3.9) ile yapılmıştır.



Şekil 3.9. Programlanabilir güç kaynağı.

Hurda soketlerin, imal ettirilen soketlerin, deneyler sonrası elde edilen toz numunelerin ve elektrolitlerin kimyasal analizi için proje kapsamında alınan portatif Thermo Scientific Gold+ marka XRF cihazı (Şekil 3.10) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. XRF Cihazı.

Toz metal boyut analizleri Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (CÜTAM) Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı ile yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu analizleri de CÜTAM'da yapılmıştır.

3.4 Deneysel prosedür

Soketlerin elektro çözündürme ve toz metal üretim deneyleri proje çalışmalarında 4 ana aşama bulunmaktadır.

1. Elektro çözündürme-biriktirme deneme çalışmaları: ilk çalışmaları içeren bu grupta bakır, bronz ve kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürme ile çözündürülebileceği ve katot elektrot üzerinde toz metal üretilebileceği şartlar (elektrolit bileşimi, hücreye uygulanacak gerilim, akım yoğunluğu, vb.) araştırılmıştır. Proje önerisinde Elektro çözündürme-biriktirme parametreleri ve aralıkları literatüre göre yapılmıştır. Ancak literatürdeki bu çalışmalarda elektro biriktirme ile toz metal üretimi çözünmeyen anot elektrot kullanılarak metal tuzları içeren elektrolitten gerçekleştirilmiştir. Projede ise anot elektrot olan hurda soketin çözündürülerek toz metal üretimi hedeflenmiştir. Projedeki gibi çalışma literatürde olmadığından ve literatürden esinlenerek planlanan deney çalışmalarının birçoğunda ya soket çözünmeden toz metal oluştu yada soket çözündü ancak toz metal üretimi gerçekleştirilmemiştir. Bu durum özellikle kobalt ve bronz esaslı soketler ile yapılan



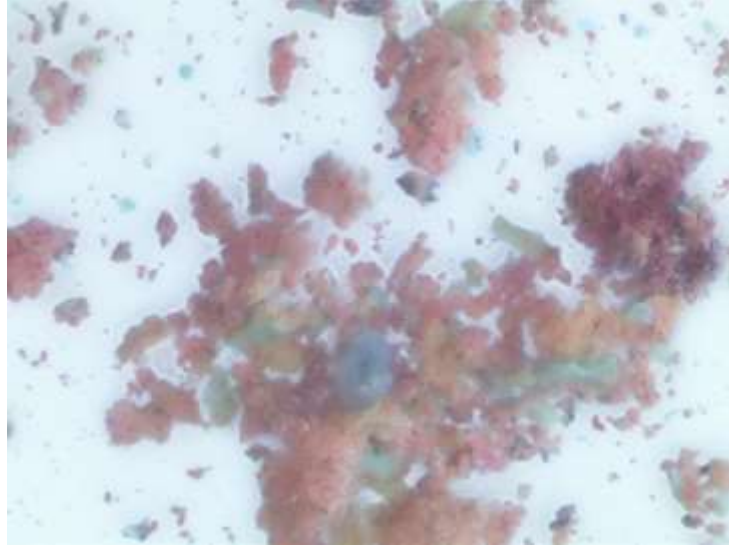
çalışmalarda gerçekleşmiştir. Bazı deneylerde ise soket çözünmüştür fakat katot elektrot üzerinde toz metal değil bir çamur tabakası oluşmuştur. Bu problemlerin çözümü için elektrolit pH'ını ayarlama veya sabit tutma, elektrolitte borik asit kullanımı, ultrasonik boynuz kullanılarak elektrolite ultrasonik dalga verilmesi, elektrolit için analitik ve ticari metal tuzlarının kullanımı gibi birçok deneme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan başarılı sonuç elde edilenlerin bir kısmı aşağıda sunulan polarizasyon çalışmaları içinde verilmiştir. Bu gruptaki deneylerde potansiyostat cihazı kullanılmamış Şekil 3.2 ve 3.3'de görülen elektroliz hücreleri direkt güç kaynağına bağlanarak deneyler yapılmıştır. Başka bir ifadeyle Bu deneylerde referans elektrot kullanılmadan ikili elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Güç kaynağı belirlenen akım yoğunluğunu elde edecek şekil belirli bir akıma sabitlenmiş ve bu sabit akımda değerinde deneyler yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak çözünmesini istediğimiz soket bağlanırken karşıt elektrot olarak 316L paslanmaz çelik kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yani soket anot ve 316L paslanmaz çelik katot elektrot olarak kullanılmıştır. Deney öncesinde ve sonrasında soket saf su ile yıkanıp temizlenip kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak soketin çözünme miktarı hesaplanmıştır. Bu veri anodik çözünme verim hesabında kullanılmıştır.

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

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

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

Deney sonunda katot elektrot filtre kağıdının üzerinde saf su ile yıkanarak elektrot üzerinde oluşan tozların bu filtre kağıdında toplanması sağlanmıştır. Ayrıca deney sonunda elektrolit bir filtre kağıdından geçirilerek karıştırmadan dolayı elektrolit içine düşen toz parçacıklarda toplanmıştır. Filtre kağıtları üzerindeki tozlar bol saf su ile durularak elektrolit çözeltisinden arındırılmış, etüvde kurutulmuş ve tartılarak elde edilen toplam toz miktarı belirlenmiştir. Bu veri anodik verim hesabındaki benzer şekilde katodik verim hesabında kullanılmıştır. İyonik sıvılı elektrolitler ile yapılan deneylerde iyonik sıvının toz metalden ve soketten temizlenmesi zor olduğundan saf su ile durulamadan sonra tozlar bir beherin içindeki etanol içerisine atılıyor ve ultrasonik banyoda 15 dk karıştırılıp sonra yeniden filtre kağıdından süzülerek etüvde kurutulmuştur. Böylece toz metal Şekil 3.11 de görülen renkli iyonik sıvı kalıntılarından temizlenmiştir.



Şekil 3.11. İyonik sıvı kalıntıları (mavi ve yeşil renkli partiküller iyonik sıvı atıkları).

2. Elektrokimyasal polarizasyon deneyleri: Bu grupta yapılan deneyler Gamry marka potansiyostat cihazı ile üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Kurulan bu düzende çalışma elektrotu olarak incelenecek soket bağlanmıştır. Karşıt elektrot olarak anotla aynı yüzey alanına sahip 316L paslanmaz çelik veya 1cm^2 yüzey alanına sahip platinyum levha kullanılmıştır. Deneylerde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Hücre dizaynı Şekil 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

3. Ön çalışmalar: Deneme deneylerinden, Polarizasyon çalışmalarından ve literatür verilerinden faydalanılarak, elektro çözündürme ve toz metal biriktirme prosesini etkileyen parametrelerin (akım yoğunluğu, elektrolit metal iyonu konsantrasyonu ve asit miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık) detaylı olarak incelendiği deney grubundan oluşmaktadır. Bu deney grubunda amaç; optimizasyon deneylerinde seçilecek sınır değerlerinin belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Bu amaç doğrultusunda toz morfolojisi, toz tane boyut dağılımı anodik ve katodik verim gibi proses için önemli sonuç faktörleri incelenmiştir.

4. Optimizasyon Çalışmaları: Toplanan bütün veriler eşliğinde bir optimizasyon deney listesi çıkartılmıştır. Bu deney listesi eşliğinde yapılan deneyler Design Expert yazılımı ile yorumlanarak. Elektro çözündürme-toz metal biriktirme prosesini tanımlayan matematiksel denklemler oluşturulmuştur. Elde edilen matematiksel modeller sayesinde prosesi etkileyen parametreler hakkında detaylı bilgi sahibi olmak mümkün olmuştur. Bunun yanı sıra bu yöntemle matematiksel hesaplar yaparak, deney yapmadan anot, katot verimi ve toz tane boyutu hakkında fikir sahibi olmak mümkün olmuştur.



3.5 Hurda Soketlerin ve Deney Soketlerinin Kimyasal Kompozisyonu ve Mikroyapı Analizi

Çeşitli firmaların imal ettiği kullanım ömrünü doldurmuş soketler içeren elmas testereler Sivas'ta soket üretimi yapan Turanoğlu Diamond Tools firmasına temin edilmiştir. Firma bu hurda soketleri sökerek bir varilde biriktirmektedir. Bu hurda soketlerden rastgele bir miktar alınarak bunların XRF ile kimyasal analizi yapılmıştır. Bu hurda soketlerin gözle bakır, bronz veya kobalt esaslı bir soket olduğunu tespit etmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle bakır içeriği yüksek olan soketler bakır esaslı soket, kalay içeriği yüksek olanları bronz esaslı soket ve kobalt içeriği yüksek olan soketleri de kobalt esaslı soket sınıfına sokarak aşağıdaki hurda soket kimyasal analiz tabloları oluşturulmuştur.

Kimyasal içeriğine göre hurda bakır soket olarak değerlendirilen soketlerin XRF ile yapılan ağırlıkça yüzde kimyasal analiz sonuçları ve bunların ortalaması Tablo 3.2'de sunulmuştur. Bu tablo incelendiğinde çok farklı kompozisyonlarda bakır esaslı soketlerin olduğu görülmektedir. Bu durum soket imalatçı firmaların kendine özgü çok farklı kompozisyonlarda bakır esaslı soketler imal ettiğini göstermektedir. Bakır esaslı soket olarak sınıflandırılan bu tabloda kalay içeriği %10 nun altında olan analizler gruplandırılmıştır. Ancak bazı firmalar bakır içerikli soket olarak %10 nun üzerinde kalay içeren soketlerde imal etmektedir. Dolayısıyla bakır ve bronz esaslı soketlerde kompozisyona göre net bir ayırım yapmak mümkün olmamaktadır.

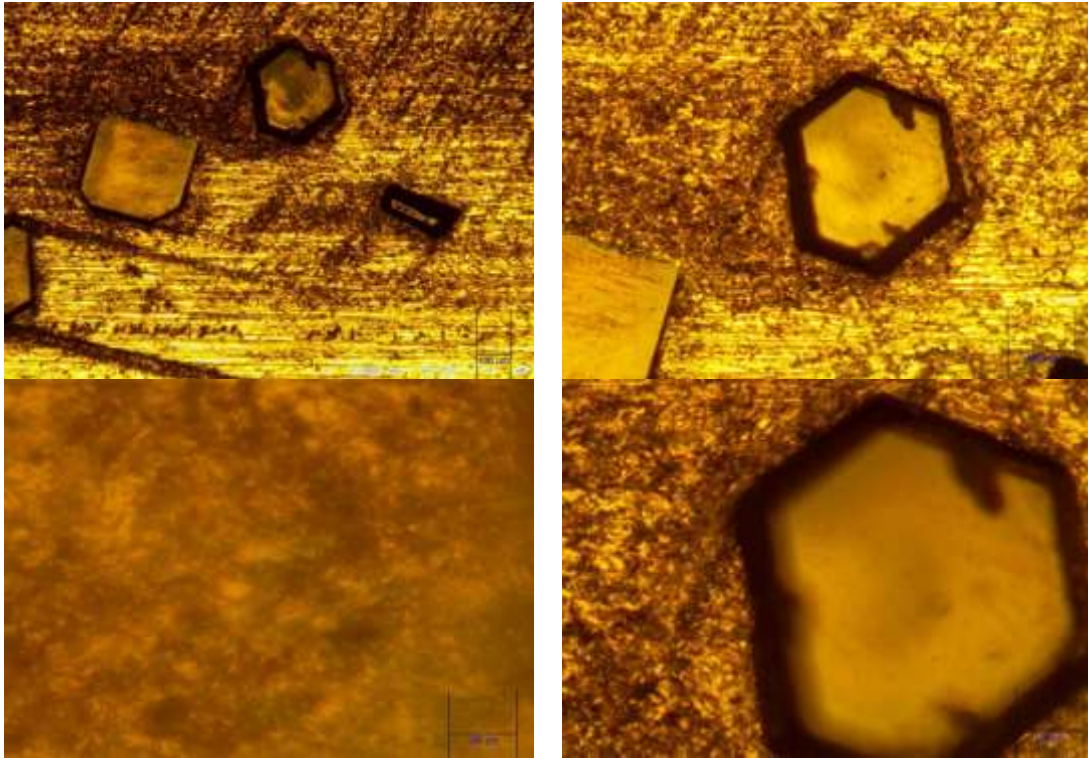
Tablo 3.2. Hurda bakır soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.

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

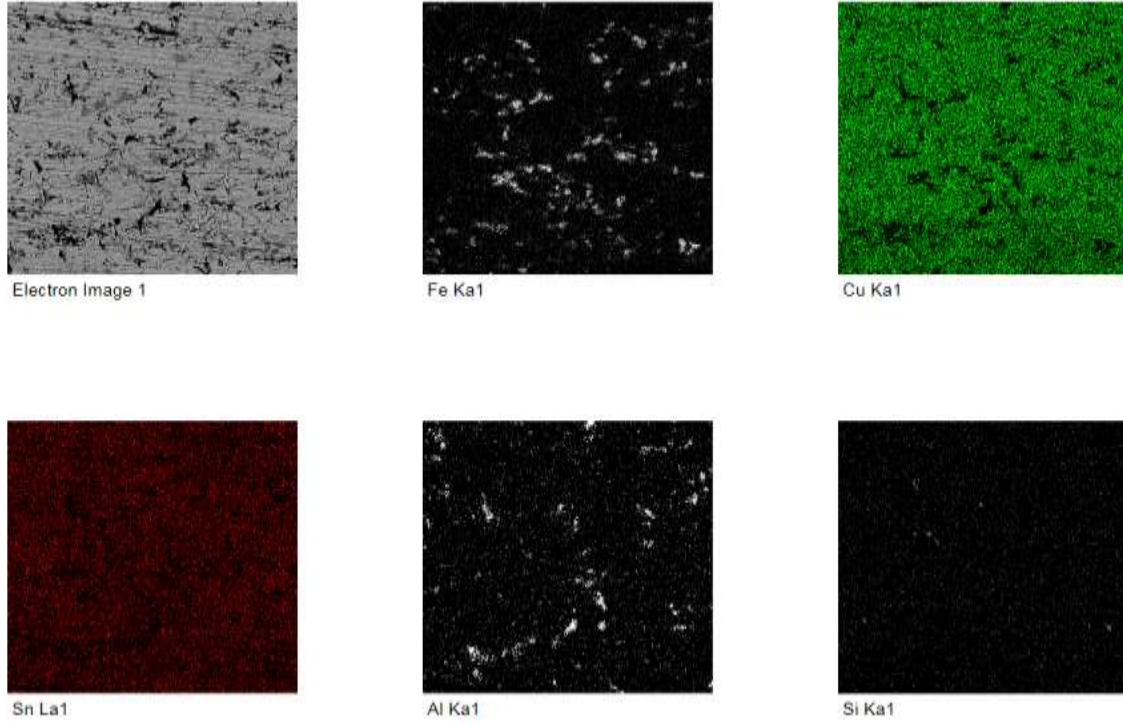
Bu nedenle Turanoğlu Diamond Tools firması ile görüşülerek bakır esaslı soket olarak en fazla kullanılan kompozisyonda bakır esaslı soketler ürettirilmiştir. Bu soketin analizi de Tablo 3.2’de Deney Soketi satırında sunulmuştur.

Tablo 3.2’de kimyasal kompozisyonu Deney Soketi (bu soketler Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiştir) olarak verilen soketin mikro yapısı optik mikroskop (Şekil 3.12) ve taramalı elektron mikroskobunda (Şekil 3.13) incelenmiştir. Optik mikroskopta bakır soket mikroyapısı ile beraber sentetik elmas partiküllerin arayüzey uyumu ve mikroyapıda nasıl dağıldığı anlaşılmıştır. Karşılaştırma amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesinde haritalama yöntemiyle hangi elementlerin bir katı çözelti oluşturduğu veya birbiri içerisinde çözünmeyen fazların belirlenmesine çalışmıştır.

Cu soket için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobundan elde edilen resim ve veriler Şekil 3.12 ve 3.13’de sunulmuştur. Örnekteki bakır ve kalay dağılımı incelendiğinde kalayın bakır içerisinde çözünerek katı çözelti oluşturduğu görülmektedir. SEM fotoğrafında görülen koyu gri bölgelerde demirin yoğunlaştığı ve herhangi bir metal ile etkileşime girmediği varsayılabilir. Siyah bölgelerde ise alüminyumun yoğun olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Çok az bulunan silisyumun ise yapının geneline homojen olarak dağıldığı varsayılabilir.



Şekil 3.12. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.

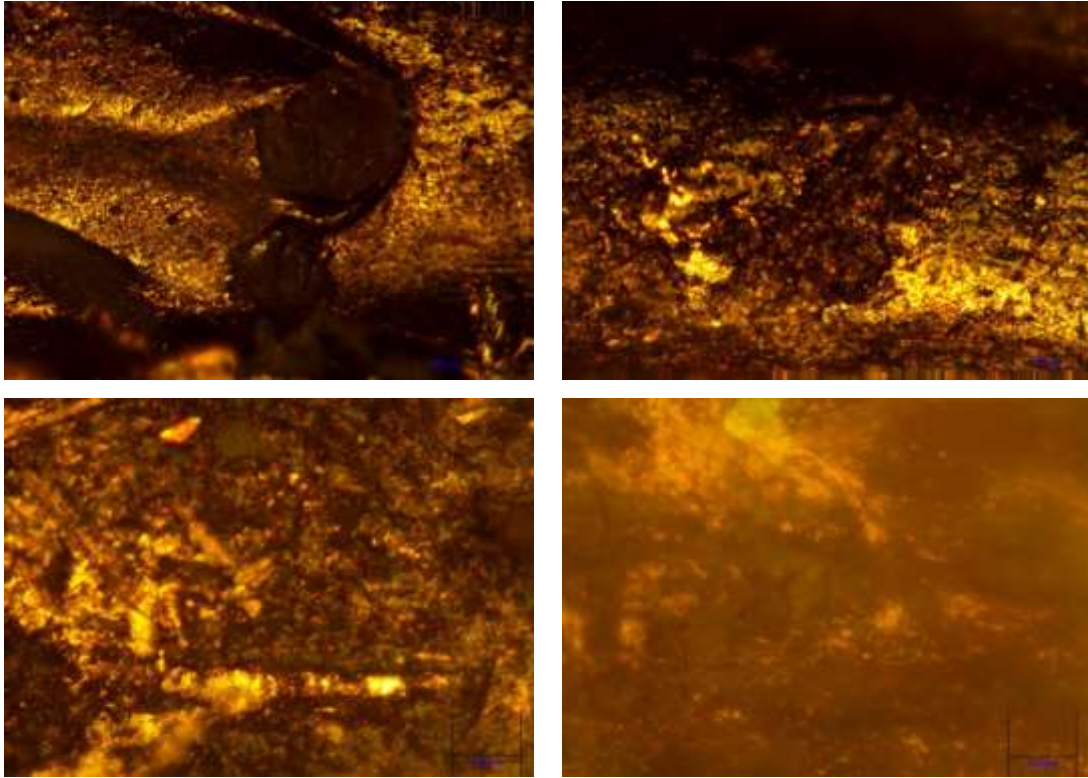


Şekil 3.13. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.

Tablo 3.3. Hurda kobalt soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.

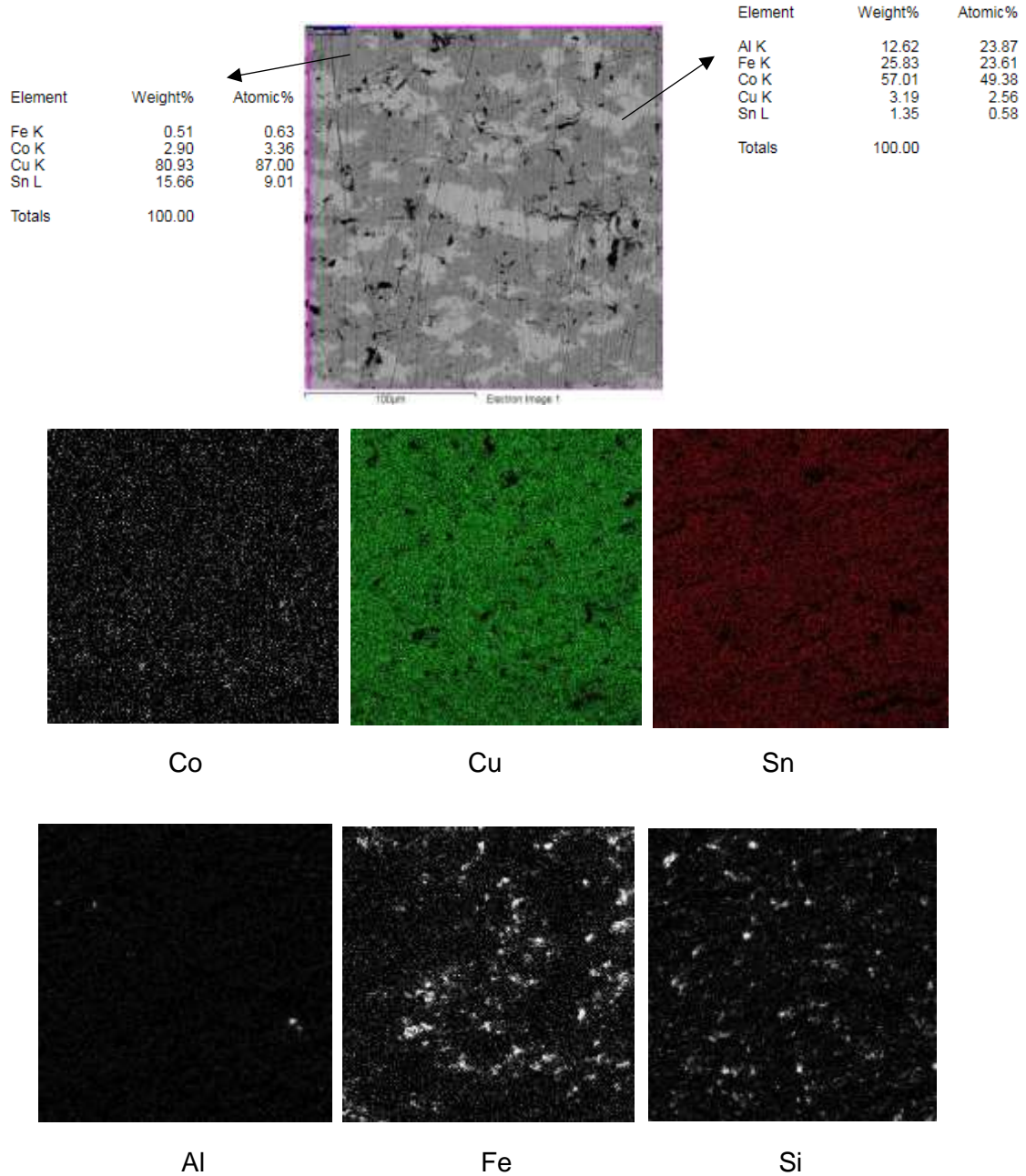
Örnek No	Cu	Sn	Co	Fe	Si	Al	Ni	Zn	Ag
1	71,68	7,67	16,87	0,42		0,00	3,12	0,11	0,00
2	81,69	8,49	7,27	0,16	1,35	0,68	0,05	0,18	0,00
3	67,35	8,40	15,40	5,12	1,13	1,18	0,67	0,15	0,00
4	71,69	7,96	13,47	0,18	1,61	0,81	3,71	0,13	0,01
5	68,67	11,78	12,13	2,80	2,16	1,64	0,12	0,14	0,00
6	73,70	7,84	12,71	0,19	1,24	0,49	3,39	0,10	0,00
7	73,80	0,21	11,69	12,71	0,76	0,55	0,05	0,03	0,00
8	64,90	0,06	16,43	18,54		0,00	0,00	0,04	0,00
9	66,06	0,60	15,95	17,07		0,00	0,15	0,06	0,00
10	22,20	0,03	13,68	56,10	4,08	0,00	0,00	0,07	0,00
11	63,80	0,03	16,20	17,47	0,85	0,87	0,00	0,48	
12	69,76	7,40	16,17	0,46	1,22	1,28	2,92	0,09	
13	63,80	0,03	16,20	17,47	0,85	0,87	0,00	0,48	0,00
14	69,76	7,40	16,17	0,46	1,22	1,28	2,92	0,09	0,00
15	20,73	0,05	34,80	33,19	5,29	0,00	4,20	0,05	0,00
Ortalama	63,31	4,53	15,68	12,16	1,81	0,64	1,42	0,15	0,00
Deney soketi	40,03	5,64	38,43	14,28	0,35	1,08	0,00	0,06	0,00

Kobalt içeriği yüksek olan hurda soketlerin XRF sonuçları Tablo 3.3'de sunulmuş ve bu soketler kobalt esaslı soketler olarak kabul edilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi kobalt esaslı olarak nitelendirilecek soketlerinde kompozisyonu firmalara göre oldukça farklılık arz etmektedir. Yine Turanoğlu Diamond Tools firması ile görüşülerek en çok tüketilen kobalt esaslı soket kimyasal kompozisyonuna yakın bir kompozisyonda kobalt esaslı soketler imal ettirilmiş ve bu soket kompozisyonunun XRF ile belirlenen ağırlıkça % kimyasal içeriği tabloda Deney soketi satırında sunulmuştur.



Şekil 3.14. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan kobalt esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.

Şekil 3.14 ve 3.15 de deneylerde kullanılan ve kompozisyonu Tablo 3.3'de verilen kobalt esaslı soketin Optik mikroskop görüntüleri ve SEM analizi görülmektedir. SEM fotoğrafında açık gri renkli fazın Co-Fe-Al katı çözültisi olduğu ve matrisinde bir bronz alaşımı olduğu noktasal EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Bu veriler soketlerin elektro çözündürme işleminin zor olacağını göstermektedir. Çünkü alaşım fazların saf metal fazlarına göre çözünmesi çok daha zordur. Haritalama yeterince uzun süre yapılmadığından Co-Fe-Al katı çözültisi veya intermetalik faz olduğu düşünülen açık gri bölgelerin net bir şekilde ortaya çıkmadığı kobalt haritasından anlaşılmaktadır.



Şekil 3.15. Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan kobalt esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.

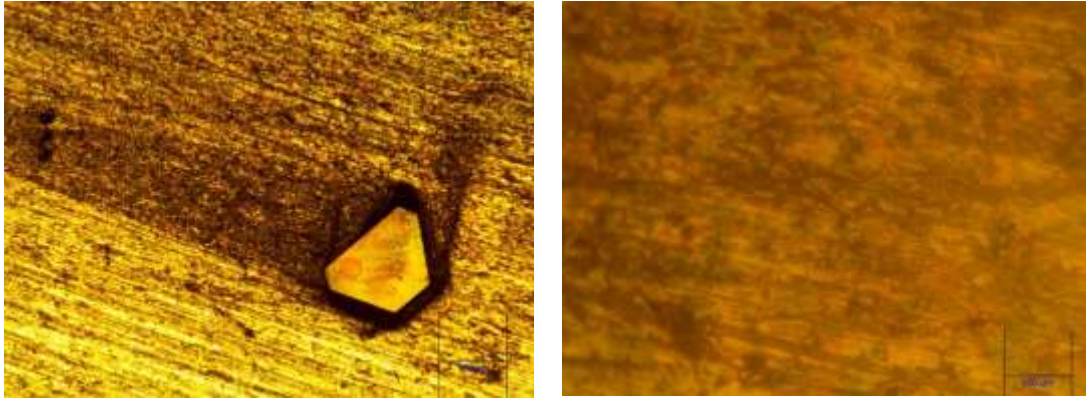
Hurda soketlerin kimyasal analizinde kalay içeriği ağırlıkça %10 nun üstünde olanlar bronz esaslı soket olarak nitelendirilmiş ve bunların XRF sonuçları Tablo 3.4 de sunulmuştur. Tablo

incelendiğinde bakır soket olduğu varsayılan soketlerden bu soketlerin daha fazla kobalt ve kalay içerdiği görülmektedir. Ayrıca piyasada yaygın olarak kullanıldığı düşünülen iki bronz esaslı soketin kimyasal analizi de Bronz soket 1 ve 2 olarak bu tabloda verilmiştir. Bu soketlerin kalay içerikleri hurdaların kompozisyonuna oldukça yakındır. Ancak bronz soket 2'nin demir içeri ortalamadan oldukça yüksektir.

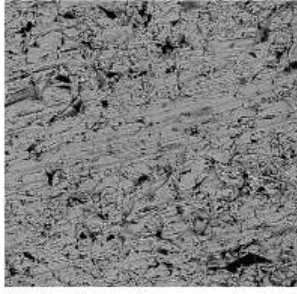
Tablo 3.4. Hurda bronz soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.

Örnek No	Cu	Sn	Co	Fe	Si	Al	Ni	Zn	Ag
1	75,87	10,83	0,19	1,49	3,58	5,64	0,04	1,02	0,69
2	75,35	10,67	0,60	10,26	1,03	0,00	1,91	0,06	0,00
3	73,06	10,78	4,97	9,31	0,72	0,93	0,00	0,09	0,00
4	75,79	12,99	4,36	0,64	3,13	2,58	0,00	0,21	0,01
5	72,96	10,30	5,77	5,11	2,52	2,94	0,00	0,10	0,01
6	77,02	12,83	4,39	0,29	3,08	1,25	0,04	0,29	0,00
7	67,95	11,88	11,84	3,92	1,97	1,46	0,18	0,15	0,00
Ortalama	74,00	11,47	4,59	4,43	2,29	2,11	0,31	0,27	0,10
Bronz Soket 1	80,01	10,97	0,38	4,99	3,10	0,24	0,00	0,12	0,00
Bronz Soket 2	77,2	10,65	0,72	9,10	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00

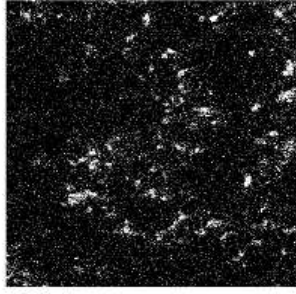
Bronz soket 1 in SEM ve optik mikroskop analizi sonuçları Şekil 3.16 ve 3.17'de sunulmuştur. Şekil 3.17 haritaları incelendiğinde bakırın kalay ile katı çözelti oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca demirinde genel olarak silisyum ile birlikte bulunduğu anlaşılmaktadır.



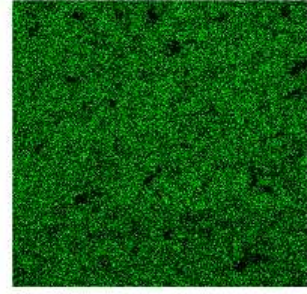
Şekil 3.16. Bronz soket 1 in optik mikroskop fotoğrafları.



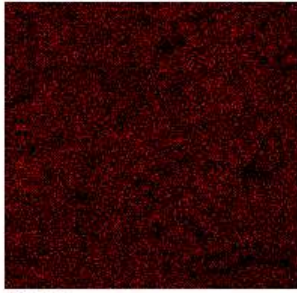
Electron Image 1



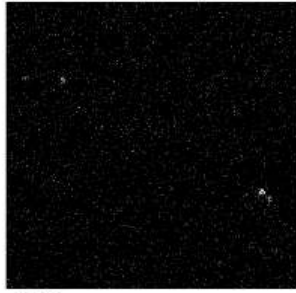
Fe Ka1



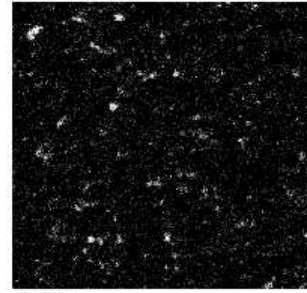
Cu Ka1



Sn La1



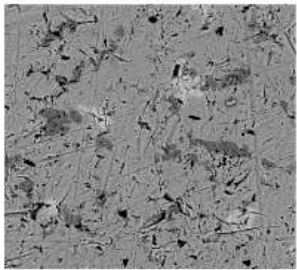
Al Ka1



Si Ka1

Şekil 3.17. Bronz soket 1 in SEM analizi sonuçları.

Bronz soket 2 in SEM analizi sonuçları Şekil 3.18'de sunulmuştur. Haritalar incelendiğinde yine genel olarak bakırın kalay ile katı çözeltili oluşturduğu görülmektedir. Ancak bazı bölgelerde kalayın yoğunlaştığı görülmektedir. Demirin ise koyu gri bölgelerde yoğunlaştığı ve içerisinde bakır ve kalayın çözünmediği görülmektedir. Bu durum demirin elektro çözüldürmede daha kolay çözüneceğini göstermektedir.



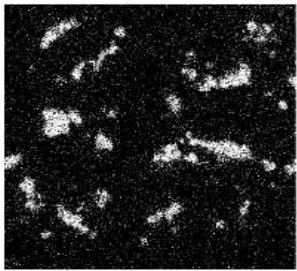
Electron Image 1



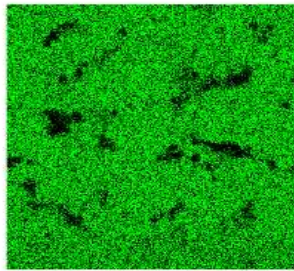
O Ka1



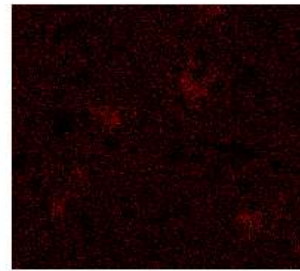
S Ka1



Fe Ka1



Cu Ka1



Sn La1

Şekil 3.18. Bronz soket 2 nin SEM analizi sonuçları.

Hiçbir kategoriye girmeyen bazı hurda soketlerin analizleri de Tablo 3.5’de sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde çok farklı kompozisyonlarda soketlerin olduğu görülmektedir. Dolayısıyla piyasadaki soketleri temsil eden bir ortalama kompozisyona sahip bakır, bronz ve kobalt esaslı soketleri belirlemek çok zordur.

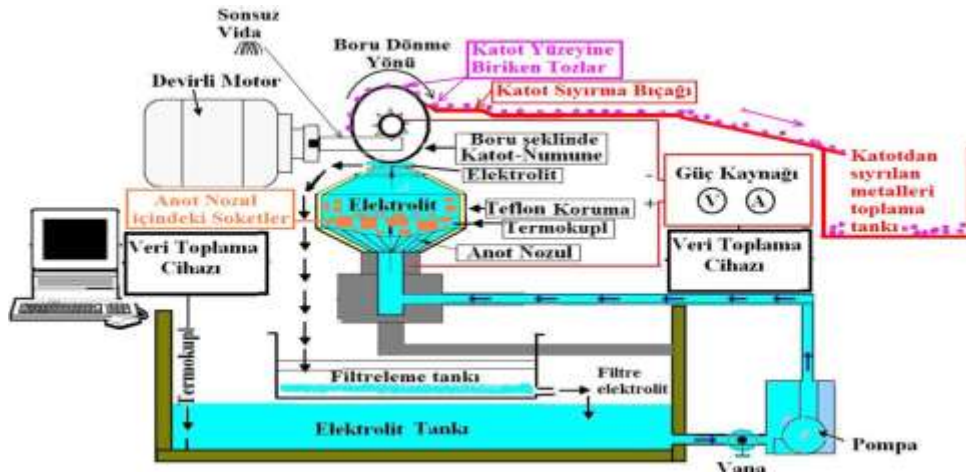
Tablo 3.5. Hurda soketlerin XRF analizleri

Örnek No	Cu	Sn	Co	Fe	Si	Al	Ni	Zn	Ag
1	58,68	6,05	0,21	24,72	6,59	2,55	0,52	0,16	0,00
2	63,29	4,52	9,52	11,67	6,68	3,91	0,00	0,08	0,00
3	26,44	3,29	0,29	43,89	7,53	3,41	10,63	1,60	0,00
4	40,42	3,08	0,20	1,25	3,38	1,53	10,03	13,08	21,37
5	37,17	1,42	9,76	47,85	1,72	1,53	0,03	0,06	0,00
6	34,82	3,55	4,63	6,33	33,72	15,66	0,81	0,07	0,00
7	55,22	5,57	9,26	11,96	4,91	0,00	0,00	0,09	0,01
8	43,84	7,26	6,05	8,73	2,95	6,06	0,41	7,31	2,30
9	41,90	2,61	8,49	38,72	5,36	1,63	0,00	0,18	0,00
10	58,48	8,74	14,03	15,00	1,43	1,48	0,36	0,09	0,00
11	35,27	0,29	0,37	12,62	4,19	0,00	0,00	19,52	11,66
Ortalama	45,05	4,22	5,71	20,25	7,13	3,43	2,07	3,84	3,21

3.4 Elektrolitik Çözündürme-Biriktirme Prosesi Prototipi

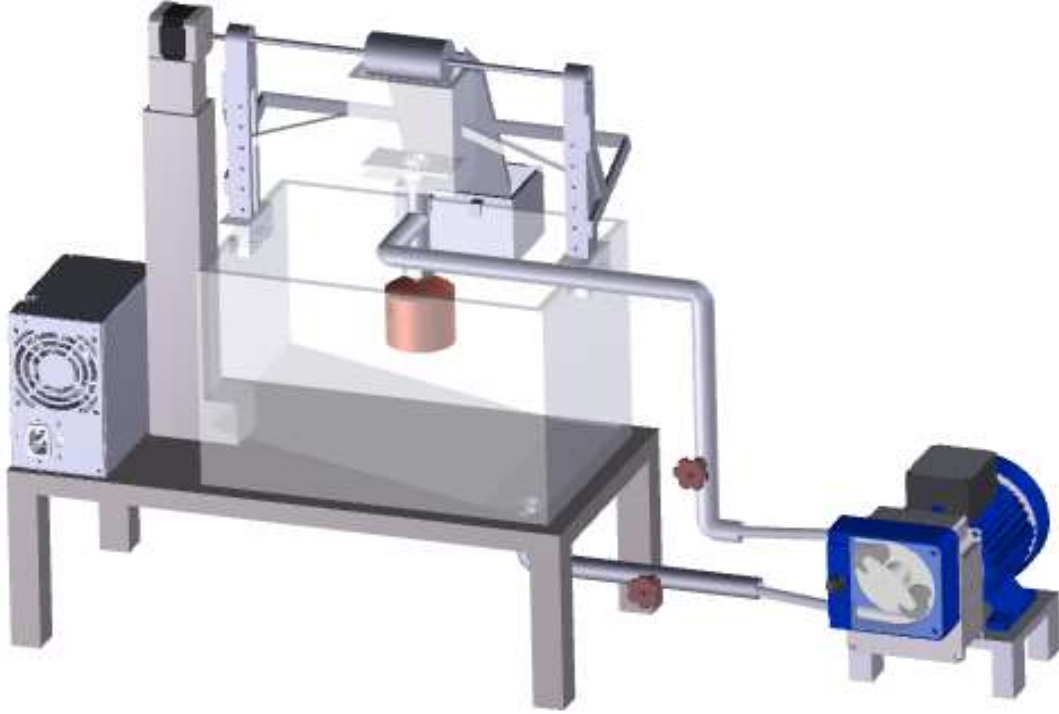
Soketlerden toz metal ve elmas kazanımı ile ilgili olarak, klasik iki veya üç elektrotlu sistemler yerine, otomasyona ve endüstriyel olarak kullanıma yönelik yeni özgün bir prototip tasarımı hedeflenmiştir.

Bu tasarımda hurda soketlerden metal ve elmas kazanımının sürekli bir sistemde olması düşünülmüş ve bu amaca yönelik bir prototip öngörülmüştür. Bu tasarıma ait taslak çizim Şekil 3.19 deki gibi tasarlanmıştır.

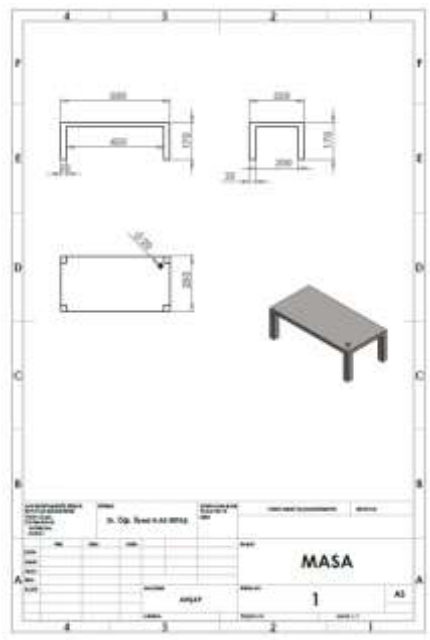


Şekil 3.19. Elektrolitik çözündürme-biriktirme ile elmas geri kazanım ve toz metal üretimi için tasarlanan Proses Prototipi.

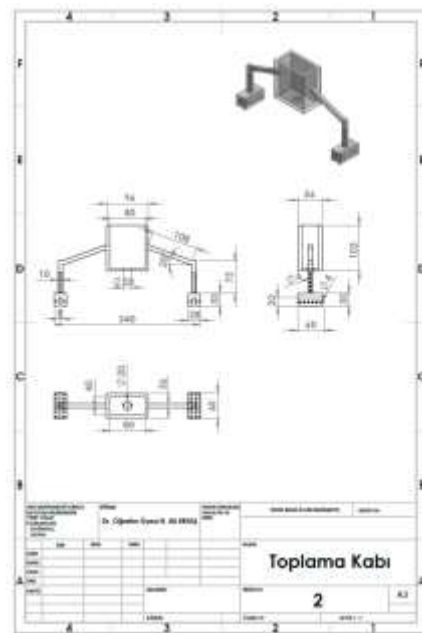
Protatip imalatında ana şemaya sadık kalınarak SolidWorks Explorer CAD programında parça resimleri çizilmiş ve montaj resmi elde edilmiştir. CAD programında hareketli parçaların simülasyonlarında ve parçaların birleştirilmesinde ortaya çıkabilecek olumsuzluklar giderilerek prototip parçalarının imatları yapılmıştır. Ana montaj resmi Şekil 3.20 de, parça resimleri ise Şekil 3.20 a- f de verilmiştir.



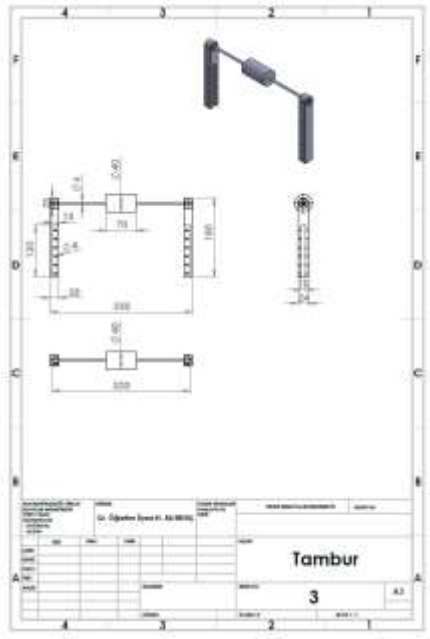
Şekil 3.20. Ana montaj Resmi



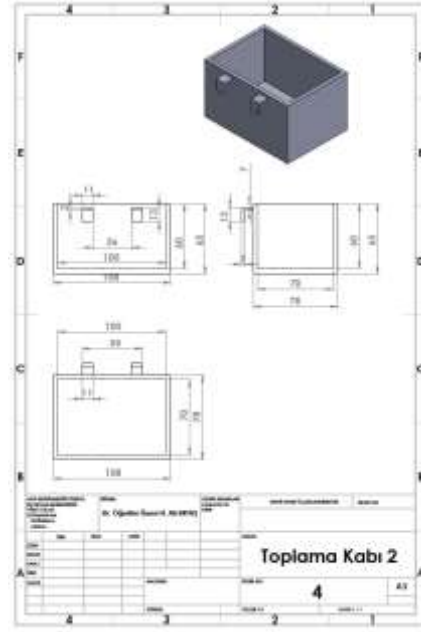
Şekil 3.20 a



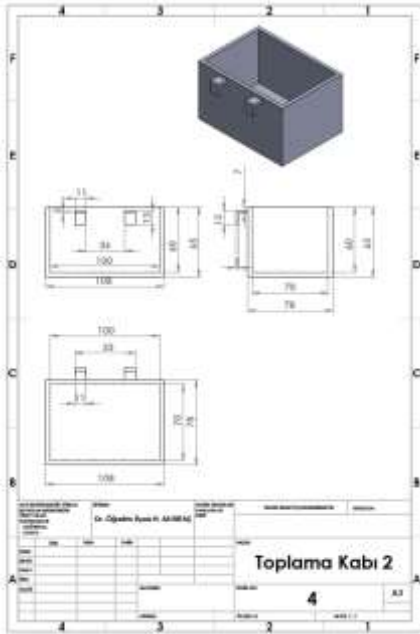
Şekil 3.20 b



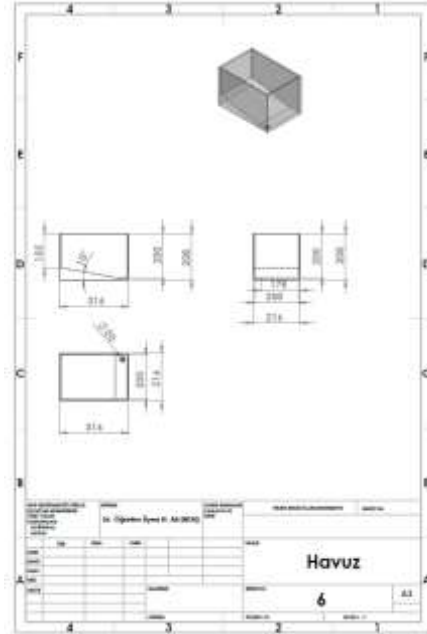
Şekil 3.20 c



Şekil 3.20 d

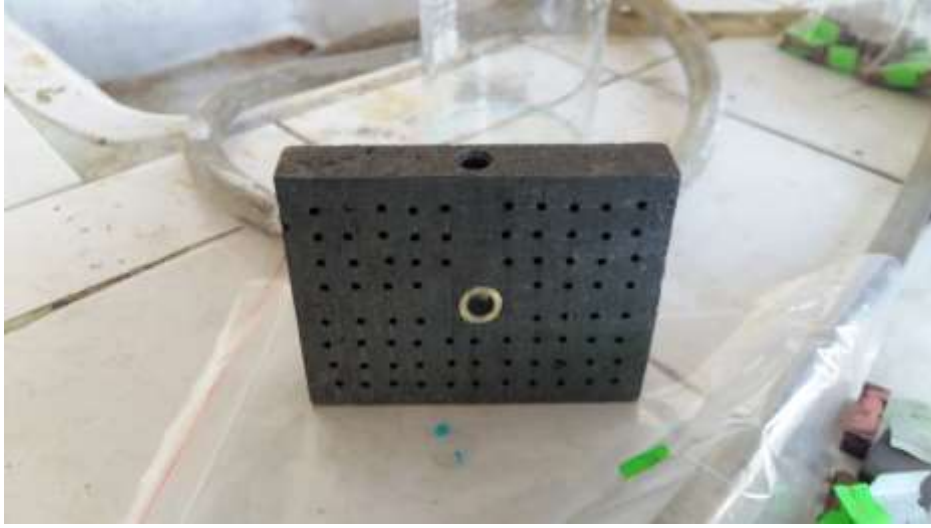


Şekil 3.20 e



Şekil 3.20 f

Prototip sistemde, önceki çalışmalarda bileşimi, pH'ı ve sıcaklığı optimize edilen su veya iyonik esaslı elektrolit galvano tekniğe uygun polipropilen (veya PVC) bir tanka konulmaktadır. Bu tankın alt kısmına yerleştirilmiş bir pompa elektroliti grafitten imal edilmiş ve içinde 80 adet deliğin olduğu ve şekilde Anot nozul olarak tanımlanan nozulun içine pompalamaktadır.



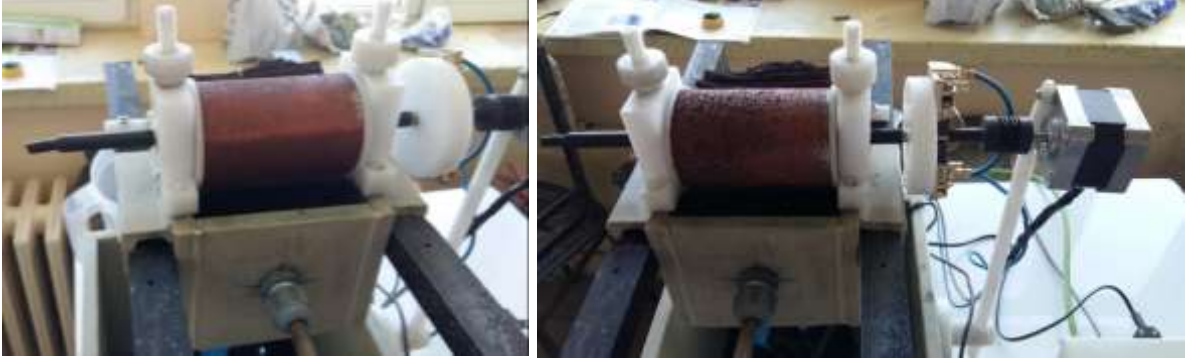
Şekil 3.21. Anot nozul

Anot nozulun alt kısmından giren elektrolit sakin bir şekilde, nozul içindeki 80 adet delikten yukarı doğru çıkmaktadır. Nozul suya ve asite dayanıklı polimer ile kaplı olup sadece delikler kaplamasızdır. Nozulun dış kısmı sert teflondan yapılmış bir koruma kapağı ile kapatılmıştır. Nozul içine giren elektrolit, deliklerden geçerek, teflon kapağın içinden yukarı çıkmakta ve en üst kısımdaki delikten çıkıp tekrar aşağı dökülmektedir.

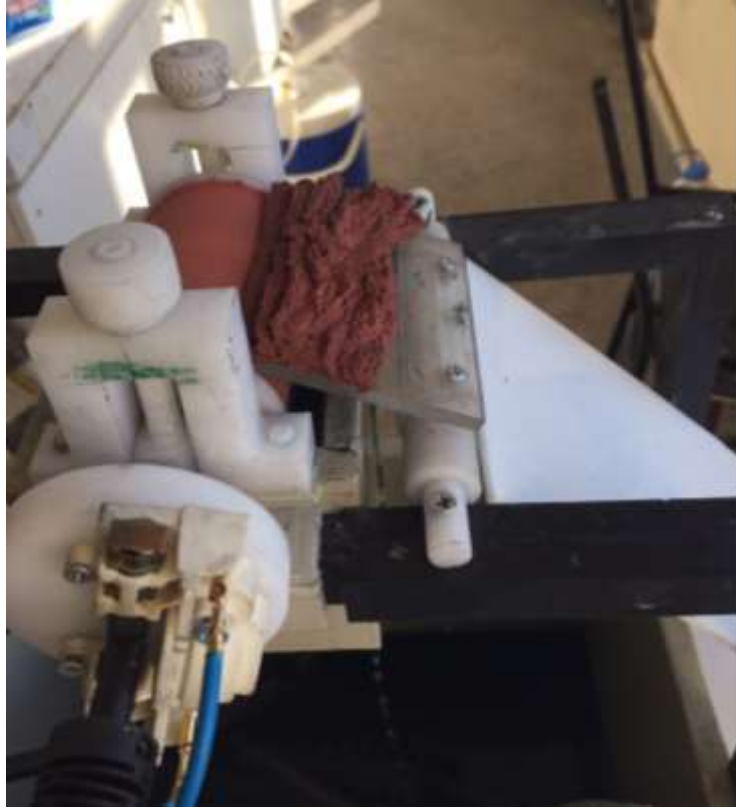


Şekil 3.22. Prototip fotoğrafı.

Bu nozul dıştan yine izoleli bir vida ile DC güç kaynağının negatif kutbuna bağlanmıştır. Deliklerin en alt kısmında mikron seviyesinde elekler bulunmaktadır. Bu elekler elektrolitin nozula girişinde bulunmakta olup, soketlerden sökülecek olan elmasların toplanması amacı ile konulmuştur. Elektro kazanım için kullanılacak olan hurda soketler nozul içindeki deliklerin üst kısımlarına doldurulmaktadır. Tüm soketler nozulun içinde kalmaktadır. Grafitten yapılan delikli nozulların üzerine konan soketler, anodik olarak davranarak ve çözünmektedir.



Şekil 3.23'de prototip sisteminde bakır esaslı hurda soketlerden üretilen bakır tozu görülmektedir. Aynı sistemde kobalt ve baronz esaslı soketlerle de benzer çalışmalar yapılmıştır.

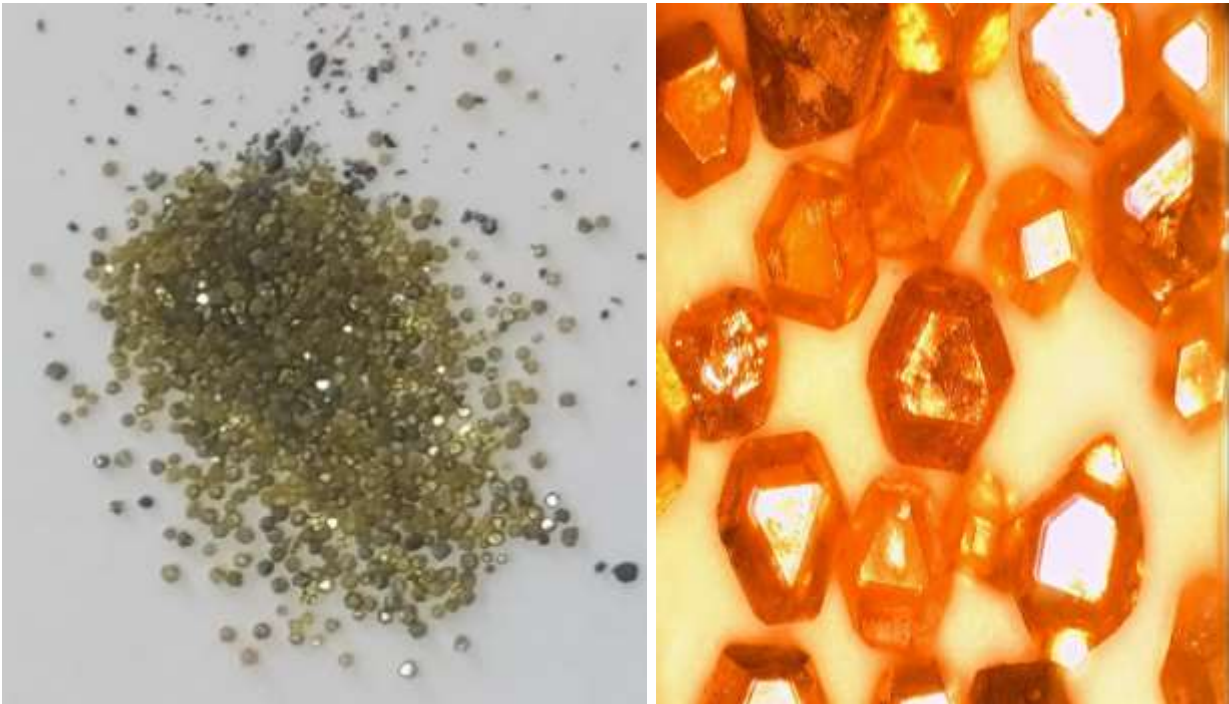


Şekil 3.23. Prototip çalışmalarına ilişkin fotoğraflar.

Şekil 3.24'de protop sisteminin elektroliz hücresinde biriken elmasların makro ve optik mikroskop fotoğrafları sunulmuştur. Elmaslar elektroliz hücresinin tabanında toplanarak oluşmuş metal hidroksit ve metal tozları ile birlikte bulunmaktadır. Bu topraklar elle bastırıldığında kolaylıkla dağılarak toz formuna dönüşmektedir. Bu elmas toz karışımı elendiğinde bu tozlardan arındırılmış elmaslar kolaylıkla elde edilebilmektedir (Şekil 3.25). Böylece bakır, kobalt ve bronz essalı hurda soketlerden kolaylıkla elmaslar geri kazanılmaktadır. Projede anot elektrot (soket) çözündüğü sürece elmas geri kazanımı kendiliğinden gerçekleştiğinden, anot elektrot çözünme miktarı ve anodik verim elmas geri kazanım ve verimini de temsil etmektedir. Bu nedenle projenin diğer bölümlerinde ayrıca elmas geri kazanım veriminden ayrıca bahsedilmemiştir.



Şekil 3.24. Prototip sisteminde geri kazanılan elmasların makro ve optik mikroskop fotoğrafları.





Şekil 3.25. Prototip sisteminde geri kazanılan temizlenmiş elmasların makro ve optik mikroskop fotoğraları.

4. BAKIR ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI

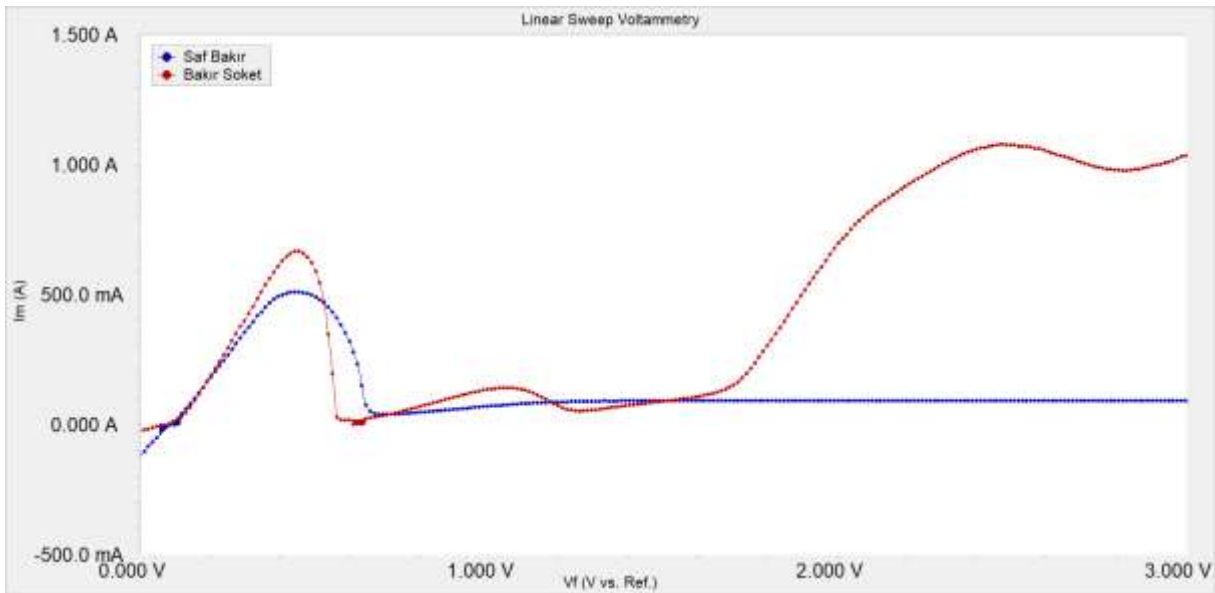
4.1 Bakır Esaslı Soketlerin Sulu Elektrolit Polarizasyon Çalışmaları

Ara yüzeyden geçen akım nedeniyle elektrotun elektriksel durumunda (elektrik potansiyeli, elektriksel çift tabakanın yoğunluğu) ortaya çıkan değişikliklere polarizasyon denir. Polarizasyon nedeniyle elektrot potansiyeli değişir ve denge potansiyelinden farklı bir değer alır. Polarizasyon çalışmalarında çalışma elektrotu olarak kutuplanan soketlerin anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ile uygulanan potansiyel, akım koşullarında soketlerin çözünme davranışları incelenmiştir. Bunun yanı sıra katodik polarizasyon eğrileri ile toz üretime yönelik çalışmalarda yapılmıştır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerine ek olarak hücrenin polarizasyon eğrileri ile de çalışmalar yapılmıştır. Referans elektrot kullanılmadan yapılan ve hücrenin potansiyelini gösteren bu çalışmaların endüstriyel prosesler için daha uygun olduğu düşünülmektedir. Çünkü referans elektrot ile yapılan çalışmalar anodun veya katodun üstünde gerçekleşen reaksiyonları incelemek için kullanılmaktadır. İşletme parametreleri araştırılırken hücre potansiyeli ile elde edilen sonuçlar endüstride kurulacak proseslere daha uygun sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

4.1.1 Cu Matrisli Soketlerin Sulu Elektrolitlerde Anodik Polarizasyon Eğrileri

Şekil 4.1' de bakır soketin ve saf bakırın anodik polarizasyon eğrisi görülmektedir. Polarizasyon eğrisinde reaksiyonların hangi elementlere ait olduğunun anlaşılabilmesi için saf bakır tozu, toz metalürjisi prensiplerindeki işlemlere benzer bir şekilde presleme işlemi yapılarak numuneler üretilmiştir. Bakır içeren soketin XRF analizleri Tablo 3.3'de (Deney Soketi) verilmiştir. Bu numuneler ile yüksek miktarda bakır içeren soket ile lineer sweep voltametri yöntemi kullanılarak analizler yapılmıştır. Şekil 4.1'de görüleceği üzere ilk önce bakırın çözünme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Saf bakır numune ile bakır soketin yaklaşık olarak aynı yerde reaksiyon verdiği görülmüş, saf bakırdaki pik noktasının daha yumuşak bir geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Başka bir ifade ile bakır esaslı soketin çözünmeye başlaması için minimum 130 mV gerilim uygulanması gerekmektedir. Bu potansiyel değerinin sonrası I-V diyagramı incelenecek olursa saf bakır numunede net veya yumuşak geçişli bir pik veya çukura rastlanmamıştır. Bu durum, potansiyeldeki artışın artık metal yüzeyinde veya arayüzeyinde oluşan direnci aşmadığı anlamına gelmektedir. Bu bir pasif film olabildiği gibi ara yüzeyde meydana gelen bakır sülfat esaslı kristalin de yüzeyde adsorpsiyonu veya çökmesi şeklinde de olabilmektedir. 1000 mV seviyesinde akımdaki artış Sn elementinin

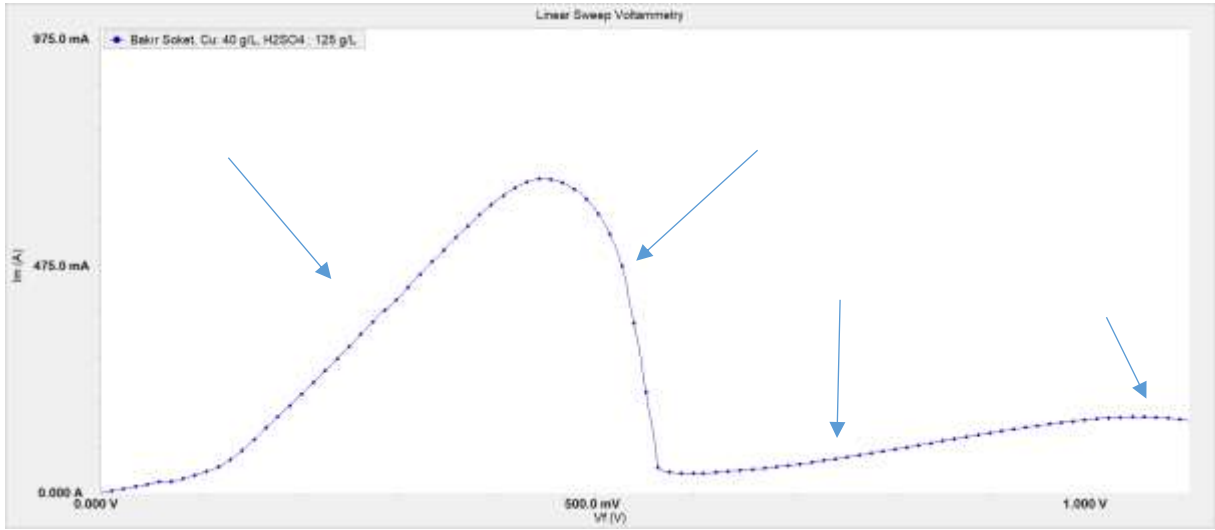
çözünme sürecinde daha aktif hale geldiği şeklindedir. L.Robbiola ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Cu-10Sn alaşımının farklı potansiyel değerlerinde çözünme süreçleri incelenmiş ve 1000mV seviyesindeki pikin kalay baskın bir çözünme olduğunu ve beraberinde bakırında çözündüğünü elementel analiz ile tespit etmişlerdir Robbiola vd.(2008). Öte yandan bakır sokette görülen pikler ise bize daha farklı reaksiyonları söylemektedir. Bunun yanı sıra 1,761V değerinde bir başka reaksiyon daha gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon ise bakır soket içerisinde bulunan demirin yükseltgenme reaksiyonu ile beraber oksijenin de yoğun bir şekilde olduğu ve kütle transfer desteği ile çözünmenin tekrar şiddetli hale geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Bakır soket ve saf bakırın anodik polarizasyon eğrisi (10 mV/s, 40g/L Cu⁺², 125g/L H₂SO₄, 25°C).

Şekil 4.2'de soketin anodik polarizasyonu verilmiştir. Soketin anodik çözündürme çalışmalarında uygulanacak potansiyel temel çözünme reaksiyonları için eşik başlangıç seviye ve verimlilik kriterine göre düşünülmüş ve 0-1 V_{SCE} olarak seçilmiştir. Çözelti içeriği 40g/L Cu⁺², 125g/L H₂SO₄ seçilmiştir. Çözeltideki bakır, soketten çözülecek olan bakırın çözelti karşılığı olup reaksiyon bir bayrak yarışı şeklinde ilerleyecek ve sürekli bakır kazanımı sağlanacaktır. Bakır çözeltiler kullanarak yapılan biriktirme ve kaplama işlemlerinde taşıyıcı asit olarak sülfirik asit seçilmektedir, bu nedenle sülfirik asit deneylerde tercih edilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere polarizasyon eğrisi 4 temel karakteristik bölgeye ayrılmıştır. Birinci bölge (132 mV-440 mV) akım lineer olarak akım değerinin pik yaptığı akım (*i_p*) değerine kadar artmaktadır. Bu lineer bölgede soket içerisinde ki bakırın aktif olarak çözündüğünü göstermektedir ve uygulanan gerilimin karşılık bulduğu bölgeyi temsil etmektedir. Yani potansiyel ile beraber akımda lineer artmakta ve bir orantı (ohm kanunu, V=IR) sağlanmaktadır. Yani elektrolit içinde veya çözünen soket-elektrolit arayüzeyinde bir

polarizasyon başlamamıştır. İkinci bölgede ise akımda keskin bir düşüş ile akımın en düşük olduğu minimum akım değerine (i_{min}) ulaşılmıştır (440mV- 564mV) burası Flade potansiyeli gibi davranmış ve arayüzey reaksiyonları voltaj-akım arası orantıyı bozmuştur. i_p değerine gelindiğinde akım çok yüksek olduğundan anottan çözünen bakır miktarı aşırı fazla olur bu bakır iyonları da sınır tabakasından ana elektrolite yeterli bir hızda taşınmadığından anot yüzeyinde bakır derişimi aşırı miktarda artmaktadır. Bu nedenle aşırı Cu^{+2} doymun arayüzey sınır tabakası çözeltisinde $CuSO_4$ kristalleri anot yüzeyinde çökeler (toplanır). Çökelen $CuSO_4$ kristalleri adeta bariyer gibi davranarak akımın bir anda düşmesine neden olur. 3. Bölgede ise akımın voltajla birlikte arttığı görülmektedir (564mV-1021mV). Bu bölgede ise kristalleşen bakır sülfatların çözünmesinin başladığı nokta olarak yorumlanmaktadır. 4. Bölge ise ($E > 1021mV$) yüzeyde meydana gelen ince filmlerin ve adhere olmuş kristallerin çözünmesi ile pasif çözünme olarak tanımlanan bölge şeklinde tanımlanmaktadır.

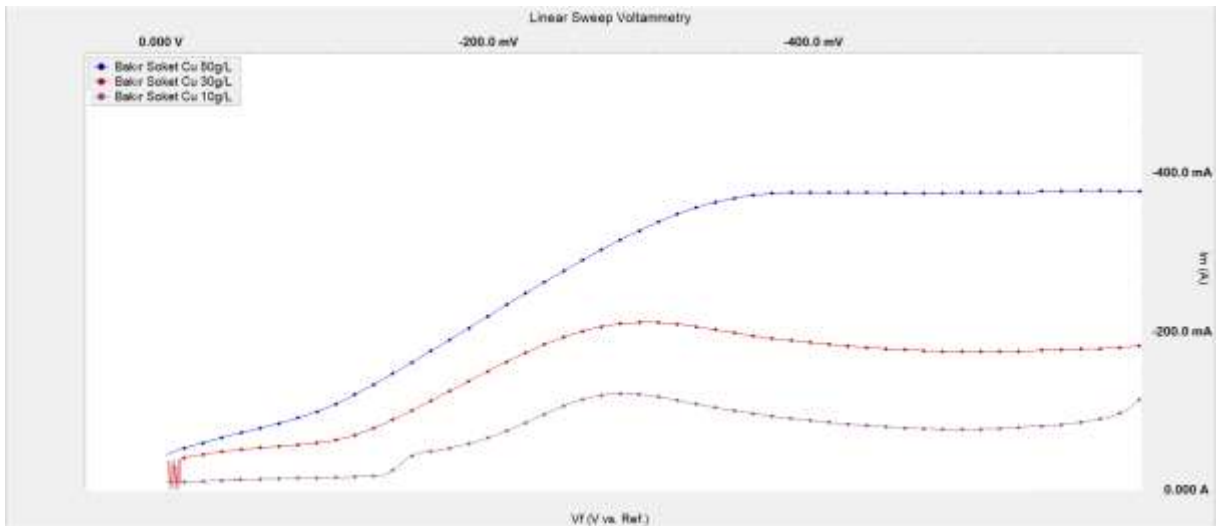


Şekil 4.2. Bakır socketin anodik polarizasyon eğrisi (10mV/s, 40g/L Cu, 125g/L H_2SO_4 , 25°C)

4.1.2 Katodik polarizasyon eğrileri

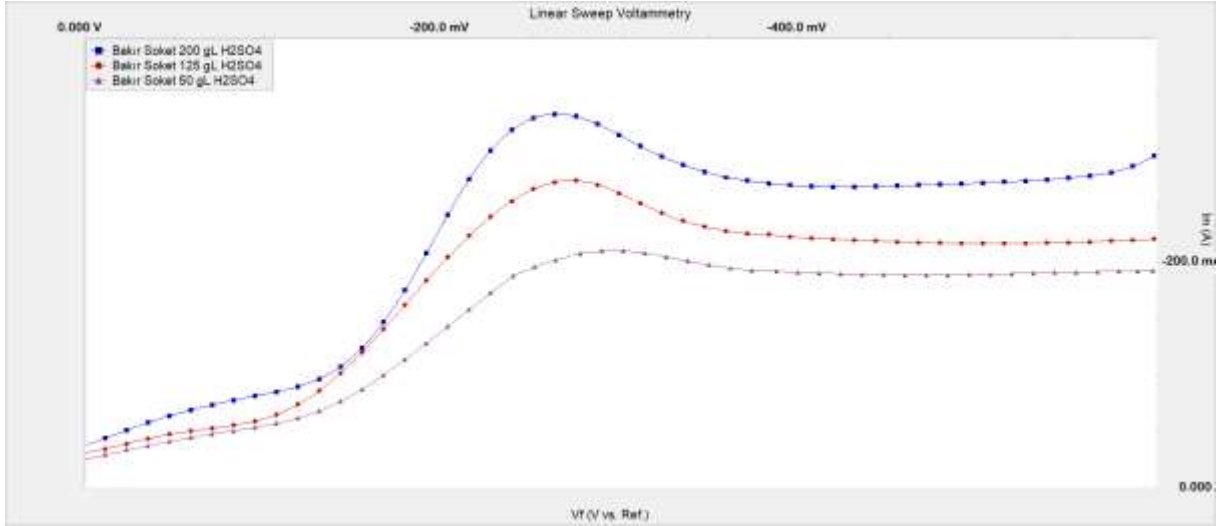
Şekil 4.3'de bakır esaslı socketin farklı bakır derişimlerinde hazırlanan elektrolitlerde katodik polarizasyon eğrileri gösterilmiştir. Elektrolit derişimleri sırasıyla 10, 30 ve 50 g/L Cu^{+2} ve 125g/L H_2SO_4 olarak seçilmiştir. Elektrolit içerisindeki bakır derişiminin artmasıyla limit akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, aksine, indirgenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen fazla voltajı değeriyle bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. Katot potansiyelinin artmasına paralel olarak belirli bir polarizasyon değeriinden itibaren, akım yoğunluğu ani bir artış gösterir. Bunun nedeni elektrolit içindeki indirgenecek metalden (Cu^{+2}) daha

elektronegatif iyonların (örneğin H^+ , Fe^{+2} , Sn^{+3} vb.) katotta indirgenmeye başlamasıdır. Diğer bir ifadeyle katot yüzeyindeki metal (Cu^{+2}) konsantrasyonu tükendiğinde katot yüzeyi ile elektrolit arasında konsantrasyon farkı maksimum değerine ulaşır. Elektrolitten katot yüzeyine metal iyon difüzyon hızı artmıştır. Buna rağmen akım yoğunluğu artırılmasına rağmen difüzyon işlemi Faraday kanununun gerektirdiği kadar metal iyonunu katot yüzeyine ulaştıramayacaktır ve limit akım yoğunluğunda hidrojen vb. iyonlar katotta indirgenecektir. Bu ise sisteme verilen enerjinin bir kısmının hidrojenin indirgenmesine kullanılacağı anlamına gelmektedir. Limit akım yoğunluğunun artırılması ile hidrojenin indirgenmesinin harcanan enerjinin önüne geçilebilir. Şekil 4.3' de görüldüğü gibi elektrolitteki Cu^{+2} derişiminin artırılması ile limit akım yoğunluğu artırılabilir. Böylece daha yüksek katodik verimlerde toz üretimi sağlanabilir. Başka bir ifadeyle limit akımın yoğunluğunu arttırmak için yukarıda da bahsedildiği üzere katot yüzeyinde bulunan bakır konsantrasyonu artırılarak bakırca fakir tabakanın oluşması önlenabilir. Elektrolit Cu^{+2} derişimini arttırmak bunlardan bir tanesidir (sıcaklık artırılabilir, daha hızlı karıştırma sağlanabilir). 50 g/L bakır derişimi ile yapılan polarizasyon eğrisinde limit akım yoğunluğu daha yüksek olduğu (400 mA) görülmektedir. Dolayısıyla, yüksek bakır derişimi içeren elektrolitlerle çalışıldığında daha yüksek katodik verimler ile toz metal üretimi mümkün olacaktır. Hidrojen redüklenmesi için daha yüksek akım değerlerinin gerektiği görülmektedir. Katot yüzeyinde indirgenen bakır iyonlarının yerine yeni iyonlar gelecek ve limit akım yoğunluğu arttırılacaktır bu ise katodik verimi arttıracığı için endüstriyel proseslerde aranan bir özelliktir. Ancak elektrolitteki Cu^{+2} konsantrasyonu arttıkça katot elektrot üzerinde Cu tozu oluşumundan ziyade masiv yapıda bakır kaplama eğilimi artar, yani katodik verimi arttırmak için limit akım yoğunluğunu artırıcı elektroliz şartları toz metal oluşumunu engelleyebilir. Bu nedenle ileriki bölümlerde katot verimini ve toz oluşumunu maksimum yapan optimum parametrelerin çalışması sunulacaktır.



Şekil 4.3. Elektrolit bakır derişimi değişiminin bakır soketin katodik polarizasyona etkisi(125g/L H₂SO₄ derişimi, Scan Rate 10mv/S)

Çözeltideki asit derişiminin artması (Şekil 4.4), yük konveksiyonu için ilave iyon anlamına gelmekte olup, faraday bölgesini akım yoğunluğu anlamında yukarı taşımaktadır, bu sayede limit akım yoğunluğu da artış göstermekte olup, ticari olarak kaplanacak metal miktarının daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.

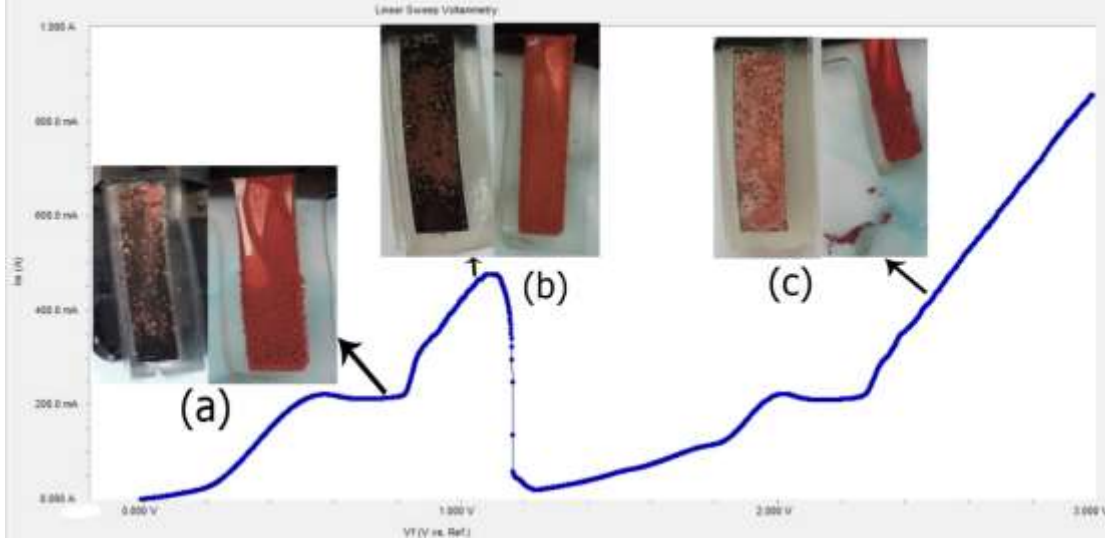


Şekil 4.4. Elektrolit asit derişiminin katodik polarizasyona etkisi (Scan rate: 10mV/s, Cu⁺² derişimi: 40g/L, 25 °C).

4.1.3. Hücre polarizasyon eğrileri

Elektrolit içeriği 40g/L Cu⁺², 125g/L H₂SO₄ seçilerek hücre potansiyelini gösteren grafik Şekil 4.5'de verilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda kaplama, elektro arıtma ve elektro kazanım işlemleri ayarlanabilir güç kaynakları kullanılır. Bu uygulamalarda kullanılan güç kaynakları klasik ikili elektrot düzeneği ile çalışır. Bu nedenle klasik ikili elektrot düzeneği kullanılarak çizilen polarizasyon eğrileri hangi potansiyel ve akımda nasıl toz elde edilebileceği hakkında fikir verebilir. Şekil 4.5 de seçilen üç farklı akım değerinde üç adet deney yapılmış ve deneylerin sonunda anot ve katot yüzeylerinin fotoğrafları çekilerek bu grafik üzerinde verilmiştir. Bu deneylerden Şekil 4.5 (a)'da hücreye 0,20A akım uygulanmış ve katot yüzeyinde kaplama ve kaplamanın üstünde bakır tozunun oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.5 (b)'de ise 0,39A akım uygulanmış ve katot yüzeyinde kaplamaya benzer bir tabaka oluşmuştur fakat bu tabaka su ile temizlenerek katot yüzeyi görülebilmektedir. Şekil 4.5 (c)'de ise projenin amacına uygun bir deney sonucu elde edilmiştir. 0,54A akım uygulanarak yapılan deneyde katot yüzeyinde bakır tozu elde edilmiştir. Katot elektrolit içerisinden alınırken tozların bir kısmı elektrolite düşmüştür. Yani üretilen tozlar rahatlıkla katottan ayrılarak toplanabilmektedir. Başka bir ifadeyle katot elektrot üzerinde masif bir kaplama

olmamakta biriken bakırın tamamı toz formunda olmaktadır. Bu polarizasyon çalışmasına dayanarak deney şartlarında 0,30A üzerinde yapılan ön deneylerin toz üretimi prosesinde başarılı olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu: 40g/L, 125g/L H₂SO₄, Scan Rate 10mV/s).

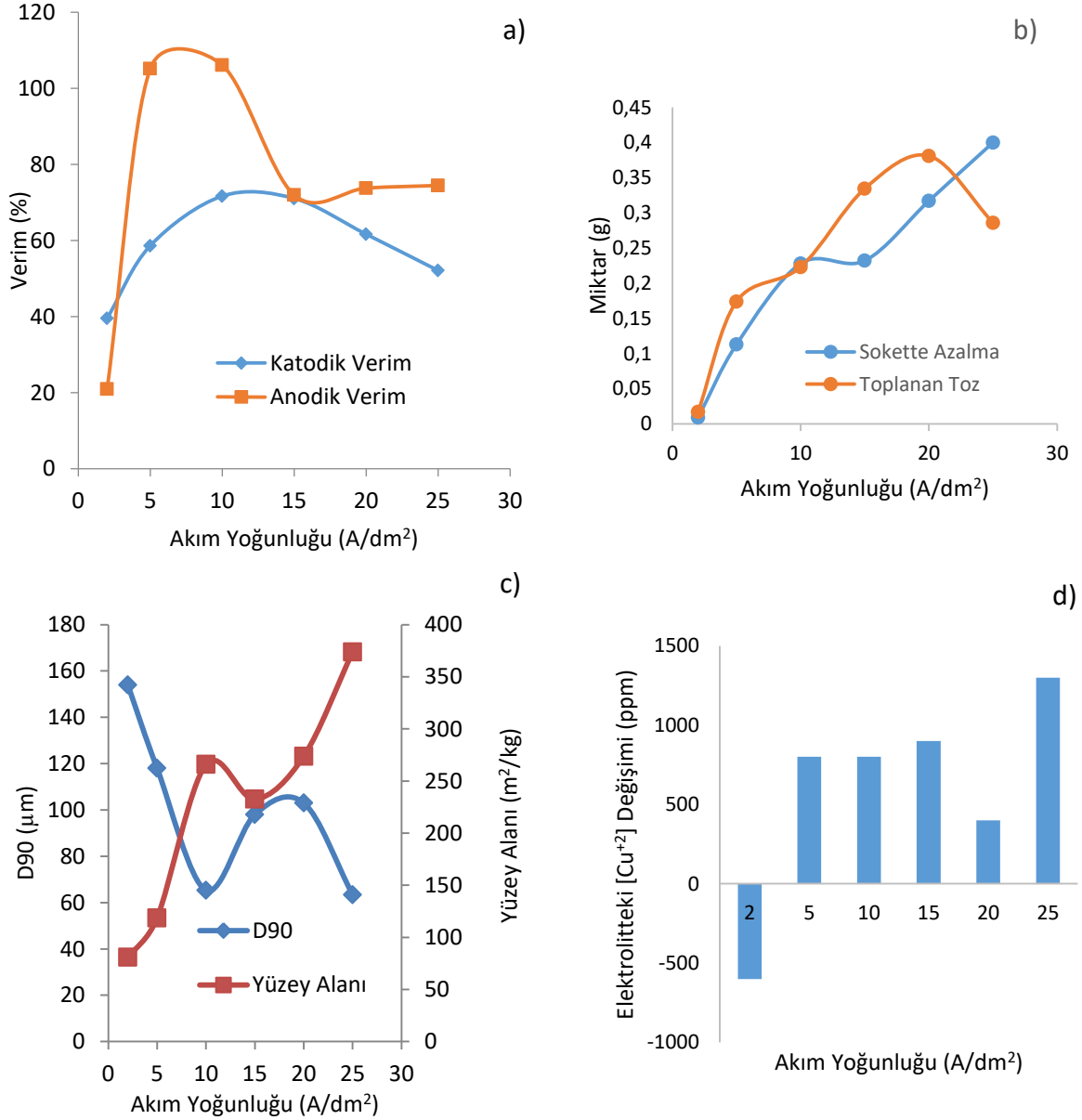
4.2 Bakır Matrisli Soketler ile Su Esaslı Elektrolitler Kullanılarak Elektro Çözündürme-Biriktirme Ön Çalışmaları

4.2.1 Bakır Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Uygulanan akım yoğunluğunun katodik toz metal üretimine ve anodik soket çözünme proseslerine etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.6'da akımın katodik verime etkisini gösterilmiştir. Deneylerde akım yoğunluğu 1 – 25 A/dm² değiştirilirken diğer koşullar Bakır Derişimi: 15g/L Cu⁺², Asit Derişimi: 100g/L H₂SO₄, Sıcaklık: 25 °C, Karıştırma Hızı: 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 4.1'da sunulmuştur. Bu tablodaki verilerin grafiksel sonuçları da Şekil 4.6'da grafiksel olarak verilmiştir.

Şekil 4.6(b)'de görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile katotta toplanan toz miktarı ile soketteki azalma miktarları birim zamanda (30 dk) artmaktadır. Fakat katodik akım verim grafiği incelendiğinde (Şekil 4.6(a)) maksimum katodik veriminin 10 A/dm² ve 15 A/dm² olduğu görülmektedir. 10 ve 15 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerde % 71 katodik verim olduğu görülmektedir. 15 A/dm² akım yoğunluğunun üstüne çıkıldığında katodik verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu değerden sonra katot yüzeyinde H₂ gazı oluşumunun başladığı düşünülmektedir. Şöyle ki hücreye sağlanan elektronların bir kısmı H⁺ iyonlarının katotta H₂(g) indirgenmesinde kullanılmakta buda doğal olarak katodik akım verimini düşürmektedir.

Akım yoğunluğunun katot elektrot üzerinde elde edilen toz boyutuna etkisi Şekil 4.6(c)'de sunulmuştur.



Şekil 4.6. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya etkisi c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.

Toz karakterizasyonunda parçacık boyut analizi ve özgül yüzey alanının belirlenmesi son derece önemlidir. Çünkü üretilen tozların topklanması hakkında bilgi vermektedir. Depolanmış yüzey enerjisi, yüzey alanı ile doğru orantılı, parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Depolanmış yüzey enerjisi ne kadar fazla ise topklanma eğilimi o denli fazla olmaktadır. Toz boyutunun hesaplarken Lazer Kırınım tekniği kullanıldı. Malvern parçacık boyut analiz cihazı



kullanıldı. Üretilen tozun şekli dentritik ve düzensiz olduğundan dolayı eşdeğer küresel çaplar olarak Dv 10, Dv 50 ve Dv 90 otomatik olarak cihaz tarafından hesaplandı. Bu değerler birikimli parçacık boyut dağılımı grafiğinden elde edilir. Parçacık boyutu analizinde ticari bakır tozlarında Dv 10, Dv 50 ve Dv 90 değerleri sırasıyla 15,6, 30,5 ve 67,9 μm olarak ölçülmüştür. Ayrıca üretilen ve ticari olarak kullanılan tozların özgül yüzey alan değerleri otomatik olarak hesaplandı. Ticari soket üretiminde kullanılan tozun özgül yüzey alanı 216,9 m^2/kg olarak ölçülmüştür. Tablo 4.1 üretilen ve ticari tozların parçacık boyutu ve özgül yüzey alanı açısından incelendiğinde 10 ve 15 A/dm^2 akım yoğunluklarında üretilen bakır tozların uyum içinde olduğu görülmektedir.

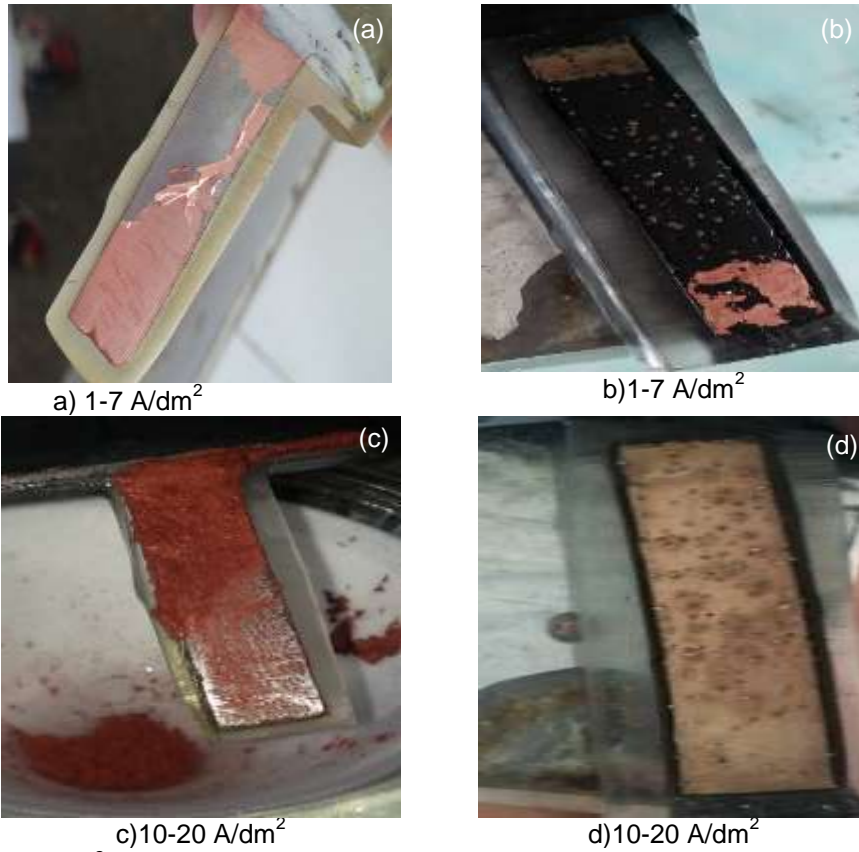
Tablo 4.1. Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

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

Şekil 4.6(d)'de ise elektro çözündürme deneyi sonrasında elektrolit içerisindeki bakır derişiminin değışimi görülmektedir. 2 A/dm^2 yapılan deneyde elektrolit bakır derişiminde düşüş görülmektedir. 5 A/dm^2 ve bu akım yoğunluğunun üstünde yapılan deneylerde ise elektrolit bakır derişiminin arttığı görülmektedir. Elektrolit bakır derişiminin artması anodik reaksiyonların, katodik reaksiyonlardan çok daha hızlı ilerlemiş olduğunu göstermektedir. Bu nedenle elektrolitteki bakır derişimi bir miktar artmıştır. Düşük amper yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda (2 A/dm^2) elektrolit bakır derişimi düştüğü görülmektedir. Dolayısıyla üretilen tozun bir kısmının elektrolite eklenen bakırdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu durum zamanla elektrolitteki $[\text{Cu}^{+2}]$ nin düşmesine neden olur. Bu durumda istenmez çünkü hücredeki bakır derişimini sabit tutmak için devamlı hücreye bakır tuzunun eklenmesi gerekir. Bu durum hem ticari üretim açısından hem de proje hedefi açısından problemdir. Çünkü projenin amacı bakır tuzlarından toz bakır üretimi değil, hurda soketin toz bakıra dönüştürülmesidir. Fakat projenin amaçlarından birisi de soketlerden endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayacak tozların üretilmesidir. Bu nedenden dolayı çözelti içerisindeki bakır derişimini değıştirmeden katotta toz birikimini sağlayan 15g/L akım yoğunluğu seçilerek ön çalışmalara devam edilmiştir. Toz

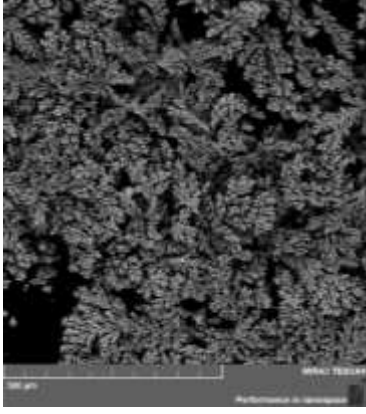
metal partikül boyutu da dikkate alındığında optimizasyon çalışmaları için akım yoğunluğunun 10-20 A/dm² aralığında alınmasının uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Şekil 4.7'de yapılan deneyler sonrasında akım değişimiyle katot ve anot yüzeylerinin değişimini gösteren fotoğraflar gösterilmektedir. Şekil 4.7(a) ve (b)'de 1-10 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerde katodun üstünde bakır kaplama olduğu görülmüştür. Anodun üstünde ise siyah bir tabaka (anot slime) oluşmuştur. Şekil 4.7(c) ve (d)'de ise 10-20 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneyler verilmiştir. Şekil 4.7(c)'de katotta toz elde edildiği görülmektedir ve katodun üstünde kaplama oluşmamıştır. Yüksek akım yoğunluklarında (>10A/dm²) yapılan deneylerde soketin yüzeyi temiz olduğu görülmektedir.

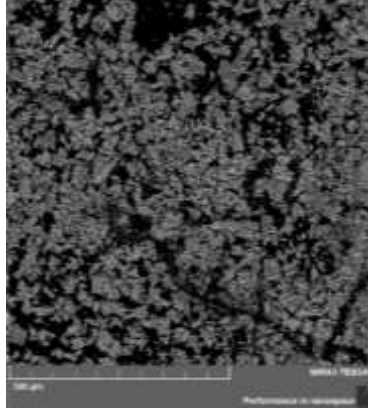


Şekil 4.7. 1-7 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası a)katottun fotoğrafı b)anodun fotoğrafı, c)10-20A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası c)Katottun fotoğrafı, d)anodun fotoğrafı (Bakır Derişimi : 15g/L Cu⁺², Asit Derişimi : 100g/L H₂SO₄, Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)

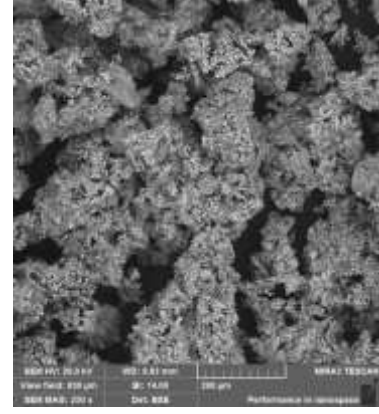
Akım yoğunluğunun artması ile manyetik alan artar. Manyetik alan arttıkça bakır iyonlarını katot yüzeyine daha hızlı ve farklı noktalara çarpması ile sonuçlanır. Sonuçta çekirdeklenme bölgeleri artar ve daha küçük tane boyutuna sahip taneler katotta oluşur (Şekil 4.8).



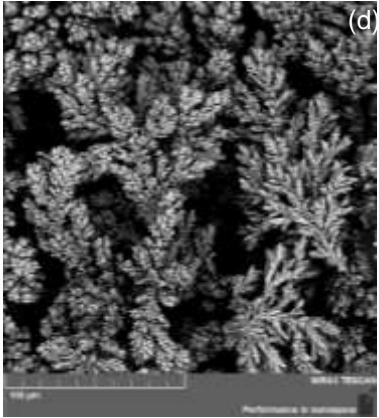
a) 2,5 A/dm² SEM-250X



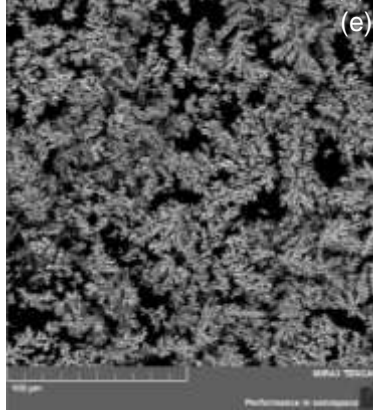
b) 10 A/dm² SEM-250X



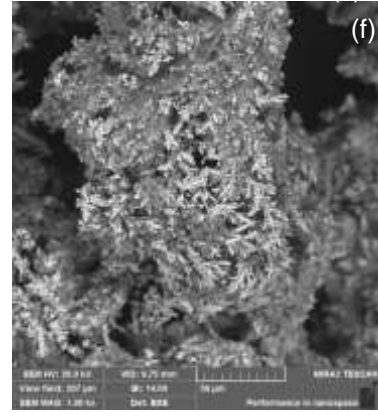
c) 15 A/dm² SEM-250X



d) 2,5 A/dm² SEM-1000X



e) 10 A/dm² SEM-1000X



f) 15 A/dm² SEM-1000X

Şekil 4.8. Farklı akım yoğunluklarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri (Deneyler 30 dk., 100 ml/L H₂SO₄, 200 rpm, 15 g/L Cu⁺² parametrelerinde ve 25 °C gerçekleştirildi.)

4.2.2 Elektrolit Cu⁺² derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi

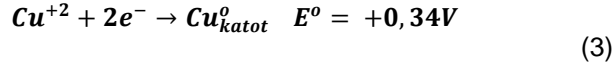
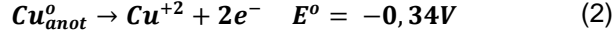
Bu bölümde elektro çözündürme deneylerinde, elektrolit bakır derişiminin etkisini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.2. ve Şekil 4.9'da bakır derişiminin katodik verime etkisi gösterilmiştir. Deneylerde çözeltinin bakır derişimi sırasıyla 0- 50 g/L değiştirilirken diğer koşullar sabit tutulmuştur.

Elektrolit bakır derişimi arttırıldıkça katodik verimin ve katotta toplanan toz miktarının benzer şekilde arttığı görülmektedir. Şekil 4.9(a)'da 50 g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde %90 verim elde edilmiştir. 50 g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde soket 0,215 g çözünmüştür (Tablo 4.2.). 40g/L Cu ile yapılan deneyde ise katodik verim %84 olarak hesaplanmıştır ve soket 0,275 g çözünmüştür.

Elektrolit bakır derişimi, elektro çözündürme – biriktirme deneylerinde önem arz etmektedir. Anotta gerçekleşen reaksiyon (2) numaralı eşitlikte verilmiştir. Güç kaynağından verilen elektrik akımı ile Cu⁺² katyonları ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Elektrolitteki Cu⁺² katyonları difüzyon ve konveksiyon ile katota taşınır. Katot yüzeyinde yeterli bakır derişimine



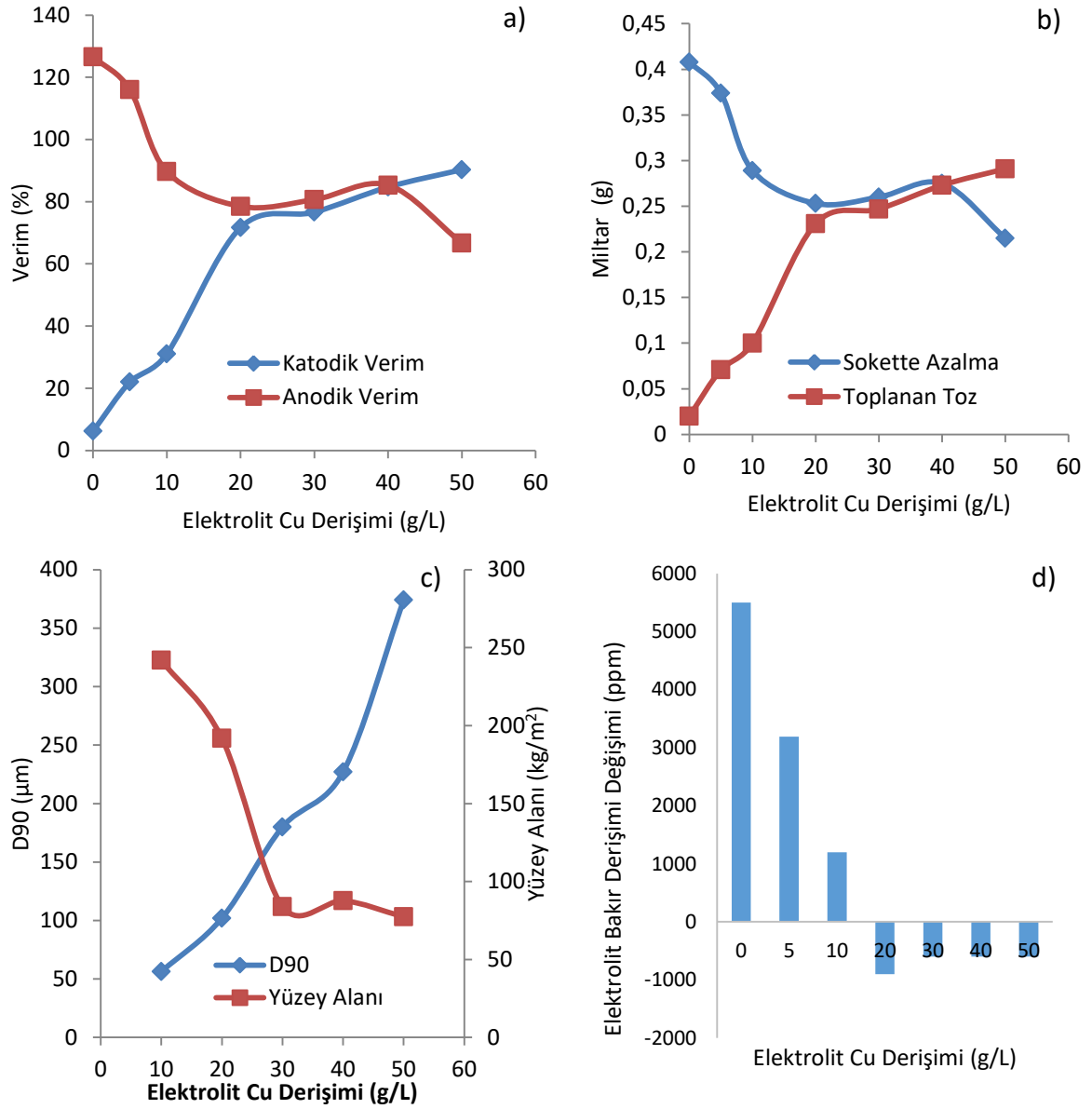
ulaşıldığında (2) nolu reaksiyondaki gibi bakır tozu katotta toplanır. Buradan da anlaşılacağı gibi elektrolit bakır derişiminin belli bir değerin altında olması ile katodik reaksiyonların gerçekleşmesi zorlaşmaktadır. Katotta toz oluşumunun gerçekleşebilmesi için elektrolitte bakır derişimi yüksek olmalıdır veya uzun süre anodun elektrolizi ile elektrolit bakır derişimi arttırılmalıdır.



Tablo 4.2. Elektrolit bakır derişiminin etkisinin incelendiği deney verilerinin listelenmesi (Akım Yoğunluğu : 15A/dm², Asit Derişimi : 100g/L H₂SO₄, Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm).

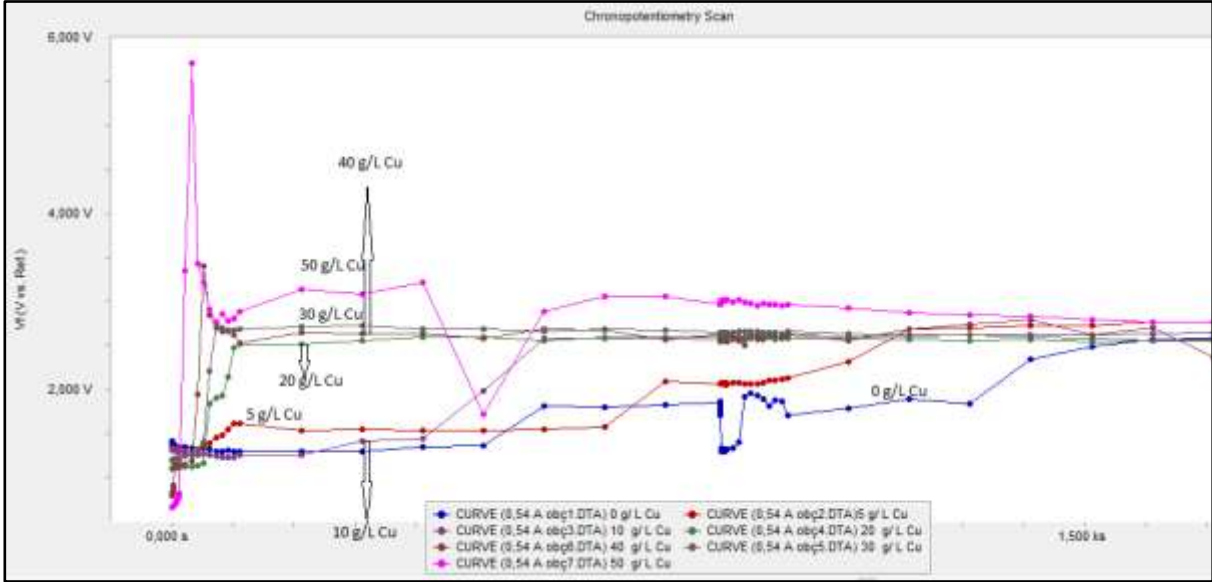
Elektrolit [Cu ⁺²] (g/L)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
0	0,408	0,020	126,6	6,2	5500				
5	0,374	0,071	116,0	22,0	3190				
10	0,289	0,100	89,7	31,0	1200	14,5	35,6	56,3	241,9
20	0,253	0,231	78,5	71,7	-900	17,2	41,7	102	191,9
30	0,260	0,247	80,7	76,6	-600	39,3	96,4	180	83,96
40	0,275	0,273	85,3	84,7	-600	36,4	92,3	227	87,67
50	0,215	0,291	66,7	90,3	-600	35,9	137	374	77,39

Elektrolit bakır derişiminin analizi için deney öncesi ve sonrası bakır derişimi XRF cihazı ile analiz edildi. Şekil 4.9(d)'de görüldüğü üzere düşük bakır derişimlerinde yapılan deneylerde anodik reaksiyon (soketin çözünmesi) gerçekleşirken katot etrafında yeterince bakır derişimi olamamasından dolayı toz üretimi istenen düzeyde olamamış ve elektrolit bakır derişimi artmıştır. Şekil 4.9(b)'de görüldüğü üzere bakır derişimi arttırıldıkça katotta toplanan toz miktarının arttığı görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere hem anodik hem de katodik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. 40g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde, katotta toplanan toz miktarı (0,273g) ile soketin azalma miktarı (0,275g) birbirlerine yakın değerler olduğu görülüyor. Bu ise soketin çözüldüğü miktar kadar toz üretildiği anlamına geliyor. Bu sebeplerden dolayı ön çalışmalara 40 g/L Cu derişimi kullanılarak devam edilmiştir. Ancak toz metal tane boyutu ise artan bakır derişimi ile artmakta bu durum Şekil 4.9(c) deki grafikten ve Şekil 4.11.daki SEM fotoğraflarından görülmektedir. Bu durumda optimizasyon çalışmaları için elektrolit bakır derişiminin 15-30 g/L aralığında olmasının gerektiğine karar verilmiştir.



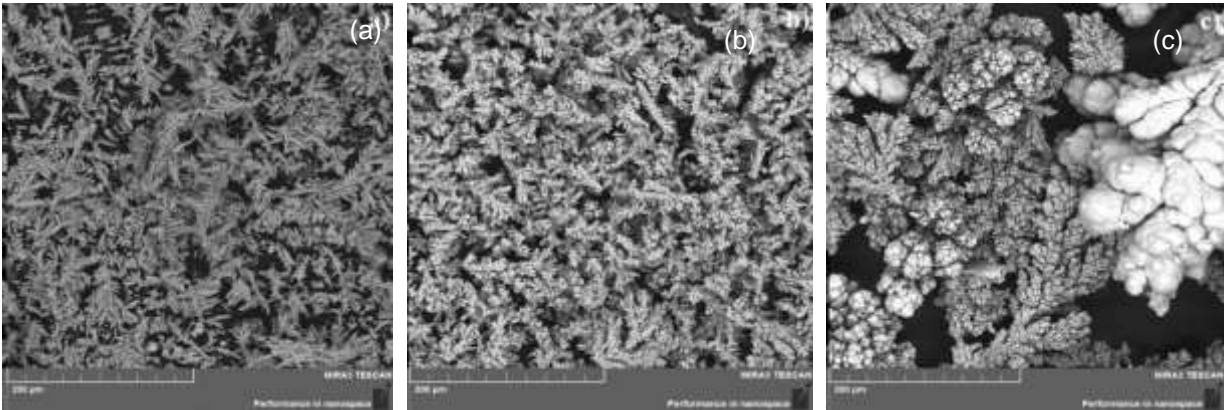
Şekil 4.9. Elektrolit bakır derişiminin a) Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d) Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi. (Akım Yoğunluğu : 15 A/dm², Asit Derişimi : 100g/L H₂SO₄, Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)

Şekil 4.10'da elektrolit Cu⁺² konsantrasyonunun değişimiyle deney sırasında voltaj değişimini gösteren grafik sunulmuştur. Elektrolitte Cu⁺² iyonları ile su molekülündeki oksijen ile etkileşim olmakta ve zayıf bir bağ oluşmaktadır. Buda iyon hareketliğini yavaşlatmakta ve iletkenlik düşmektedir. Bu nedenle direnç arttığından belirlenen akım yoğunluğunu elde etmek için daha yüksek gerilim gerekmektedir.



Şekil 4.10. Elektrolit Cu konsantrasyonunun, değişimiyle deney sırasında voltaj değişimini gösteren grafik. Akım Yoğunluğu: $15A/dm^2$, Asit Derişimi : $100g/L$, Sıcaklık: $25\text{ }^\circ C$

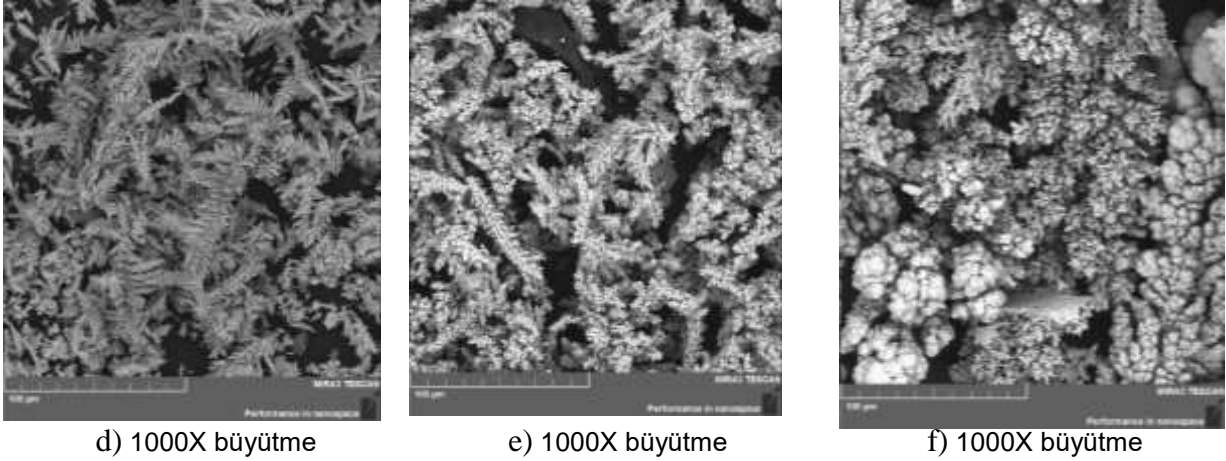
Bakır derişimi arttıkça tane boyutunun arttığı Şekil 4.11’de ve Tablo 4.2’de görülmektedir. Polarizasyon çalışmalarında elektrolit bakır derişimi arttırıldıkça limit akım yoğunluğunun arttığı tespit edilmişti. Limit akım yoğunluğunun artması ile daha yüksek akım yoğunlukları uygulandığında bile katodun hemen yakınında bakır derişiminin yüksek olması nedeniyle katodik polarizasyon azalacaktır. Katodik polarizasyonun engellenmesi ile daha yüksek limit akım yoğunluk değerlerinde toz üretimi sağlanabilir. Limit akım yoğunluğunun altında uygulanan akımın tamamı bakır tozunun oluşumu için harcanacaktır. Bunun yanı sıra bakır derişimi arttığında katotun hemen yanında bakır iyonu konsantrasyonu fazla olacağından bakır atomlarının birleşmesi, büyümesi kolaylaşacaktır.



a) 0 g/L Cu- 500X büyütme

b) 20 g/L Cu-500X büyütme

c) 40 g/L Cu-500X büyütme



Şekil 4.11. Elektrolit Bakır derişimi değişiminin toz morfolojisine etkisini gösteren SEM fotoğrafları a) 0 g/L Cu, b) 20g/L Cu, c) 40g/L Cu (Akım Yoğunluğu: 15A/dm², Asit Derişimi 100g/L H₂SO₄, Sıcaklık: 25 °C Karıştırma hızı 200 rpm şartlarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütme çekilmiş SEM görüntüleri.

4.2.3 Elektrolitin asitlik derecesinin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi

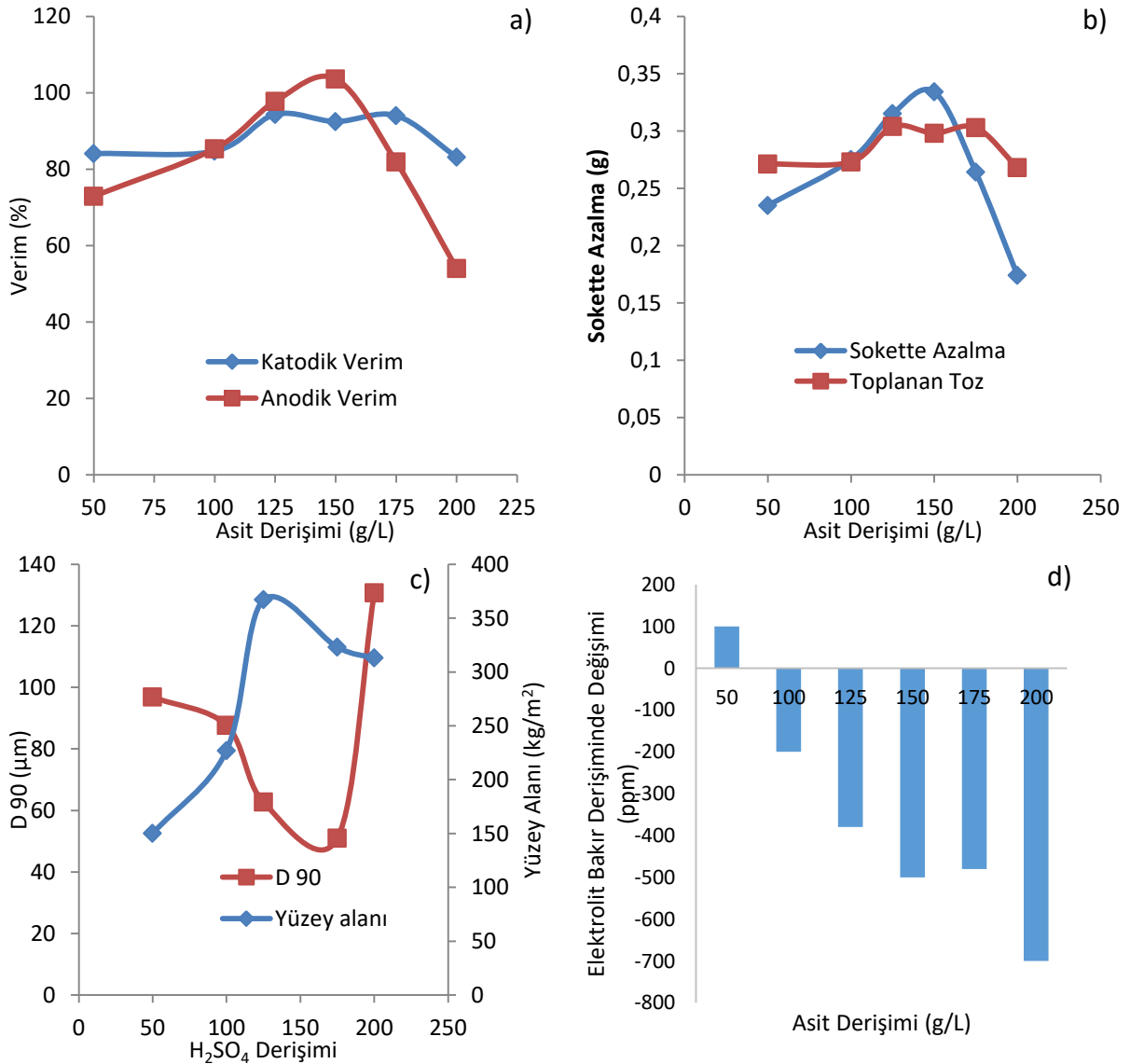
Sülfürik asit (H₂SO₄) derişiminin katodik ve anodik verime etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları sayısal olarak Tablo 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.12'de asit derişiminin katodik ve anodik verime etkisi gösterilmiştir. Deneylerde sülfürik asit derişimi 50-200 g/L aralığında değiştirilirken diğer koşullar akım yoğunluğu: 15 A/dm², Cu⁺² derişimi: 40g/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 200rpm olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 4.3. Sülfürik asit derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.

H ₂ SO ₄ Derişimi (g/L)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
50	0,235	0,271	72,9	84,1	100	36,1	83,3	150	96,82
100	0,275	0,273	85,3	84,7	-200	36,4	92,3	227	87,67
125	0,315	0,304	97,7	94,3	-380	46,8	135	367	62,68
150	0,334	0,298	103,6	92,5	-500	35,5	96,0	200	95,54
175	0,264	0,303	81,9	94,0	-480	67,1	148	323	50,95
200	0,174	0,268	54,0	83,1	-700	22,6	73,4	313	130,7

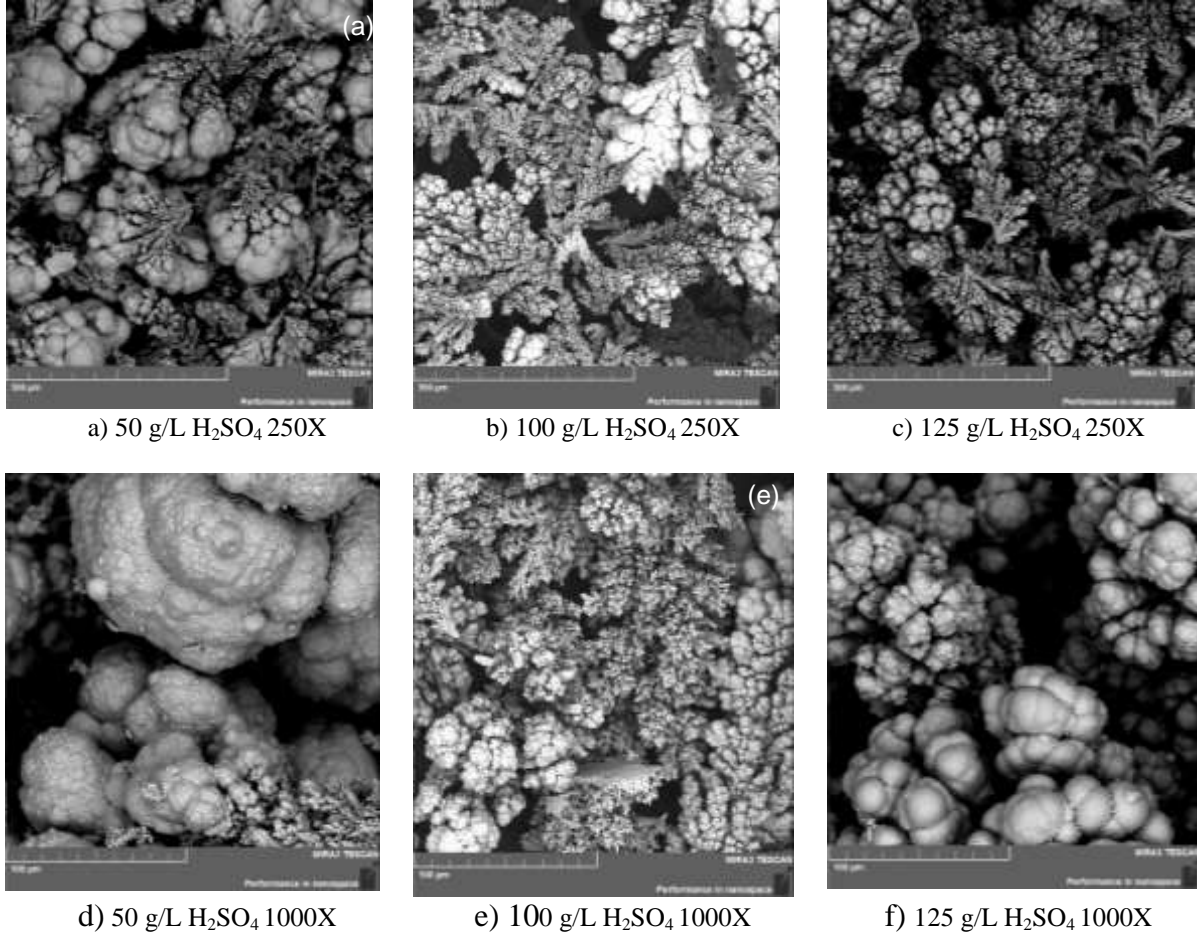
Şekil 4.12(a) ve (b)'de görüldüğü üzere elektrolit içerisine eklenen sülfürik asit derişiminin artırılması ile katodik verim ve katotta toplanan tozda artış görülmektedir. Ek olarak Şekil 4.12 (b)'de görüldüğü üzere soketin çözülmesine de katkı sağlamıştır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir. Hidrojen katyonlarının, bakır katyonlarına göre mobilitesi daha fazladır.

Elektrolit içerisindeki H^+ derişiminin artmasıyla elektrolitin elektriksel iletkenliği artmaktadır. Fakat sülfürik asit derişiminin fazlasıyla artırılması elektrolitin viskozitesinin artmasına bu ise bakır iyonlarının katotata ulaşmasını zorlaştırmaktadır. Buna ek endüstriyel proseslerde korozyona sebep olabileceği ve maliyeti düşürmek için mümkün olduğunca düşük sülfürik asit derişimleri ile çalışmak işletmeler için avantajlıdır. Yukarıda açıklanan gerekçelere ek olarak 125 g/L asit derişimi ile yapılan deneyde anottaki çözünme miktarı 0,315g iken, katotta 0,304g toz toplanmıştır (Tablo 4.3). Bu değerlerin birbirine yakın olmasından da dolayı 125 g/L asit derişimi seçilerek deneylere devam edilmiştir. Toz metal boyutu da dikkate alındığında optimizasyon çalışmaları içinde asit derişiminin 90-160 g/L aralığında olmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.12. Sülfürik asit derişiminin a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya etkisi, c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.

Şekil 4.12 (c) deki grafikten ve Şekil 4.13’de SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi artan asit derişimi ile toz metalin tane boyutu düşmektedir. Bu durum elektrolitin iletkenliğinin artmasındandır, çünkü asit derişiminin artması elektrolit iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.13. Sülfürik asit derişiminin tane boyutuna etkisi a) 50 g/L H₂SO₄, b) 100g/L H₂SO₄, c)125g/L H₂SO₄, 250 ve 1000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri).

4.2.4 Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi

Sulu çözeltilerde bakır soketlerin ön çalışmalarında sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Bu çalışmaların sayısal sonuçları Tablo 4.4’de görülmektedir. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, bakır derişimi, asit derişimi, karıştırma hızı, süre sırasıyla 15 A /dm², 40 g/L Cu⁺², 125 g/L H₂SO₄, 200 rpm, 30 dk olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık ise 25 °C’den 60 °C ye kadar değiştirilmiştir.

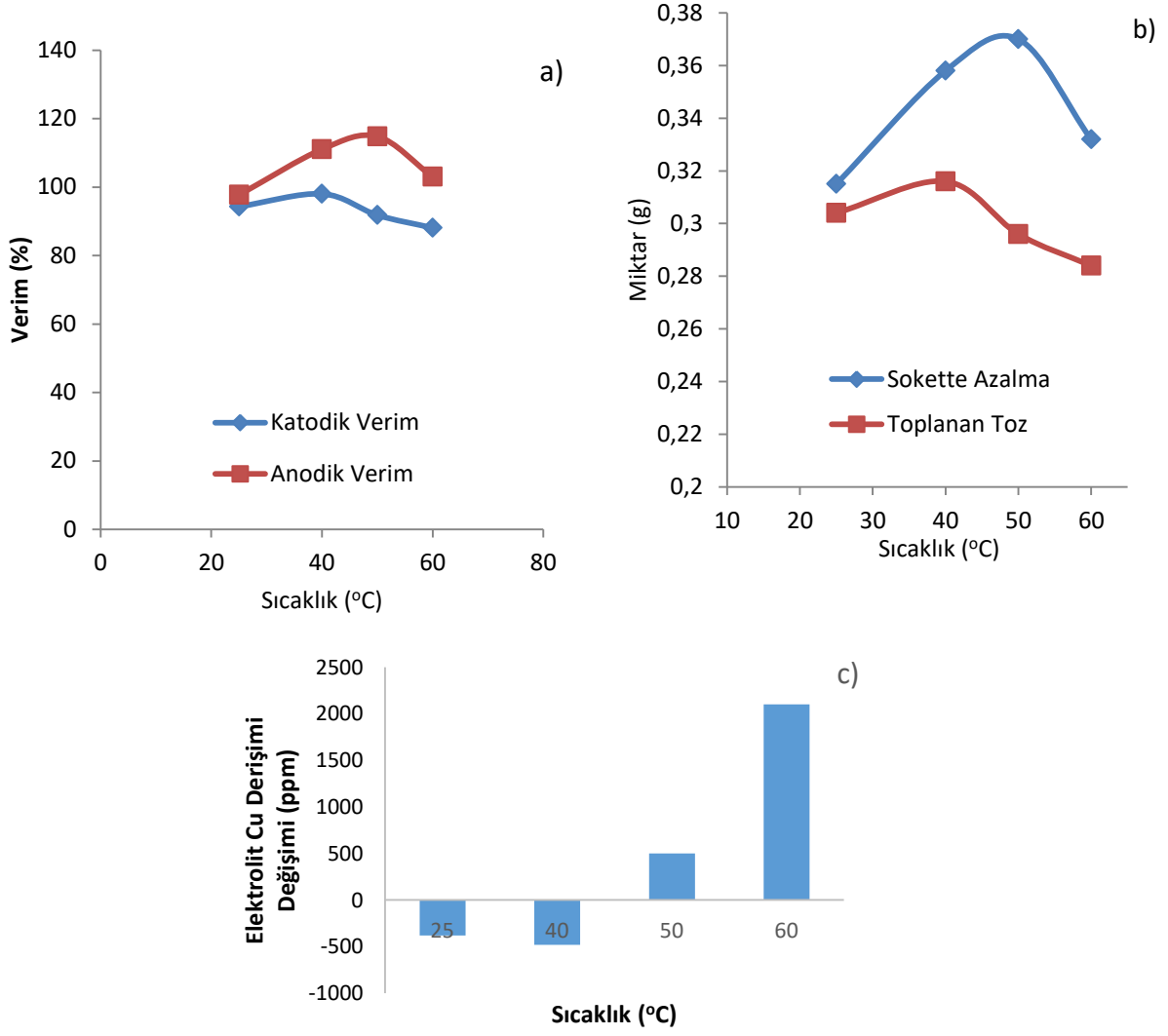


Şekil 4.14'de elektrolit sıcaklığının anodik çözündürme biriktirme prosesine etkileri verilmiştir. Sıcaklığın artması Eşitlik 2 ve 3'de belirtilen anodik ve katodik reaksiyonların kinetiğine olumlu katkı sağlamaktadır. Anodik reaksiyonlar gerçekleşirken (soket çözünürken) bilindiği üzere anot yüzeyinde bakır iyonlarınca zengin bir tabaka oluşmaktadır. Anodun hemen önünde bakır iyonları belirli bir konsantrasyonun üstüne çıktığında CuSO_4 kristalleri oluştururlar bu ise anodun pasivasyonuna sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklık elektrolit viskozitesini düşürmektedir ve anot yüzeyinde oluşan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin çözünmesini sağlayarak pasivasyonu engellemektedir. Şekil 4.14 (a)'da görüldüğü üzere 40°C 'de yapılan deneyde katotta toplanan toz ve katodik verim en yüksek çıkmıştır. Sıcaklık daha fazla arttırıldığında ise 50°C 'de soketteki çözünme miktarında artış görülmüş, 60°C 'de ise soketteki azalmada düşüş görülmüştür. Şekil 4.14(c)'de sıcaklık arttıkça soketten çözünen bakır atomlarının artmasıyla çözeltinin bakır derişiminin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla katotta biriken toz miktarı da düşmüştür.

Bunun yanı sıra Şekil 4.15'de deney sonrası soket ve katotun yüzeylerinin fotoğrafları görülmektedir. 25°C 'de yapılan deneylerde soket yüzeyinde siyah tabaka görünmezken 40°C ve üstündeki sıcaklıklarda soket yüzeyinde anot slime olarak adlandırılan yüzeyde çözünen bileşenlerin oksit formları görülmektedir. Bu tabaka nedeniyle özellikle 60°C 'de yapılan deneyde pasivasyona benzer bir davranış sergilemiş olması muhtemeldir. Sıcaklığın arttırılmasıyla çözeltinin buharlaşması artacaktır, enerji giderleri ortaya çıkacaktır bu nedenle deneylere 25°C sıcaklıkla devam edilmiştir. Optimizasyon içinde elektrolit sıcaklığının $25-35^\circ\text{C}$ aralığında olmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda anot elektrot yüzeyinde çözünmeyi engelleyen pasif tabaka oluşmakta bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda optimizasyon çalışması sakıncalı olacaktır.

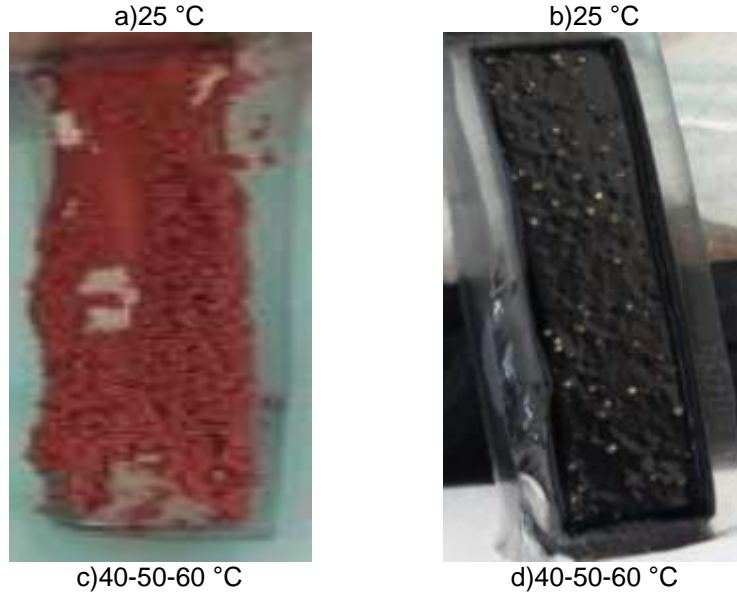
Tablo 4.4. Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.

Sıcaklık $^\circ\text{C}$	Sokette Azalma (g)	Katotta Toplanan Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit Cu^{+2} Değişimi (ppm)	Dv10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
25	0.315	0.304	97.729	94.316	-380	46,8	135	367	62,68
40	0.358	0.316	111.069	98.039	-480				
50	0.37	0.296	114.792	91.834	500				
60	0.332	0.284	103.003	88.111	2100				



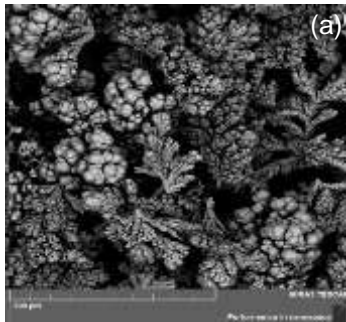
Şekil 4.14. Sıcaklığın a) anodik ve katodik verime b) soketteki çözünme miktarına ve katotta toplanan toz miktarına, c) elektrolitteki bakır derişimine etkileri.



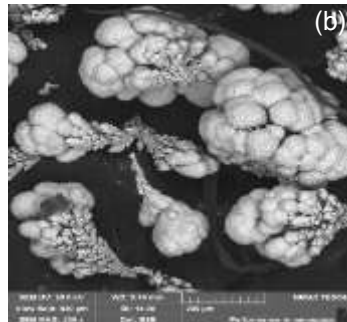


Şekil 4.15. 25 °C'de yapılan deney sonrası a)katodun fotoğrafı b)anodun fotoğrafı, c) 40-50-60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan deney sonrası c) katodun fotoğrafı, d) anodun fotoğrafı.

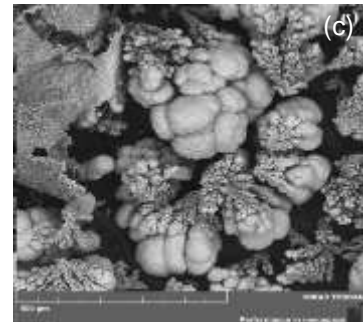
Şekil 4.15'de 25 °C, 40 °C ve 50 °C'de üretilen metal tozlarının SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde artan elektrolit sıcaklığı ile metal toz boyutunun arttığı görülmektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla oluşan tozların birbiriyle yapışarak topaklandığı ve bu topakların dağılmadığı deneyler sırasında gözlenmiştir. Bu nedenle yüksek elektrolit sıcaklığının bakır tozunun üretimi için risk içerdiği kanaatine varılmıştır. Özellikle yüksek Cu^{+2} derişimi ve yüksek sıcaklık dağılmayan ve masif yapıda kalan topaklanmış bakır tozlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum kısmen Şekil 4.16'da SEM fotoğraflarından da gözükmemektedir.



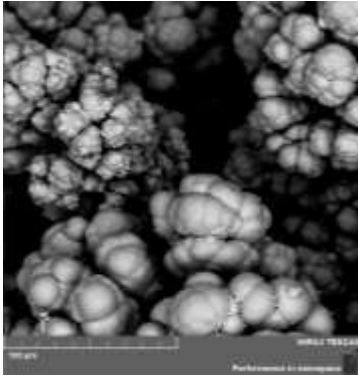
a) 25 °C -250X büyütme



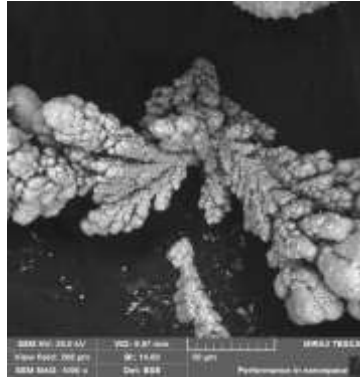
b) 40 °C-250X büyütme



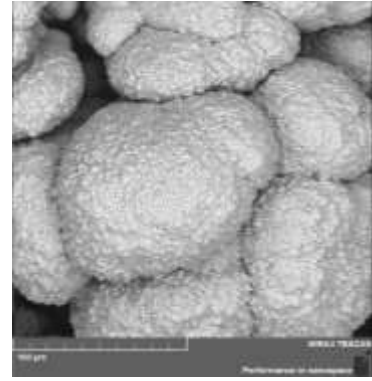
c) 50 °C-250X büyütme



d) 25 °C -1000X büyütme



e) 40 °C-1000X büyütme



f) 50 °C-1000X büyütme

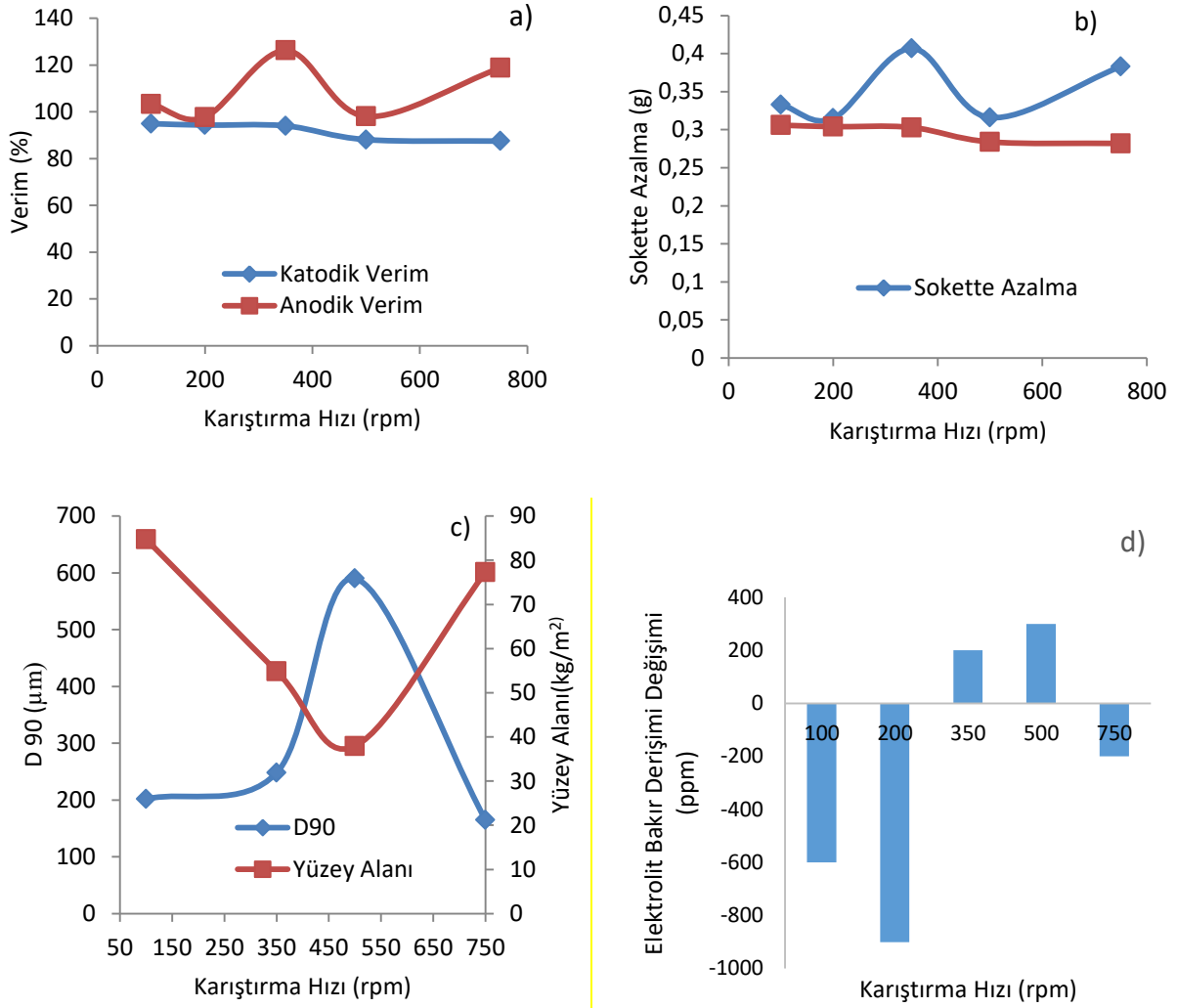
Şekil 4.16. Sıcaklığın toz morfolojisine etkisi a) 25 °C, b) 40 °C, c) 50 °C.

4.2.5 Karıştırma hızının sulu elektrolitte çözünme-biriktirme prosesine etkisi

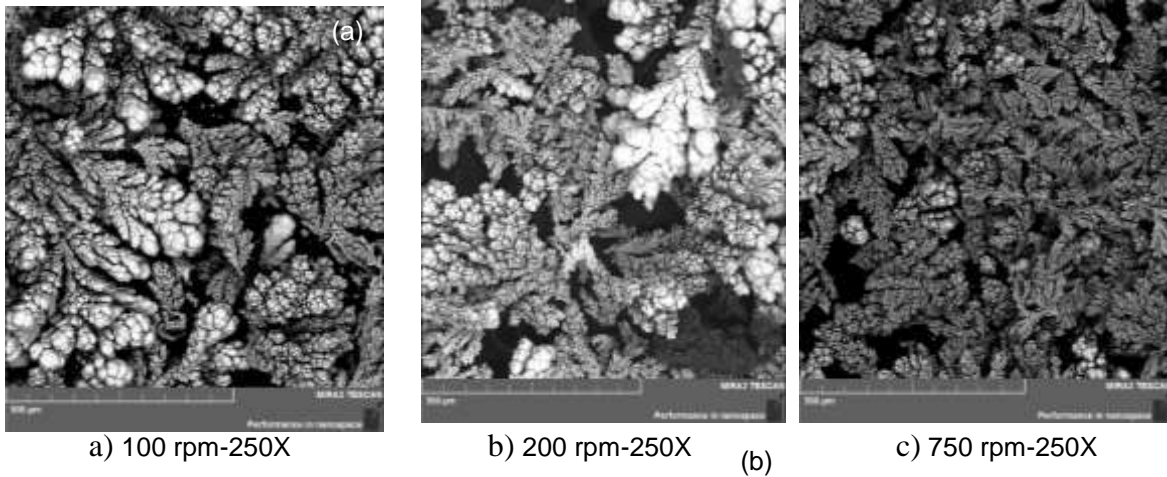
Elektrolitin karıştırma hızının bakır elektro toz üretme ve soket çözünme davranışlarının incelenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 4.5' de verilmiştir. Bu çalışmalarda zaman, akım yoğunluğu, elektrolit bakır derişimi, asit derişimi ve elektrolit sıcaklığı sırasıyla 30 dk., 0,54 A(15 A /dm²), 40 g/L Cu, 125 H₂SO₄ ve oda sıcaklığı olarak sabit tutulurken elektrolit karıştırma hızı 100 ile 750 rpm arasında değiştirilmiştir. Tablo 4.5 deki verilerden Şekil 4.17'deki grafikler çizilmiştir. Artan karıştırma hızı ile anodik ve katodik verimin artması, toz tane boyutunun ise düşmesi beklenir. Çünkü karıştırma ile doğal iyon taşınımı artar. Ancak bu tablo ve şekildeki grafikler dalgalanma göstermektedir. Yani beklenen sonuçların oluşmadığı kısmen söylenebilir. Ancak Şekil 4.18'deki SEM fotoğrafları incelendiğinde beklenildiği artan karıştırma hızı ile toz tane boyutunun düştüğü görülmektedir. Optimizasyon için karıştırma hızının 150 ile 350 rpm arasında değiştirilmesine karar verilmiştir.

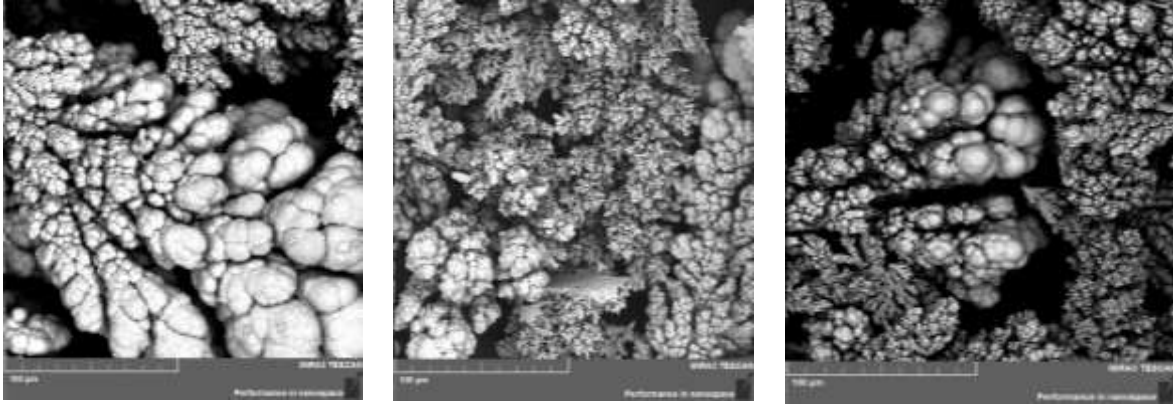
Tablo 4.5. Karıştırma hızının katodik-anodik verime, çözünen soket miktarına ve biriken toz miktarına, tane boyutuna ve elektrolitteki bakır derişimine etkileri.

Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
100	0.333	0.306	103,3	94,9	-600	38.2	109	202	84.75
200	0.315	0.304	97,7	94,3	-380	46,8	135	367	62,68
350	0.407	0.303	126,3	94,0	200	63.5	141	248	54.85
500	0.316	0.284	98,0	88,1	300	80.2	208	590	37.92
750	0.383	0.282	118,8	87,5	-200	46.3	96.3	165	77.29



Şekil 4.17. Karıştırma Hızının a)Anodik ve Katodik verime etkisi, b) Sokette Azalmaya ve Toplanan toza etkisi, c) Yüzey alanı ve toz boyutuna etkisi d)Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.





d) 100 rpm-1000X

e) 200 rpm-1000X

f) 750 rpm-1000X

Şekil 4.18. Karıştırma hızının mikroyapı ve tane yapısına etkisi.

4.3 Su-Asit İçeren Elektrolit İle Bakır Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme - Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu

Ön çalışmalar sonunda elde edilen veriler doğrultusunda, su ve asit içeren (su + asit) elektrolitler ile bakır esaslı soketlerin elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve bunlara ait kısaltmalar, X_1 : Akım Yoğunluğu (A/dm^2), X_2 : Cu^{+2} Derişimi (g/L), X_3 : Asit Derişimi (g/L), X_4 : Sıcaklık ($^{\circ}C$), X_5 : Karıştırma Hızı (rpm), şekilde seçilmiş ve metin içerisinde ilgili kısaltmalara göre atıf verilmiştir.

Tablo 4.6. Birim zamanda soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	X_1	8	10	15	20	22
Cu^{+2} Derişimi (g/L)	X_2	13	15	20	25	27
Asit Derişimi (g/L)	X_3	73	90	125	160	177
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	X_4	22	25	30	35	37
Karıştırma Hızı (rpm)	X_5	100	150	250	350	400

Tablo 4.6'de ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Design Expert (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen anodik ve katodik verimleri, soketin birim zamanda çözünme miktarı, metal tozunun tane boyutu da Tablo 4.7'de sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler ile deneyden elde edilen verilerin mükemmel bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7'de verilen deney tasarımı sonucunda yapılan deneylerden katot elektrot üzerinde biriken tozların XRF ile yapılan kimyasal analizlerinin sonuçları Tablo 4.8'de sunulmuştur. Bu veriler incelendiğinde tozların %90'nın üzerinde bakır, bir miktar kalay diğer metalleri ise çok az içermektedir. Ayrıca bu Tabloda toz metal boyutunu elektroliz parametrelerine bağlı olarak optimize etmek için yapılan partikül boyut analizlerinin sonuçları da verilmiştir.

Tablo 4.7. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
						S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V., (%)	A.V., (%)	Y _{S.Ç.} (gr)	Y _{B.T.} (gr)	Y _{K.V.} (%)	Y _{A.V.} (%)
1	15	20	125	37,5	250	0,644	0,601	93,23	99,90	0,696	0,615	94,98	107,81
2	20	25	90	25,0	150	0,658	0,809	94,12	76,55	0,630	0,809	94,06	72,35
3	20	25	160	35,0	150	0,838	0,828	96,33	97,49	0,828	0,838	97,69	96,59
4	15	13	125	30,0	250	0,615	0,611	94,78	95,40	0,595	0,619	96,43	94,93
5	20	15	90	25,0	150	0,596	0,801	93,19	69,34	0,596	0,793	92,27	68,08
6	15	27	125	30,0	250	0,615	0,619	96,02	95,40	0,592	0,630	97,53	93,35
7	15	20	125	30,0	250	0,638	0,619	96,02	98,97	0,639	0,625	96,98	99,86
8	15	20	125	30,0	250	0,655	0,627	97,26	101,6	0,639	0,625	96,98	99,86
9	10	25	160	25,0	350	0,398	0,389	90,51	92,60	0,427	0,388	90,15	96,18
10	22	20	125	30,0	250	0,858	0,936	98,00	89,84	0,823	0,942	100,0	86,84
11	10	15	160	35,0	150	0,45	0,386	89,81	104,7	0,435	0,370	89,17	102,37
12	15	20	125	30,0	250	0,649	0,637	98,81	100,6	0,639	0,625	96,98	99,86
13	10	25	160	35,0	150	0,43	0,408	94,93	100,05	0,407	0,407	94,53	97,07
14	10	25	90	25,0	150	0,361	0,38	88,42	84,15	0,385	0,379	87,94	88,22
15	8	20	125	30,0	250	0,317	0,306	94,93	98,34	0,309	0,307	93,93	98,82
16	10	15	90	25,0	350	0,411	0,387	90,05	95,63	0,399	0,382	88,59	93,60
17	10	15	90	25,0	150	0,373	0,371	86,32	86,79	0,382	0,381	88,52	89,59
18	20	15	90	35,0	350	0,825	0,825	95,98	95,98	0,791	0,812	94,1	91,19
19	20	25	90	35,0	350	0,808	0,804	93,54	94,00	0,804	0,814	94,21	92,86
20	10	25	90	35,0	150	0,438	0,407	94,70	101,9	0,457	0,414	94,59	102,30
21	15	20	125	30,0	250	0,665	0,631	97,88	103,15	0,639	0,625	96,98	99,86
22	15	20	177	30,0	250	0,618	0,595	92,29	95,86	0,668	0,606	93,77	98,69
23	15	20	125	30,0	250	0,659	0,64	99,28	102,2	0,639	0,625	96,98	99,86
24	20	25	160	25,0	150	0,656	0,82	95,40	76,32	0,699	0,813	94,18	80,55
25	10	15	160	25,0	150	0,405	0,391	90,98	94,23	0,397	0,376	88,86	92,73
26	10	25	160	25,0	150	0,383	0,379	88,18	89,11	0,381	0,388	90,22	88,94
27	15	20	125	30,0	250	0,615	0,637	98,81	95,40	0,639	0,625	96,98	99,86
28	10	25	160	35,0	350	0,418	0,402	93,54	97,26	0,393	0,400	93,11	93,92
29	10	15	160	35,0	350	0,426	0,401	93,30	99,12	0,430	0,402	93,43	100,31
30	20	25	160	35,0	350	0,846	0,844	98,19	98,42	0,866	0,838	97,53	99,41
31	10	15	90	35,0	350	0,425	0,381	88,65	98,89	0,422	0,387	89,89	98,81
32	15	20	125	30,0	399	0,652	0,613	95,09	101,14	0,660	0,616	94,93	102,42
33	15	20	125	22,5	250	0,636	0,593	91,98	98,65	0,582	0,593	91,38	91,92
34	20	25	90	25,0	350	0,645	0,754	87,72	75,04	0,690	0,778	89,71	81,24
35	20	25	90	35,0	150	0,806	0,878	102,15	93,77	0,805	0,850	99,91	94,34
36	10	15	160	25,0	350	0,423	0,399	92,84	98,42	0,453	0,415	94,48	101,05
37	10	25	90	25,0	350	0,408	0,354	82,37	94,936	0,392	0,341	82,33	91,15
38	15	20	125	30,0	250	0,618	0,623	96,64	95,86	0,639	0,625	96,98	99,86
39	20	15	90	35,0	150	0,768	0,795	92,49	89,35	0,782	0,810	94,12	91,595
40	15	20	125	30,0	250	0,68	0,62	96,17	105,48	0,639	0,625	96,98	99,86
41	20	15	90	25,0	350	0,601	0,807	93,88	69,92	0,666	0,801	93,6	78,05
42	20	15	160	25,0	350	0,837	0,829	96,44	97,38	0,792	0,828	97,33	92,98
43	15	20	73	30,0	250	0,624	0,589	91,36	96,79	0,610	0,591	91,03	91,44
44	20	25	160	25,0	350	0,827	0,833	96,91	96,21	0,797	0,820	95,37	93,75
45	15	20	125	30,0	100	0,602	0,604	93,69	93,38	0,618	0,615	95	97,31
46	20	15	160	35,0	350	0,851	0,824	95,86	99,00	0,872	0,822	95,48	100,16
47	10	15	90	35,0	150	0,457	0,394	91,67	106,33	0,465	0,392	91,17	105,19
48	20	15	160	35,0	150	0,835	0,783	91,09	97,14	0,824	0,782	89,96	96,25
49	10	25	90	35,0	350	0,395	0,375	87,25	91,91	0,404	0,370	87,62	94,85
50	20	15	160	25,0	150	0,66	0,775	90,16	76,78	0,684	0,782	90,45	78,70

Kısaltmalar: S. Ç.; Soket Çözünme, B.T.; Biriken Toz, K. V.; Katodik Verim, A. V.; Anodik Verim

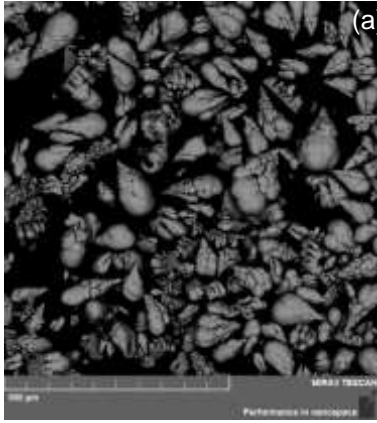


Tablo 4.8 Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

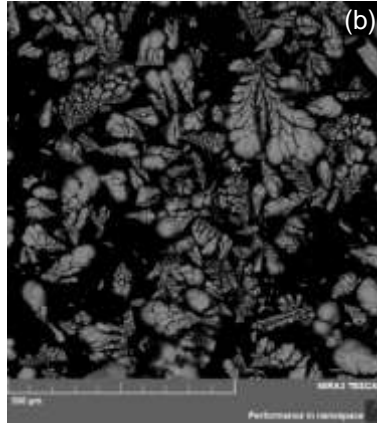
Run	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Y. A. (m^2/kg)	E. [Cu^{+2}] (ppm)	Ağ. % toz metal kompozisyonu		
						Cu	Sn	Fe
1	46.9	211	678	53.90	-225,48	99,54	0,032	0,013
2	28.4	122	221	123.9	-662,82	99,391	0,042	0,017
3	16.3	62.6	229	190.8	604,61	99,439	0,085	0
4	70.5	437	768	30.65	-1310,59	99,574	0,022	0
5	57.9	672	2120	38.41	65,95	99,513	0,03	0
6	289	1020	2120	14.84	-365,9	99,411	0,138	0,006
7	194	408	634	29.75	-780,58	99,529	0,032	0,009
8	28.1	61.2	113	124.3	1241,33	99,434	0,097	0,01
9	46.3	247	451	55.73	-719,09	99,346	0,167	0,008
10	95.2	375	590	32.01	-1949,55	99,307	0	0,007
11	76.8	1195	2350	23.69	1563,08	99,327	0,015	0,013
12	115	683	1560	21.00	1563,08	99,493	0,03	0,017
13	43.4	109	213	74.87	272,59	99,54	0,038	0,009
14	475	972	1980	9.411	-718,41	99,508	0,013	0,009
15	30.0	95.2	401	91.85	5292,39	99,516	0,066	0,006
16	79.9	583	1130	26.00	-2842,4	99,425	0,012	0,016
17	5.83	25.3	44.1	443.8	-1693,11	99,015	0	0
18	28.5	74.4	199	108.4	560,04	98,941	0,029	0,009
19	165	711	1570	19.49	889,35	99,564	0,021	0,018
20	34.0	75.4	147	102.8	940,55	99,459	0,008	0,017
21	36.3	296	1360	61.11	-1790,13	99,633	0,047	0,007
22	38.7	115	235	80,35	1483	99,496	0,024	0,007
23	32.8	124	563	79.92	92,35	99,544	0,012	0,014
24	54.7	291	524	45.73	94,95	99,46	0,076	0
25	30.9	73.8	179	104.7	3167,62	99,48	0,137	0,012
26	38.7	115	235	80.35	-796,19	99,48	0	0,096
27	88.8	497	868	27.89	3698,18	99,447	0,18	0,015
28	10.7	43.7	94.1	357.4	-3548,35	99,397	0,116	0,008
29	415	919	1990	9.690	1442,28	99,578	0,029	0,011
30	15.2	79.6	183	184.8	1002,86	99,731	0,012	0,019
31	42.6	321	1980	53.45	1482,49	99,066	0,388	0,008
32	15.2	79.6	183	184.8	2227,81	99,202	0,196	0,012
33	88.1	425	796	28,65	1357,69	99,100	0,246	0,032
34	48.8	340	691	46.41	-342,78	99,603	0,039	0,009
35	294	460	688	13.91	-1325,9	99,558	0,011	0,006
36	77.6	1230	2380	23.37	-3114,45	99,595	0,01	0
37	91.4	700	1730	26.39	-0,62	99,347	0,07	0,006
38	35.6	245	1790	68.51	1726,78	99,483	0,015	0,009
39	69.2	299	482	40.48	823,57	99,296	0,079	0,016
40	230	553	1070	21.27	318,02	99,416	0,019	0,008
41	70.5	437	768	30.65	273,12	99,329	0,079	0
42	25.8	61.3	126	127.8	247,67	99,086	0	0,058
43	23.2	47.5	87.1	157.7	2247,05	99,477	0,107	0,009
44	230	553	1070	21.27	1040,25	99,437	0,017	0,009
45	25.8	61,3	126	127,8	-247,78	99,559	0,019	0,012
46	25.4	46.5	81.0	151.3	335,56	99,491	0,025	0,009
47	875	1540	2520	10.96	2065,1	99,332	0,103	0,011
48	12.9	35.3	64.3	278.7	-342	99,432	0,081	0
49	26.2	70.2	381	113.0	1240,49	99,517	0,092	0
50	27.4	66.3	143	118.6	3916,63	99,531	0,05	0,008

Y.A.; Yüzey Alanı,

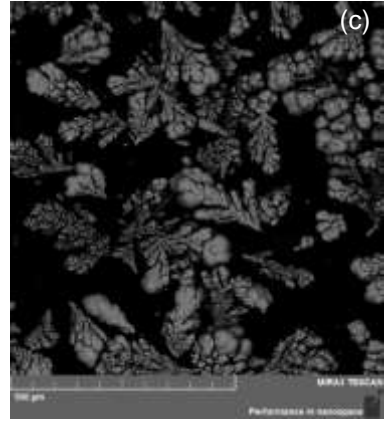
Tablo 4.8' de Run 17, 32, 31,9 ve 48 kodları ile verilen optimizasyon deneylerinden elde edilen tozların SEM fotoğrafları sunulmuştur. Deney şartları Tablo 4.7'de verilen X_1 , X_2 , X_3 ve X_4 kodları ile fotoğrafların altında verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde toz morfolojisine karıştırma hızının ve sıcaklığın büyük etkisi olduğu Şekil 4.19(a, c) deki SEM fotoğraflarından görülmektedir. Bu fotoğraflardan karıştırma hızı ve sıcaklık düştüğünde toz formu dentritik yapıdan küreselliğe doğru kaymakta ve ayrıca küresele daha yakın küçük boyutlu tozlar oluşmaktadır. Şekil 4.19(b, c ve d) ise benzer morfolojide ve tane boyutunda metal tozlarının oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.19(d)'de karnabahar formunda iri toz tanelerinin oluştuğu görülmektedir. Bunun nedeni yüksek akım yoğunluğu ile birlikte yüksek bakır derişimi olabilir. Bu durum fotoğrafların altındaki deney şartlarından anlaşılmaktadır. Yukarıdaki açıklamalar daha büyük büyütme oranlarında çekilmiş SEM fotoğraflarından (Şekil 4.14 (f-j)) daha net bir şekilde gözlemlenebilmektedir.



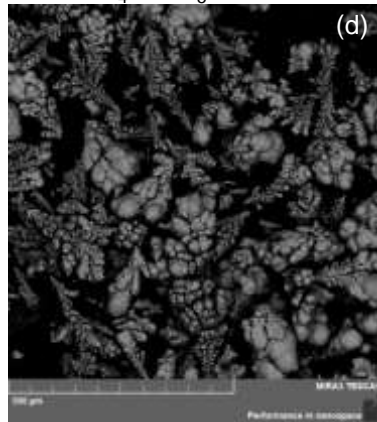
a) $X_1: 10, X_2:15, X_3: 90$
 $X_4: 25 X_5: 150$



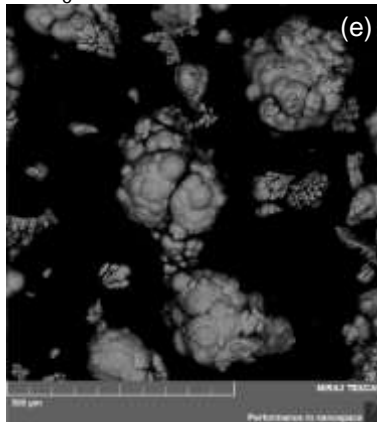
b) $X_1: 15, X_2:20, X_3: 125 X_4: 30$
 $X_5:399$



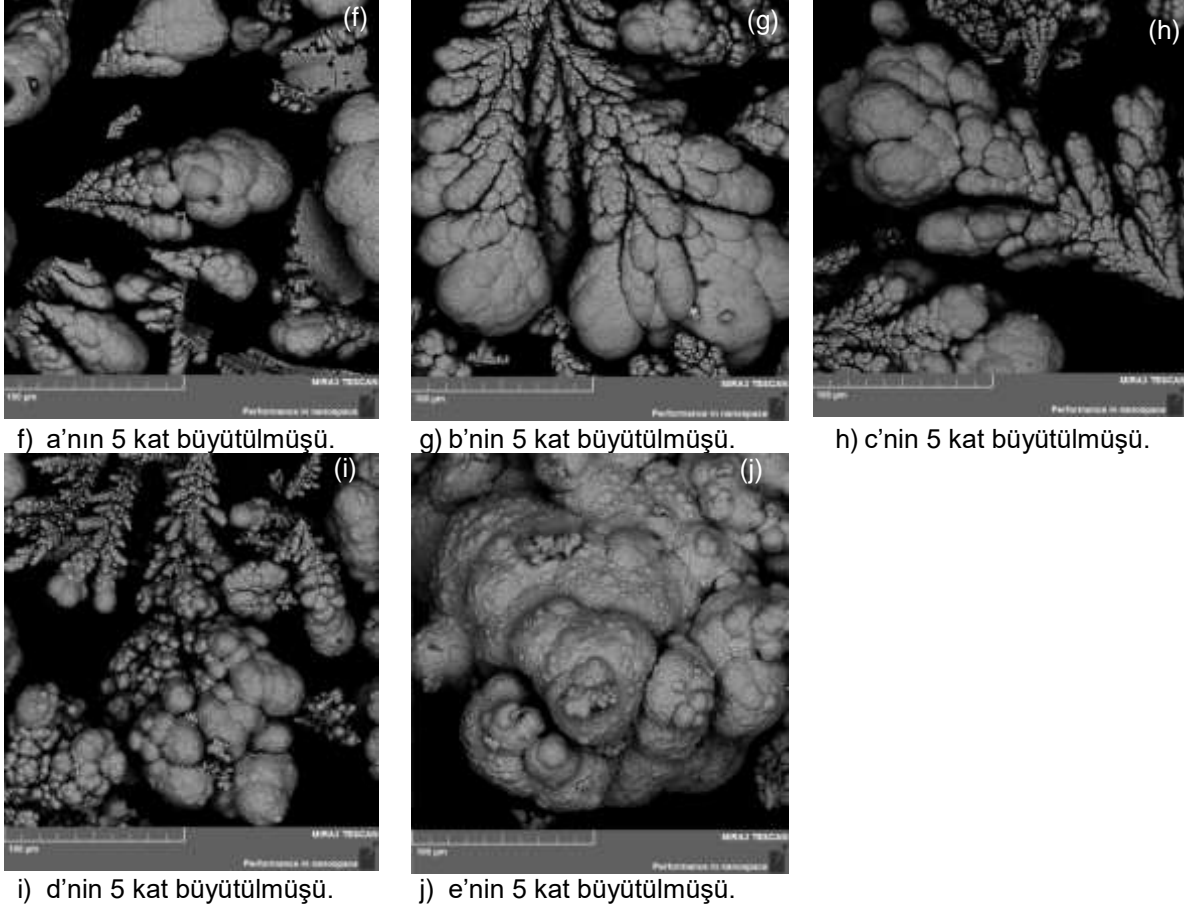
c) $X_1: 10, X_2:15, X_3: 90 X_4: 35$
 $X_5:350$



d) $X_1: 10, X_2:25, X_3: 160 X_4:$
 $25 X_5:350$



e) $X_1: 20, X_2:15, X_3: 160 X_4: 35$
 $X_5:150$



Şekil 4.19. Optimizasyon deneylerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları

4.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi söz konusu yazılım kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 4.9-14'de verilmiştir.

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Tablo 4.9-14'de elektro çözündürme-biriktirme prosesini tanımlayan modellerin ANOVA tablosu verilmiştir. Elde edilen modellerin F testi değerleri $Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{KV} ve Y_{AV} için sırasıyla 67,63, 587,80, 9,68 ve 14,09 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak elde edilen P:0,0001 değerinin 0,05'ten küçük olması elektro çözündürme- biriktirme prosesinin tanımlayan modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma metodu ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki



fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir. R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Kısaca yazılacak olursa $Y_{SÇ}$ modelinde R^2 değerinin 0,97, R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) 0,96 olarak bulunmuştur. Elde edilen model sokette çözünme prosesinin %97'sini açıklayabilmektedir.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değeri ise $Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{KV} ve Y_{AV} için sırasıyla 28, 82, 15, 18 olarak hesaplanmıştır. Bu ise modeldeki faktörlerin deney çıktılarını ($Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{KV} ve Y_{AV}) tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını tanımlayan modelin denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$Y_{SÇ} (g) = -0,52147+(0,01705*X_1)+ (0,035598*X_2)+ (0,000812*X_3)+ (0,010144*X_4)+ (0,000416*X_5)+ (0,000313*X_1*X_2)+(0,000103*X_1*X_3)+(0,001025*X_1*X_4)+(0,000026*X_1*X_5)-(2,8E-05*X_2*X_3)-(0,00011*X_2*X_4)-(5E-06*X_2*X_5)-(6,5E-05*X_3*X_4)+(2,75E-06*X_3*X_5)-(3E-05*X_4*X_5)-(0,0013*X_1*X_2)$$

$$Y_{BT} (g) = -0,445038014+ (0,037007574*X_1)-(0,007230121*X_2) +(0,00226651*X_3)+ (0,021827436*X_4)+ (0,00030704*X_5)+(0,00018375*X_1*X_2)-(7,67857E-06*X_1*X_3)+(6,125E-05*X_1*X_4)+(3,6875E-06*X_1*X_5)+(2,05357E-05*X_2*X_3)+(0,00024875*X_2*X_4)-(1,94375E-05*X_2*X_5)-(2,41071E-05*X_3*X_4)+(2,66964E-06*X_3*X_5)-(3,0625E-06*X_4*X_5)-(9,46729E-06*X_3^2)-(0,000374455*X_4^2)-(4,21841E-07*X_5^2)$$

$$Y_{AV} (%) = -25,3497-(2,61054*X_1) + (4,168047*X_2) + (0,594155*X_3)+ (2,540027*X_4)+ (0,100345*X_5)+(0,056382*X_1*X_2)+(0,010685*X_1*X_3)+ (0,079158*X_1*X_4)+ (0,002984*X_1*X_5) - (0,00346*X_2*X_3)- (0,01517*X_2*X_4)-(0,00054*X_2*X_5)- (0,00851*X_3*X_4)+(0,000308*X_3*X_5)-(0,00519*X_4*X_5)-(0,12582*X_1^2)-(0,10244*X_2^2)- (0,00175*X_3^2)$$

$$Y_{KV} (%) = -2,50993+(0,403266*X_1)- (1,11664*X_2)+ (0,436611*X_3)+ (4,229611*X_4)+ (0,063112*X_5)+ (0,023705*X_1*X_2)-(0,0031*X_1*X_3)-(0,008*X_1*X_4)+(0,000633*X_1*X_5)+ (0,002763*X_2*X_3)+ (0,039993*X_2*X_4)-(0,00284*X_2*X_5)-(0,00334*X_3*X_4)+(0,000396*X_3*X_5)- (0,00068*X_4*X_5)-(0,00167*X_3^2)-(0,06803*X_4^2)-(0,06803*X_5^2)$$



Tablo 4.9. Bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	17	1,23352	0,07256	67,62522	< 0.0001	anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0,288843	0,28884	269,1979	< 0.0001	
B-Cu Derisimi (g/L)	1	0,003127	0,00313	2,914034	0.0975	
C-Asit Derisimi (g/L)	1	1,36E-05	0,00001	0,012713	0.9109	
D-Sıcaklık (C)	1	0,014717	0,01472	13,71559	0.0008	
E-Karistirma Hizi (rpm)	1	0,000293	0,00029	0,272716	0.6051	
AB	1	0,001953	0,00195	1,820285	0.1867	
AC	1	0,01044	0,01044	9,730047	0.0038	
AD	1	0,021013	0,02101	19,58335	0.0001	
AE	1	0,005408	0,00541	5,040179	0.0318	
BC	1	0,000741	0,00074	0,690718	0.4121	
BD	1	0,000242	0,00024	0,225541	0.6381	
BE	1	0,0002	0,00020	0,186397	0.6688	
CD	1	0,004141	0,00414	3,858887	0.0582	
CE	1	0,002965	0,00296	2,762872	0.1062	
DE	1	0,007381	0,00738	6,879103	0.0132	
A ²	1	0,014335	0,01433	13,35997	0.0009	
B ²	1	0,005555	0,00556	5,17744	0.0297	
Artık	32	0,034335	0,00107			
Uyumsuzluk	25	0,030765	0,00123	2,413058	0.1158	anlamsız
Teorik hata	7	0,00357	0,00051			
Toplam	49	1,267862				
R ²	0,97					
R ² _{adj}	0,96					
Pred R-Squared	0,93					
Doğru kesinlik	28,61					



Tablo 4.10. Bakır esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	18	1,663709	0,092428	587,7967	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu	1	0,474945	0,474945	3020,41	< 0.0001	
B-Cu Derisimi	1	0,001413	0,001413	8,984476	0.0053	
C-Asit Derisimi	1	0,000212	0,000212	1,348111	0.2545	
D-Sıcaklık	1	0,000835	0,000835	5,308068	0.0281	
E-Karıştırma Hizi	1	0,000821	0,000821	5,222168	0.0293	
AB	1	0,000675	0,000675	4,294443	0.0466	
AC	1	5,78E-05	5,78E-05	0,367459	0.5488	
AD	1	7,5E-05	7,5E-05	0,47716	0.4949	
AE	1	0,000109	0,000109	0,691793	0.4119	
BC	1	0,000413	0,000413	2,628257	0.1151	
BD	1	0,001238	0,001238	7,870065	0.0086	
BE	1	0,003023	0,003023	19,22175	0.0001	
CD	1	0,00057	0,00057	3,621927	0.0663	
CE	1	0,002794	0,002794	17,76702	0.0002	
DE	1	7,5E-05	7,5E-05	0,47716	0.4949	
C ²	1	0,001694	0,001694	10,77331	0.0026	
D ²	1	0,001104	0,001104	7,019461	0.0126	
E ²	1	0,000224	0,000224	1,425354	0.2416	
Artık	31	0,004875	0,000157			
Uyumsuzluk	24	0,004401	0,000183	2,710995	0.0886	Anlamsız
Teorik hata	7	0,000474	6,76E-05			
Toplam	49	1,668584				
R ²	0,99					
R ² _{adj}	0,99					
Pred R-Squared	0,99					
Doğru kesinlik	82,18					



Tablo 4.11. Bakır esaslı soketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

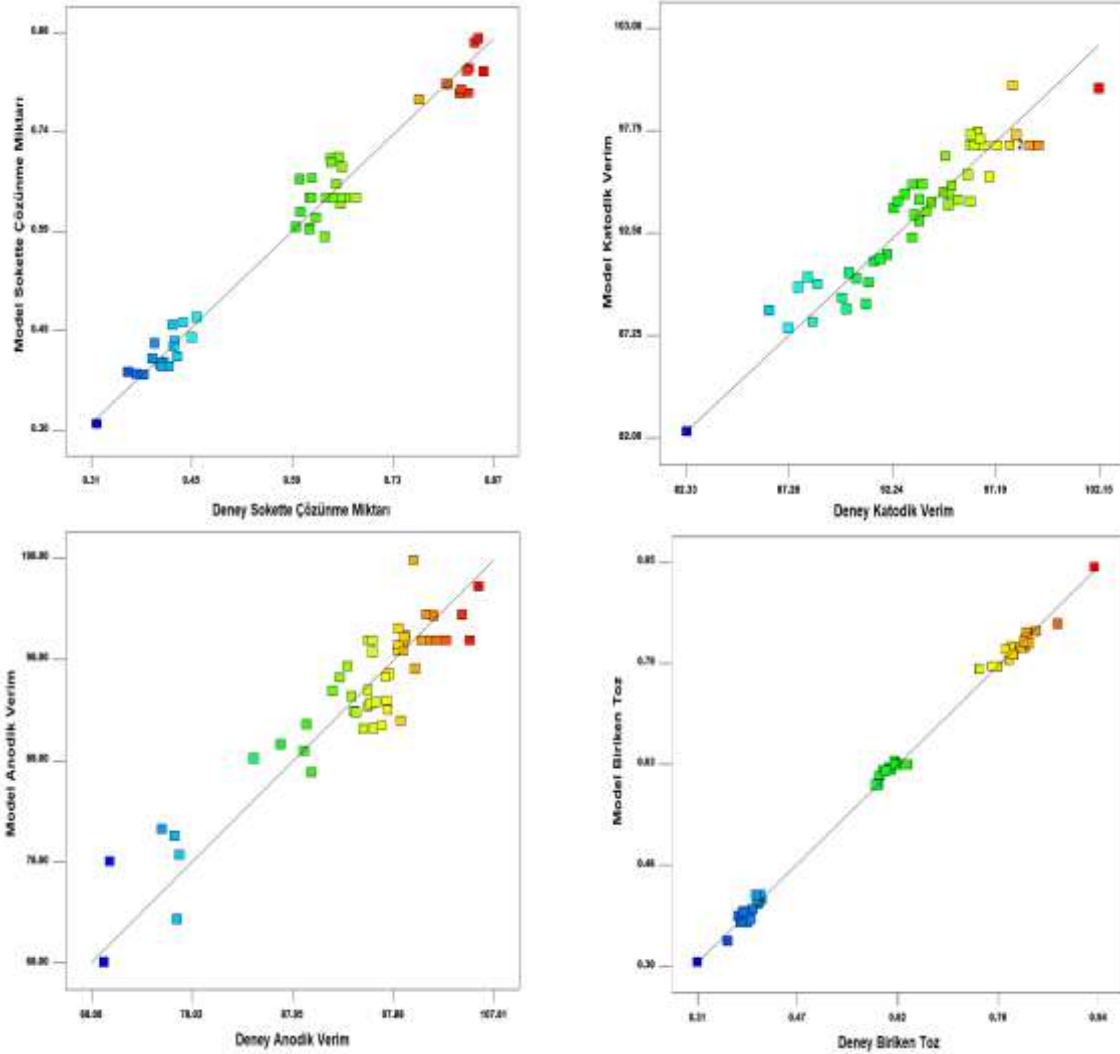
Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	18	3202,894825	177,9386	9,677089	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu	1	2,571595063	2,571595	0,139855	0.7110	
B-Cu Derisimi	1	33,14216277	33,14216	1,802418	0.1892	
C-Asit Derisimi	1	1,121322724	1,121323	0,060982	0.8066	
D-Sıcaklık	1	418,5232485	418,5232	22,76115	< 0.0001	
E-Karıştırma Hizi	1	19,00044478	19,00044	1,033328	0.3172	
AB	1	63,57885766	63,57886	3,4577	0.0725	
AC	1	111,8865756	111,8866	6,084887	0.0194	
AD	1	125,320188	125,3202	6,815467	0.0138	
AE	1	71,21157019	71,21157	3,8728	0.0581	
BC	1	11,69905686	11,69906	0,636246	0.4311	
BD	1	4,602076005	4,602076	0,250281	0.6204	
BE	1	2,33551777	2,335518	0,127016	0.7240	
CD	1	70,9992	70,99925	3,861254	0.0584	
CE	1	37,137	37,13777	2,019716	0.1653	
DE	1	215,456	215,4561	11,71745	0.0018	
A ²	1	124,608	124,609	6,776786	0.0140	
B ²	1	82,6018	82,60186	4,492255	0.0422	
C ²	1	57,9322	57,93225	3,150612	0.0857	
Artık	31	570,016	18,38762			
Uyumsuzluk	24	484,1117727	20,17132	1,64368	0.2567	Anlamsız
Teorik hata	7	85,90435045	12,27205			
Toplam	49	3772,910948				
R ²	0,85					
R ² _{adj}	0,77					
Pred R-Squared	0,60					
Doğru kesinlik	15,03					



Tablo 4.12. Bakır esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	18	641,47734	35,63763	14,08855	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu	1	14,93612	14,93612	5,904665	0.0211	
B-Cu Derisimi	1	29,69748	29,69748	11,74025	0.0017	
C-Asit Derisimi	1	0,52587	0,525875	0,207893	0.6516	
D-Sıcaklık	1	23,53938	23,53938	9,305778	0.0047	
E-Karıştırma Hizi	1	15,59833	15,59833	6,166458	0.0186	
AB	1	11,23854	11,23854	4,44291	0.0432	
AC	1	9,39090	9,3909	3,712486	0.0632	
AD	1	1,27956	1,279558	0,505845	0.4823	
AE	1	3,20165	3,201645	1,2657	0.2692	
BC	1	7,48235	7,482349	2,957982	0.0954	
BD	1	31,98896	31,98896	12,64613	0.0012	
BE	1	64,66782	64,66782	25,565	< 0.0001	
CD	1	10,96444	10,96444	4,33455	0.0457	
CE	1	61,40230	61,4023	24,27405	< 0.0001	
DE	1	3,65848	3,658479	1,446299	0.2382	
C ²	1	52,80899	52,80899	20,87687	< 0.0001	
D ²	1	36,43271	36,43271	14,40287	0.0006	
E ²	1	10,26939	10,26939	4,059776	0.0527	
Artık	31	78,41589	2,529545			
Uyumsuzluk	24	67,02174	2,792572	1,715617	0.2370	Anlamsız
Teorik hata	7	11,39416	1,627736			
Toplam	49	719,89323				
R ²	0,89					
R ² _{adj}	0,83					
Pred R-Squared	0,70					
Doğru kesinlik	18,06					

Şekil 4.20'de Merkezi kompozit dizayndan elde edilen denklemlerle hesaplanan soket çözünme miktarı, anodik verim, katotta biriken toz miktarı ve katodik verimin deney sonuçları ile karşılaştırılması için grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere model yardımıyla yapılan tahminlerin deney sonuçlarına yakın olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.20. Deney sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılması

Elektro biriktirme-çözündürme optimizasyon deneyleri sonrasında tozların tane boyutu analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde Run 5,6,11,19 gibi bazı deneylerde özellikle D50 ve D90 sütunlarında çok büyük sayılabilecek 900 µm değerinin üstünde değerler görülmektedir. Bu değerlerin bu kadar büyük çıkmasının iki sebebi olabileceği düşünülmektedir. Tozların aglomere olmasından kaynaklı olarak tane boyutunun büyük çıkması bunlardan bir tanesidir. Diğer bir sebep ise tane boyut analizi yapılan örnek numunenin içerisine elmas parçacıkların karışması ihtimalidir. İkinci ihtimal çok daha olasıdır. Ön çalışmalar ve optimizasyon deneyleri Şekil 3.2’de fotoğrafı verilen hücre içerisinde yapılmıştır. Dolayısıyla sokette çözünme başladığında elmaslar ve metal tozları hücre altında birirmektedir. Tablo 4.7 incelendiğinde deney sonrasında 0,3 ila 0,9 g aralığında toz elde edilmiştir. Bu nedenle tane boyut analizi için çok az miktarda toz kullanılmıştır. Toz örneklerin içerisinde bir elmas partikülünün bulunması bile tane boyut analizini tamamen değiştirmektedir. Yukarıda sıralanan sebeplerden dolayı tozların tane



boyut analizleri tutarsızlıklar bulunmaktadır. Bu nedenle tozların tane boyutlarının ANOVA analizinden anlaşılacağı üzere özellikle R^2_{pre} değerleri düşük olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.13. Bakır esaslı socketin D10 tane boyutu analizinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	463612,15	42143.15	2.47	0.0193	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu	1	471.99	471.99	0.028	0.8689	
B-Cu Derisimi	1	14369.60	14369.60	0.84	0.3649	
C-Asit Derisimi	1	8559.71	8559.71	0.50	0.4834	
D-Sıcaklık	1	1.41225	141205	8.26	0.0066	
E-Karıştırma Hizi	1	89333.94	89333.94	5.23	0.0279	
AB	1	80010.00	80010.00	4.68	0.0368	
AC	1	30079.91	30079.91	1.76	0.1924	
AD	1	101205,23	101205	5.93	0.0197	
BC	1	26478.76	26478.76	1.55	0.2208	
BD	1	97207.43	97207.43	5.69	0.0221	
CD	1	22023.76	22023.76	1.29	0.2633	
Artık	38		17083.21			
Uyumsuzluk	31		17078.20	1.00	0.5511	Anlamsız
Teorik hata	7		17105.39			
Toplam	49					
R^2	0,41					
R^2_{adj}	0,24					
Pred R-Squared	0,13					
Doğru kesinlik	7,65					



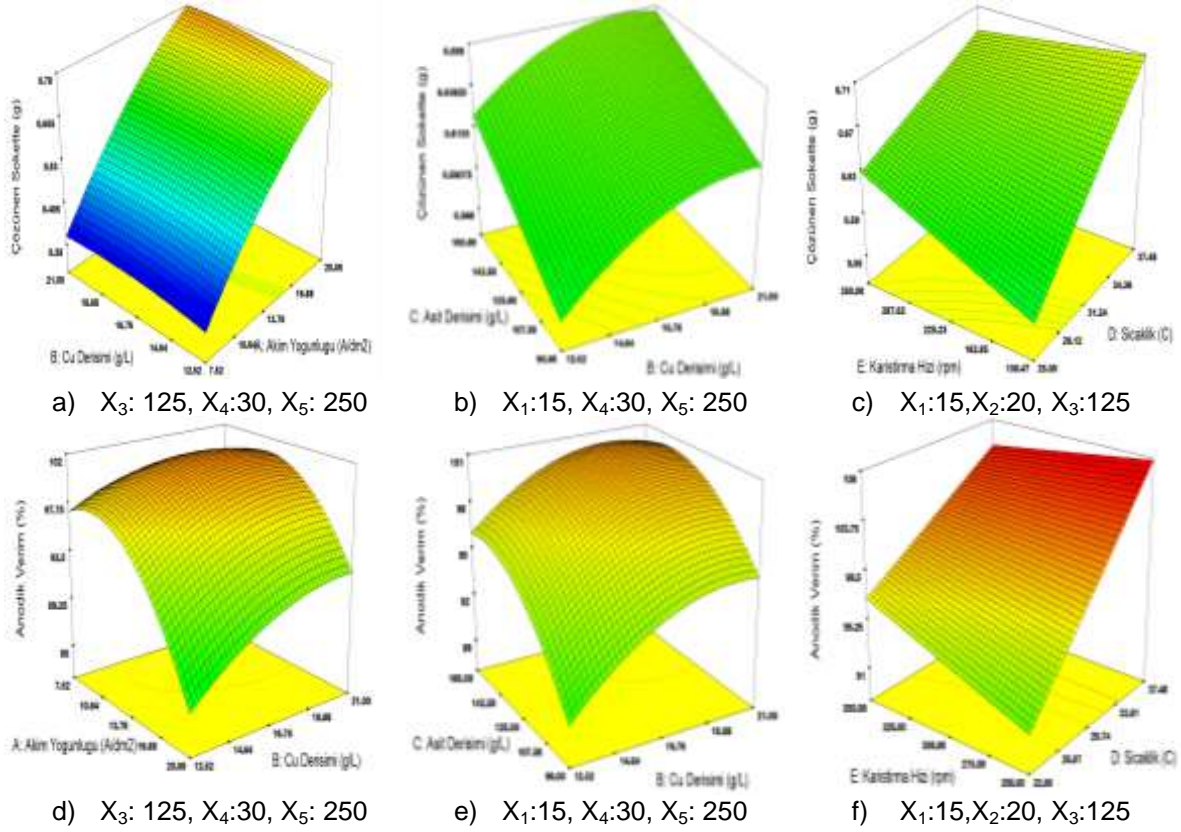
Tablo 4.14. Bakır esaslı soketin D50 tane boyutu analizinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	2.410+006	42143.15	2.47	0.0193	Anlamlı
A-Akım Yoğunluğu	1	642.37	471.99	0.028	0.8689	
B-Cu Derişimi	1	98901.07	14369.60	0.84	0.3649	
C-Asit Derişimi	1	101.23	8559.71	0.50	0.4834	
D-Sıcaklık	1	7.858E+005	141205	8.26	0.0066	
E-Karıştırma Hizi	1	1.046E+005	89333.94	5.23	0.0279	
AB	1	2.003E+005	80010.00	4.68	0.0368	
AC	1	2.036E+005	30079.91	1.76	0.1924	
AD	1	8.450E+005	101205	5.93	0.0197	
BC	1	2.257E+005	26478.76	1.55	0.2208	
BD	1	3.068E+005	97207.43	5.69	0.0221	
CD	1	1.757E+005	22023.76	1.29	0.2633	
Artık	38	84944.12	17083.21			
Uyumsuzluk	31	4.040E+006	17078.20	1.00	0.5511	Anlamsız
Teorik hata	7	2.974E+006	17105.39			
Toplam	49	1.065E+006				
R ²	0,41					
R ² _{adj}	0,24					
Pred R-Squared	0,13					
Doğru kesinlik	7,65					

4.3.2 Soket Çözünme Miktarını ve Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Şekil 4.21'de matematiksel modellerden elde edilen verilerle çizilmiş sokette çözünme miktarını ve anodik verimi tanımlayan cevap yüzey grafikleri verilmiştir. Şekil 4.20 a'da akım yoğunluğu ile elektrolit bakır derişiminin değişimi ile soketin çözünme miktarındaki değişim görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile soketin çözünme miktarının lineer olarak arttığı görülmektedir. Diğer taraftan anodik verimin etkisini incelemek üzere çizilen Şekil 4.20d incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile bir miktar anodik verim artmakta ardından düşmektedir. Bu etkinin düşük bakır konsantrasyonunda daha belirginleştiği görülmektedir. Şekil 4.21b'de ise asit derişimi ile bakır derişiminin artışı ile soketin çözünme miktarının arttığı görülmektedir. Asit derişiminin artması çözünmeye olumlu katkı sağladığı ön çalışmalarda da belirtilmiştir. Şekil 4.20e'de ise bakır derişimi ve asit derişiminin sinerjik etkisi görülmektedir. İki bileşeninde artırılması ile anodik verimin arttığı görülmektedir. Şekil 4.21c

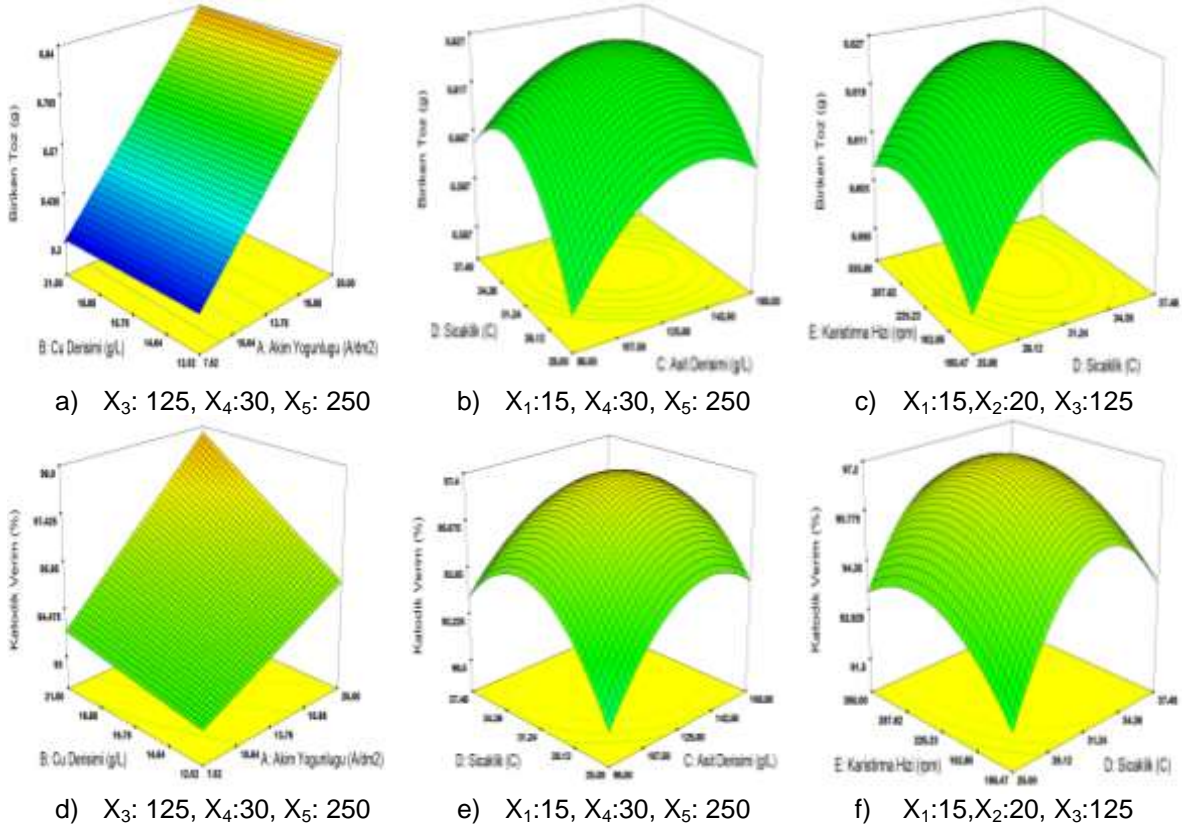
ve f'de ise karıştırma hızı ile sıcaklığın socketin çözünmesine etkisi verilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere karıştırma hızı ve sıcaklığın artması ile socketin çözünme miktarı ve anodik verim artmaktadır.



Şekil 4.20. a. Sokette çözünme miktarı için a) Bakır derişimi-Akım Yoğunluğu b) Asit Derişimi- Bakır derişimi c) Sıcaklık - karıştırma hızının etkisi. Anodik verim için d) Bakır derişimi-Akım e)Asit Derişimi- Bakır derişimi, f Sıcaklık - karıştırma hızının etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.

4.3.3 Katotta Biriken Toz ve Katodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Üretilen tozun miktarını ve katodik verimin tanımlayan modellerden elde edilen grafikler Şekil 4.21'de verilmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile lineer olarak biriken tozun arttığı görülmektedir. Şekil 4.21d'de yüksek akım yoğunluğu uygulandığında bakır derişiminin etkisi belirginleşmektedir. Şekil 4.21 b'de asit derişiminin 125g/L değerine kadar artması ile toz miktarının arttığı ardından düşme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara benzer sonuçlar katodik verimde de elde edilmiştir.



Şekil 4.21. a. Katotta biriken toz için a) Bakır derişimi-Akım Yoğunluğu b) Asit Derişimi-Sıcaklık c) Sıcaklık - karışırma hızının etkisi. Katodik verim için d) Bakır derişimi-Akım e)Asit Derişimi- Sıcaklık, f) Sıcaklık - karışırma hızının etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri.

4.3.2 Optimizasyon Çalışmaları Sonrası Elde Edilen Veriler Doğrultusunda Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesinde Değerleri Maksimum Yapan Değerler

Soket çözünme, toz biriktirme, anodik ve katodik verimleri maksimum yapan elektroliz parametrelerinden ilk 10 adeti Tablo 4.15'da verilmiştir. Simülasyon grafikleri değişkenlerin amaç fonksiyonlarını nasıl etkilediğini gösterse de bütün değişkenlerin bir arada dikkate alınarak amaç fonksiyonlarını maksimum yaptığı değişkenlerin optimum değerlerinin bulunması açısından yetersiz olabilir. Design Expert yazılımı ile amaç fonksiyonları (soket çözünme miktarı ve anodik verim) maksimum yapan optimum değişken değerleri Tablo 4.15'de görüldüğü gibidir.



Tablo 4.15 Soket çözünme, toz biriktirme, anodik ve katodik verimleri maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

No	Akım Y.(A/dm ²)	[Cu ⁺²] (g/L)	Asit D. (g/L)	Sıcaklık (°C)	K. Hızı, (rpm)	Soket Ç. (g)	Biriken toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Desirability
1	20	21	132.96	35.2	258.77	0.858	0.839	99.994	98.4787	0.86737
2	20	21	133.14	35.16	261.47	0.858	0.839	99.964	98.4921	0.86735
3	20	20.99	130.35	35.51	246.69	0.858	0.839	100.141	98.4016	0.86725
4	20	21	127.27	35.87	230.81	0.858	0.838	100.324	98.2873	0.86687
5	20	21	129.01	35.76	232.08	0.858	0.838	100.287	98.3051	0.86685
6	20	21	126.12	36	224.95	0.858	0.838	100.400	98.2328	0.86659
7	20	21	124.55	36.04	230.38	0.858	0.838	100.384	98.2372	0.86657
8	20	21	133.79	34.83	288.73	0.858	0.840	99.7225	98.5132	0.86595
9	20	21	136.07	34.6	294.18	0.858	0.840	99.6638	98.5408	0.86592
10	20	21	124.35	36.38	215.53	0.859	0.837	100.715	98.0325	0.86580

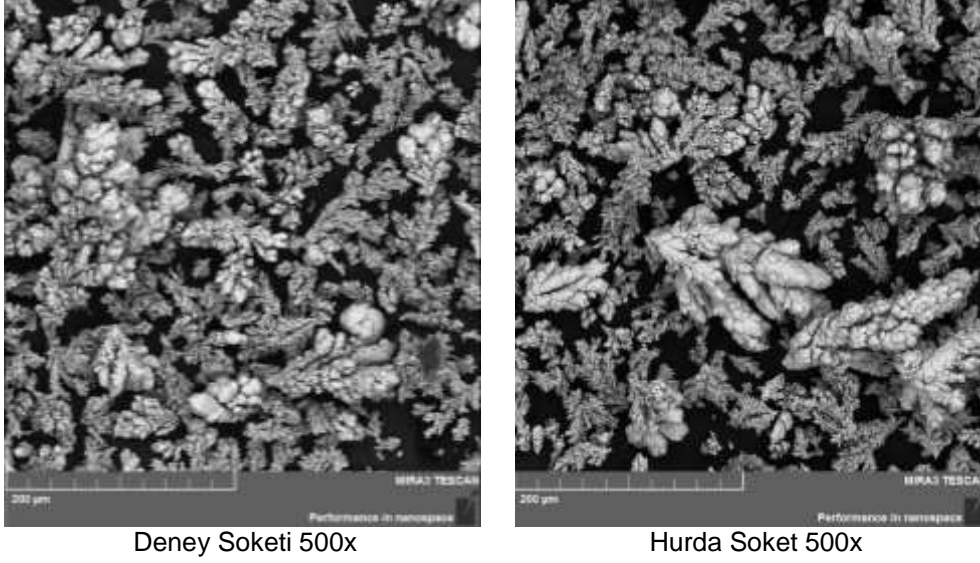
4.3.3. Üretilen Tozların Karakterizasyonu

Tablo 4.15'de verilen optimum noktalardan 1. Sırada yer alan deney koşullarında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyleri hücrede 1 saat ve prototipte 3 saat sürdürülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir. Prototip çalışmalarında bakır kompozisyonu %80 ve üstünde olan bakır hurda soketler kullanılmıştır. Tabloda görüldüğü üzere deney soketleri ile yapılan deneylerde modelin tahmini sonuçlarına yakın sonuçlara ulaşılrken prototip çalışmalarında ve hurda soketlerle hücre içinde yapılan deneylerin sonuçlarında farklılıklar görülmektedir. Özellikle hurda soketin çözünme davranışının deney soketinden farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi deney soketlerinin hurda soketlerden farklı kompozisyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Prototip çalışmalarında karıştırma mekanizmasının olmaması da sonuçları etkilemektedir.

Tablo 4.16 Optimum deney koşullarında prototip ve hücrede yapılan deneyler

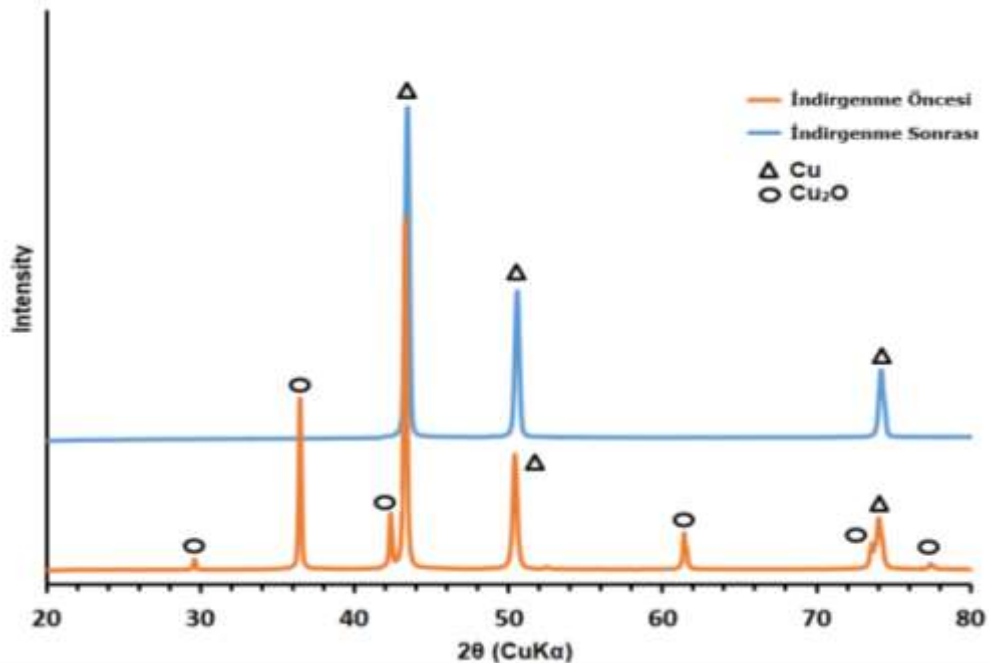
	Akım Y.(A/dm ²)	Cu ⁺² (g/L)	H ₂ SO ₄ Derişimi (g/L)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn
Model	20	21	124,87	36.5	210,70	0.858	0,835	102,32	97,909		
Prototip 3 saat	20	21	124,87	36.5	0	29,10	28,427	78,69	76,864	96,61	1,37
Deney soket hücre 1 saat	20	21	124,87	36.5	210,70	0,835	0,794	97,14	92,379	99,47	
Hurda soket hücre 1 saat	20	21	124,87	36.5	210,70	0,522	0,823	60,73	95,750	99,26	

Deney soketi ile hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları incelendiğinde Toz morfolojisinin birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. Her iki yapıda da çoğunlukla dentrit tozlar görülmektedir. Dentritlerden büyümüş iri masif tozlarda yapıda mevcuttur.



Şekil 4.22. Deney hücresinde deney soketi ve hurda soketi kullanılarak üretilen tozların SEM fotoğrafları

Prototipten üretilen tozların XRD analizi Şekil 4.23’de verilmiştir. Prototipte üretilen tozların XRD’si incelendiğinde yapıda Cu_2O ve Cu yapıları mevcuttur. Oksitlenmiş tozların indirgenmesi için %95 Argon- %5 H_2 atmosferinde $350\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 2 saat indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi sonrasında tozun XRD analizi yine Şekil 4.23’de verilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere indirgeme işlemi sonrasında yapıda sadece Cu görülmektedir.

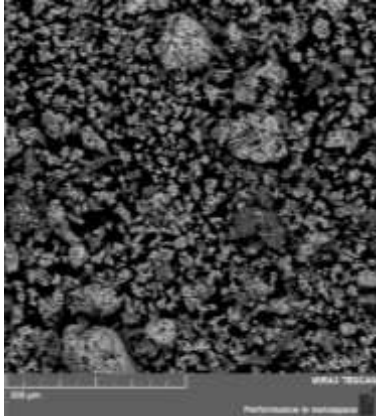


Şekil 4.23. Prototipten üretilen tozun XRD analizi

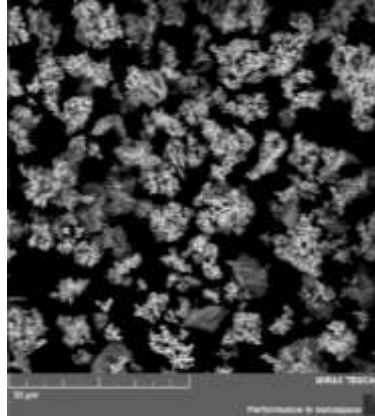
Şekil 4.24’de ise prototipten üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrasında SEM fotoğrafları görülmektedir. Prototipte üretilen tozun tane boyutu hücrelerde üretilen tozların tane boyutundan daha küçük olduğu anlaşılmıştır. İndirgeme öncesi fotoğraflar incelendiğinde tozların dentrit yapıda olduğu görülmektedir. İndirgeme sonrasında ise tozlar küresel forma yakın hale gelmiş ve toz boyutunun küçüldüğü SEM fotoğraflarından görülmektedir. Toz boyutunun analizi için indirgeme sonrası tane boyut analizi yapılmıştır. Tane boyut analizinin sonuçları ise Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.17. Prototip çalışmalarında üretilen tozların tane boyut dağılımı

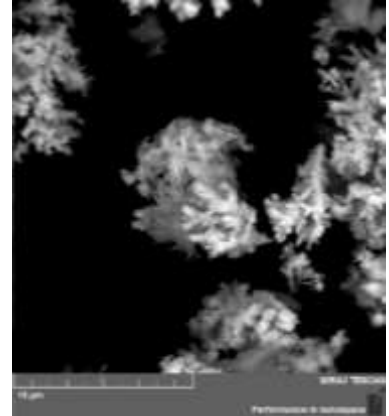
	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)
İndirgeme Öncesi	9,30	38,00	148,00
İndirgeme Sonrası	3,27	23,30	89,50



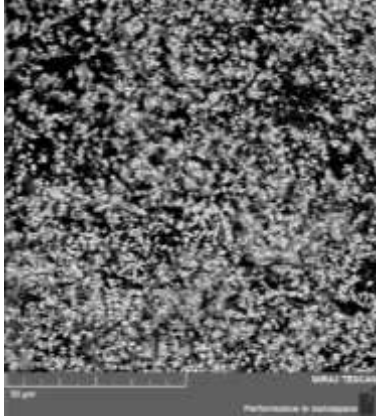
Prototip İndirgeme Öncesi
500X



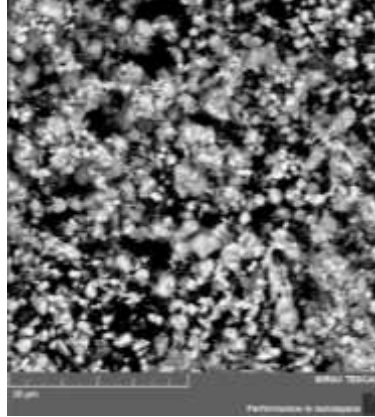
Prototip İndirgeme Öncesi
2000X



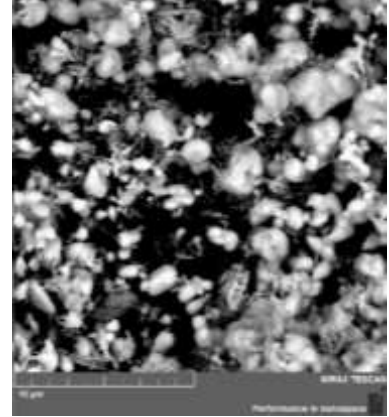
Prototip İndirgeme Öncesi
10000X



Prototip İndirgeme sonrası
2000X



Prototip İndirgeme sonrası
5000X



Prototip İndirgeme sonrası
10000X

Şekil 4.24. Prototipten üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları



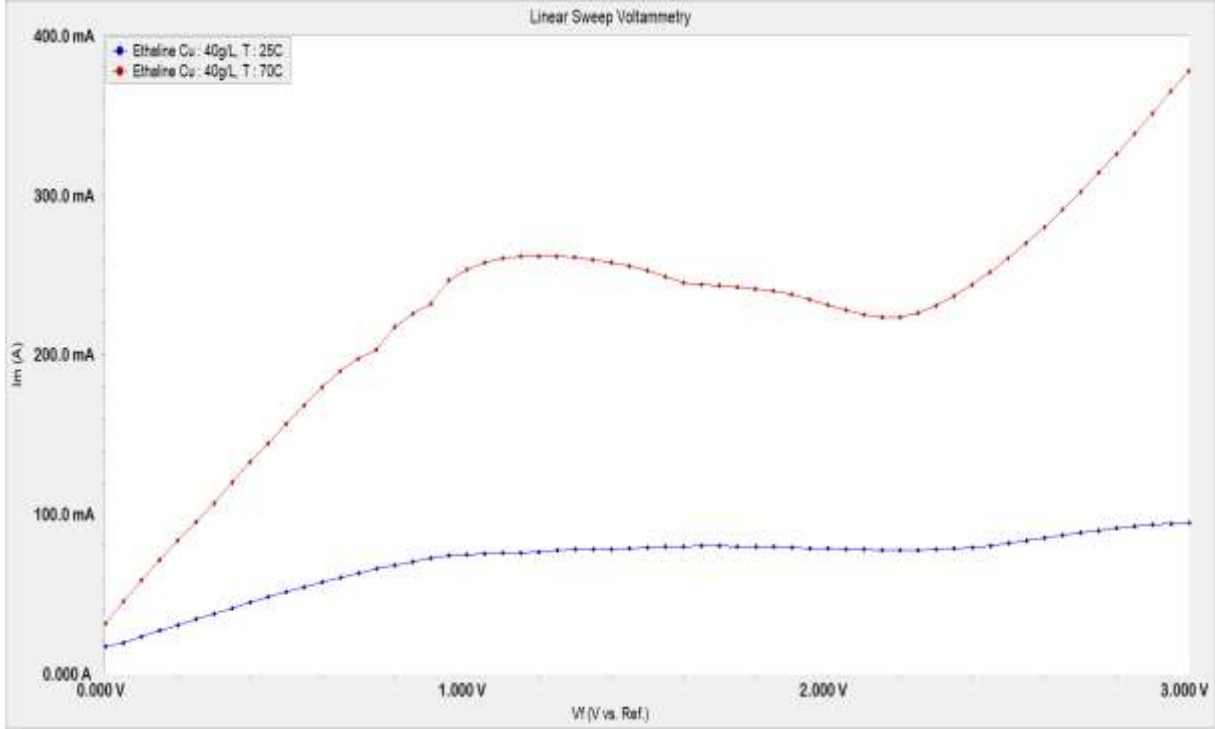
5. İYONİK SIVI İÇEREN ELEKTROLİTLER İLE BAKIR ESASLI SOKETLERİN ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME ÇALIŞMALARI

5.1 İyonik Çözeltilerde Bakır Esaslı Soketler İçin Polarizasyon Çalışmaları

İyonik çözeltilerde bakır soketlerin elektro çözündürme- biriktirme işlemleri için farklı iyonik sıvılar İLE denemeler yapılmıştır. Kolin klorür (Choline chloride) tuzu ile etilen glikol (ethylene glycol), ve kolin klorür (Choline chloride) ile üre karıştırılarak iyonik sıvılar hazırlanmıştır. İyonik sıvıların hazırlanması metot bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Bakır esaslı soketler için yapılan iyonik sıvı çalışmalarından elektrolit bakır derişimi (CuCl_2). $2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak ayarlanmıştır.

5.1.1 Anodik polarizasyon eğrileri

Şekil 5.1'de saf ethaline ile 40g/L Cu^{+2} derişimi ile hazırlanmış elektrolit ortamında yapılan bakır soketin oda sıcaklığındaki ve 70 °C'deki anodik polarizasyon eğrisi görülmektedir. 70 °C'de yapılan deneyde anodik akımın daha yüksek olduğu görülmektedir. Artan viskozite ve metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta daha iyi çözünmesinden dolayı 70 °C'de yapılan polarizasyon çalışmasında anodik akımın daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktif çözünme bölgesi olarak değerlendirilen 949mV (250mA) değerine kadar lineer bir artış görülmüştür. Bu bölgeden sonra bakırın sulu çözeltide anodik polarizasyon eğrilerinde rastlanan, bakır bileşiklerinin (bakır sülfat gibi) anot yüzeyinde birikerek sebep olduğu pasivasyona benzer davranışlara saf ethaline ile yapılan çalışmalarda rastlanmamıştır. Bunun nedeni sulu çözelti olmaması ve sülfürik asit gibi asitleri içermemesi olabilir. Yani soketten çözünen bakır iyonlarının anot elektrot üzerine çökmesini sağlayacak anyonların olmaması olabilir. Ancak ethaline ile hazırlanan elektrolitin direncinin oda sıcaklığında çok yüksek olduğu Şekil 5.1 deki anodik polarizasyon eğrisinden görülmektedir.



Şekil 5.1. Ethaline 25 °C ve 70 °C'de anodik polarizasyon eğrileri (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S).

Polarizasyon çalışmaları öncesinde ethaline ve ChCl-üre iyonik sıvıları ile deneme deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Sulu elektrolitler ile yapılan bakır soketlerin ön çalışmalarında yüksek akım verimi elde edilen 40g/L Cu derişiminde bakır eklenen ve ethaline içerisine bakır eklenmeden deneyler yapılmıştır. Ethaline iyonik sıvısına eklenen bakır derişiminin artması ile elektrolit iletkenliği artmıştır. $15\text{A}/\text{dm}^2$ (0,54A) akım yoğunluğu elde etmek için gerekli potansiyel 24,6V'dan 14,6V değerine kadar düşmüştür. Tablo 5.1'de 1 saat yapılan deney verilerinden görüldüğü üzere soketteki azalma miktarı 40g/L bakır derişimi kullanıldığında 0,429g iken ethaline içerisine bakır eklenmeden yapılan deneyde soket 0,238g çözünmüştür. Elde edilen toz metal miktarları da bakır derişimi yüksek olan deneyde daha fazladır. Deneyler oda sıcaklığı ve 70 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yapıldı. Soket çözünme miktarları incelendiğinde 70 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde soketin daha fazla çözüldüğü görülmektedir. Fakat katot üstünde biriken tozlar incelendiğinde ise oda sıcaklığında yapılan deneylerde daha fazla toz elde edildiği anlaşılmıştır. 70 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde elektrolitin köpürdüğü Şekil 5.2'de (hücre kapağı üzerindeki yeşil renkli bölge) görülmektedir. Bu ise yüksek sıcaklıklarda ethaline ile çalışmayı zorlaştırmaktadır. Ek olarak Tablo 5.1'de 1. satırdaki deney ile 3. satırdaki deneylerde görüldüğü üzere köpürmeden dolayı yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde daha az toz elde edilmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

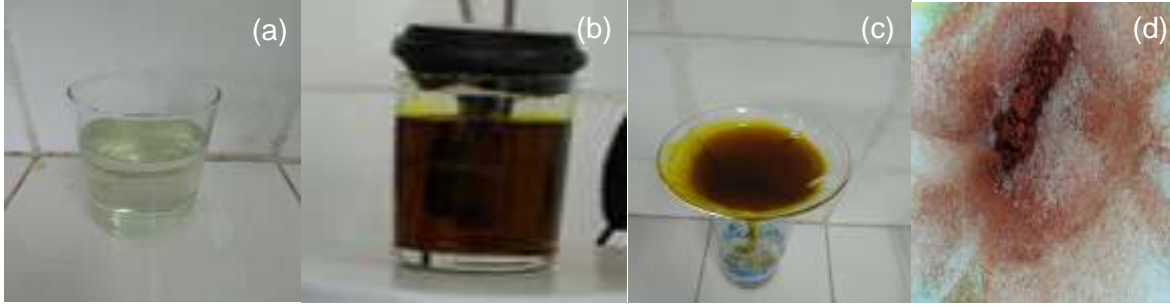
Tablo 5.1. Ethaline ve ChCl-Üre ile yapılan ön çalışmalar (Deney süresi 1 saat.)

Elektrolit Türü	Sıcaklık (°C)	[Cu ⁺²] (g/L)	Akım (A)	Başlangıç gerilimi (V)	Bitiş gerilimi (V)	Çözünen Soket (g)	Biriken Toz (g)
Ethaline	25°C	0g/L	0.54	24.6	15.7	0.238	0.103
Ethaline	25°C	40g/L	0.54	16.4	9.2	0.429	0.422
Ethaline	70 °C	0g/L	0.54	22.1	14.2	0.153	0.087
Ethaline	70 °C	40g/L	0.54	9.2	6.7	0.638	0.142
ChCl+urea	25 °C	0g/L	0.54	29.8	22.4	0.371	0.000
ChCl+urea	25 °C	40g/L	0.54	24.3	16.9	0.159	0.046
ChCl+urea	70 °C	0g/L	0.54	20.3	12.7	0.080	0.000
ChCl+urea	70 °C	40g/L	0.54	14.9	9.1	0.325	0.125

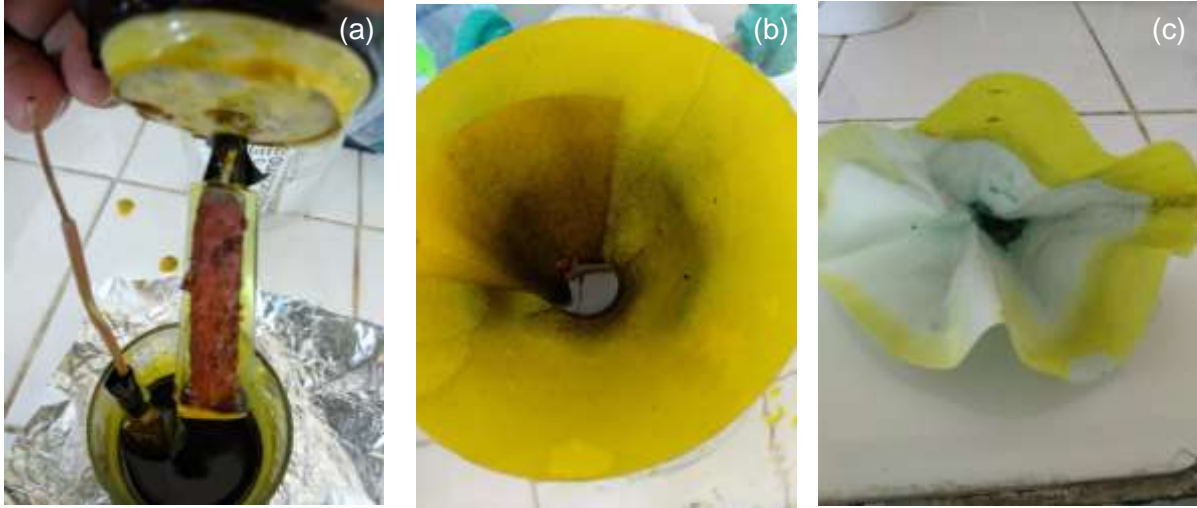


Şekil 5.2. Bakır soketin 70 °C'de ethaline iyonik sıvısı ile yapılan deneyde köpürmenin gösterimi.

Soket çözünme miktarları incelendiğinde (Tablo 5.1) ethaline ile yapılan çalışmalarda, ChCl-üre iyonik sıvısından daha fazla çözünme olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.3'de ethaline iyonik sıvısı ile yapılan deneylerin fotoğrafları görülmektedir. Ethaline ile oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda 0,422g toz üretilmiştir. ChCl-üre iyonik sıvısında 70 °C'de 0,125g katotta ağırlık artışı olmuştur ve Şekil 5.4'de görüldüğü üzere katot üstünde kaplama oluşmuş ve bunun üstünde toz oluşmuştur. Elektrolit süzöldükten sonra filtre kağıdında az miktarda bakır elde edilmiştir. Ethaline ile yapılan deneyler sonrasında filtre kağıdı üzerindeki bakır tozu saf su ile temizlenirken üre ile yapılan çalışmalarda filtre kağıdının temizlenmesinde zorluklar yaşanmıştır. Filtre kağıdının bol su ile yıkandıktan sonra kurduğunda Şekil 4.18 (c)'de görüldüğü üzere filtre kağıdının kenarlarından tekrar sararmaya başladığı görülmektedir. Bu durum bakır tozunda üre kalıntıları kalabileceğini gösteriyor. Fakat ethaline ile yapılan çalışmalarda Şekil 4.18 (c)'de görüldüğü üzere su ile yıkandıktan sonra filtre kağıdı temizlenmektedir.



Şekil 5.3. Ethaline iyonik sıvısı ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a)Saf Ethaline, (b)Ethalin elektrolitine bakır klorür eklenmesi, (c) Deney sonrası filtrleme işlemi, (d) Katotta toplanan tozun filtre kağıdında görünümü.



Şekil 5.4. ChCl-urea ile 70°C'de 40g/L ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a. ChCl-üre iyonik sıvısının deney sonrası katotta oluşan tozun fotoğrafı b. Elektrolit süzülürken çekilmiş fotoğraf c. Filtre kağıdı saf su ile temizlendikten sonra kururken filtre kağıdındaki renk değişimini gösteren fotoğraf)

Tablo 5.1'de deney başlangıcında uygulanan voltaj değerleri ile deney sonundaki voltaj değerleri incelendiğinde 0,54 A ($15A/dm^2$) akım uygulamak için gerekli olan voltajın çok yüksek olduğu görülmektedir. Deep ötektik sıvıların viskozitelerinin geleneksel çözeltilere göre yüksek olduğu bilinmektedir. Elektrolitik içerisinde katot temas ettikten sonra katot yüzeyinde ince bir film tabakası (double layer) oluşur. Elektrolitin viskozitesine bağlı olarak bu tabakanın kalınlığı değişir. Elektrolitin viskozitesinin artması ile film kalınlığı artar. Bu ise katodik reaksiyonların gerçekleşmesini zorlaştırmaktadır. Mood ve arkadaşları ethalinin viskozitesini düşürmek için ethaline içerisinde dimethyl sülfokside ekleyerek çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarında saf ethalinin sıcaklıkla viskozite değerlerindeki değişimi de ölçmüşlerdir. 35,15°C'de 30,9mPa.s, 55,15 °C'de 16,2mPa.s ve 90,15 °C'de ise 7,11mPa.s olarak bildirmişlerdir Mood ve Buchner (2017). İyonik sıvılar pahallı ve viskoz oldukları için endüstriyel prosesler için farklı çözücülerle karıştırılarak uygulanması faydalı olabilir. Bir başka çalışmada ise Du ve arkadaşları ChCl-üre iyonik sıvısına ağırlıkça % 12'ye kadar su

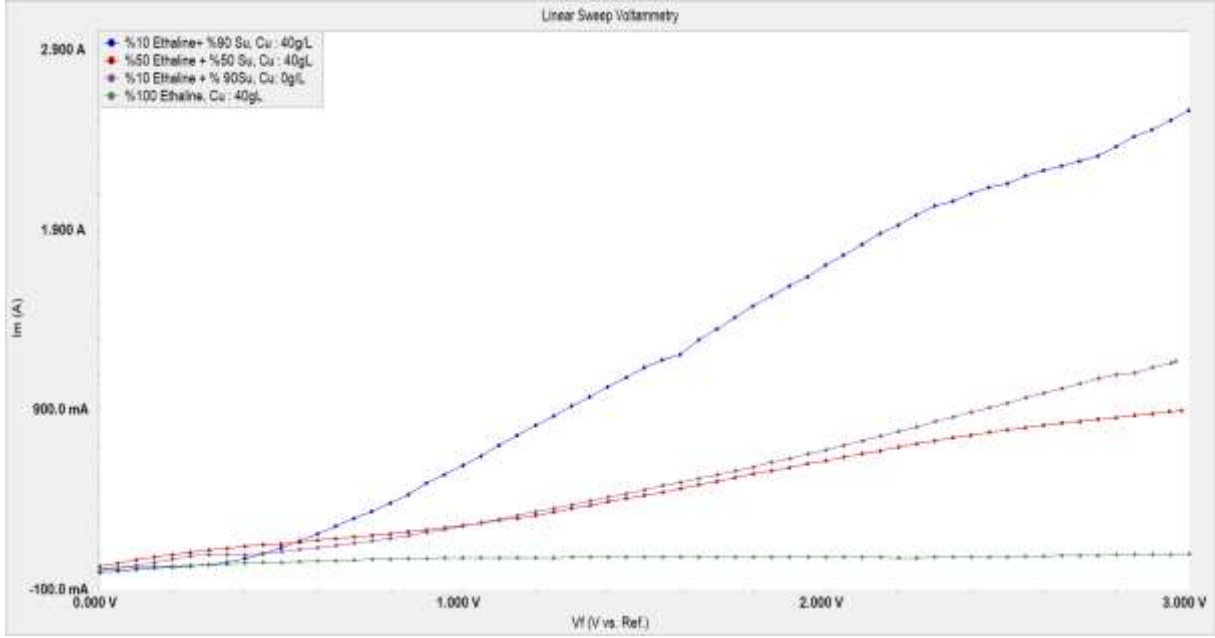


eklenerek nikel elektro kaplama deneyleri yapmışlardır. Bu çalışmada viskozitenin oda sıcaklığında 13 kat (1080mPa.s'den 81mPa.s) düştüğünü buna bağlı olarak da iletkenliğin 0,5mS/cm'den 4,9mS/cm değerine çıktığını bildirmişlerdir Du vd. (2016).

Ethaline iyonik sıvısının pahalı, viskozitesinin yüksek olması ve elektriksel iletkenliğinin düşük olması endüstriyel proseslere uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Yukarıda sıralanan sebeplerden dolayı bakır esaslı soketle yapılan iyonik sıvı çalışmaları ethaline + su karışımı kullanılarak devam edildi. Şekil 5.5'de saf ethaline, %90 ethaline + %10 su ve %50 ethaline + %50 su olmak üzere üç elektrolitin oda sıcaklığında çekilmiş anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Saf ethaline ile yapılan deneylerde 1000mV potansiyel uygulandığında sistemden 75mA akım geçerken %50ethaline +%50 su elektrolit ortamında 256mA akım geçmekte iken su miktarı artırılarak %10 ethaline +%90 su ile yapılan çalışmalarda 590mA akım geçmektedir. Bu anodik polarizasyon çalışmaları (Şekil 5.5) saf ethaline ile elektro çözündürme-biriktirme yöntemiyle hurda soketlerden elmas geri kazanımının ve toz metal üretiminin çok maliyetli olacağını göstermektedir. Çünkü saf ethalinden oluşan elektrolitin iletkenliği çok düşük, dolayısıyla geri kazanım maliyeti çok yüksek olacaktır. Bu elektrolitlerle ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'de görüldüğü üzere ethaline içerisine eklenen su miktarı arttıkça elektrolit iletkenliği artmasıyla 0,54 A uygulamak için gerekli olan voltaj 21,8 V'dan 3,97 V değerine kadar düşüş göstermiştir. Yine eklenen su ile birlikte çözünen sokette miktarında ve katotta biriken toz miktarında da artış olduğu görülmektedir.

Tablo 5.2. Ethaline elektrolitine su eklenerek yapılan çalışmalar. (0,54 A (15A/dm²), 40g/L Cu⁺², 25 °C)

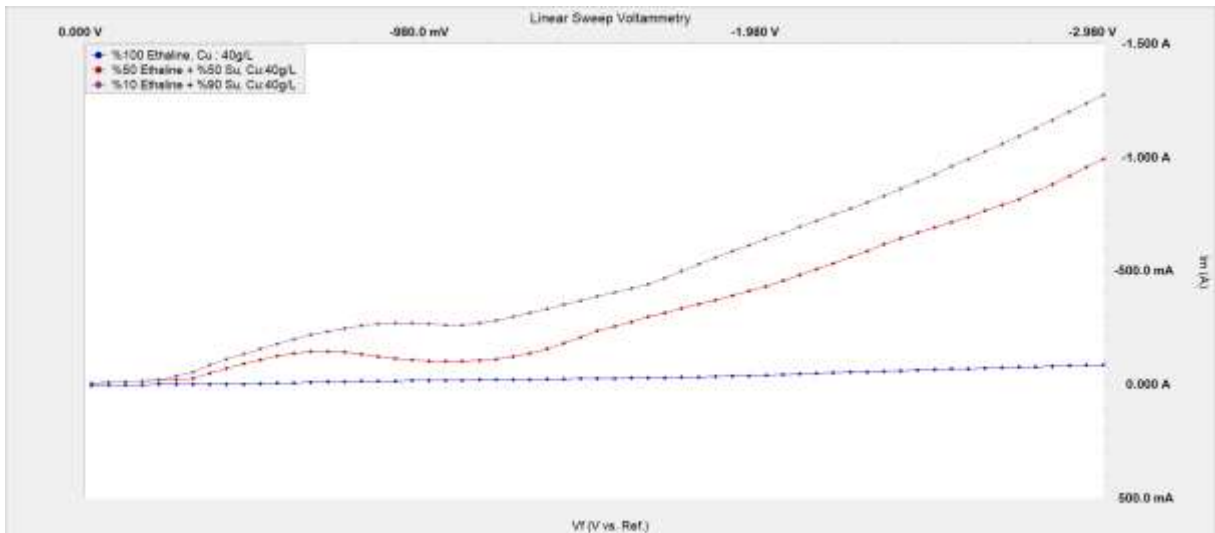
Eklenen Su (%)	Başlangıç gerilimi (V)	Bitiş gerilimi (V)	Çözünen Soket (g)	Biriken Toz (g)
0	21.8	8.18	0.246	0.422
50	4.79	5.25	0.605	0.401
70	4.20	3.09	0.707	0.300
90	3.97	2.73	0.810	0.485



Şekil 5.5. Saf ethaline ve sulu ethaline elektrolitlerinin anodik polarizasyon eğrileri

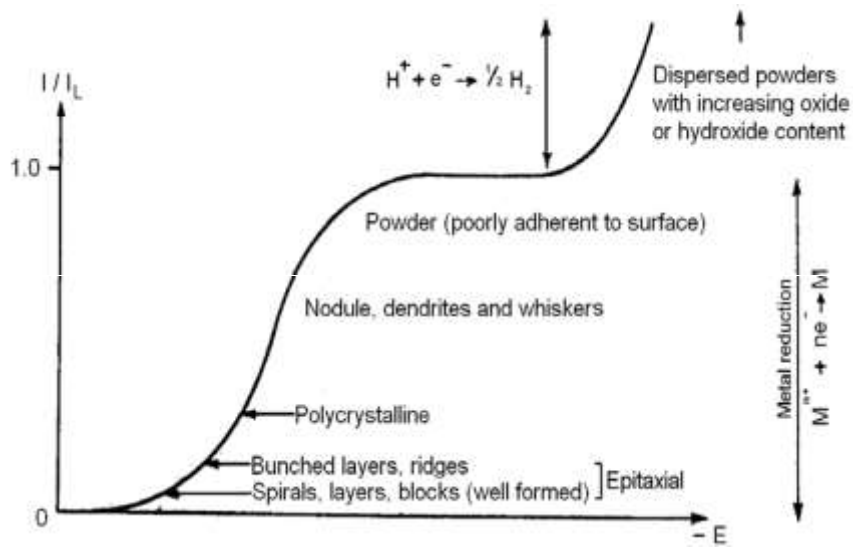
5.1.2 Katodik polarizasyon eğrileri

Eklenen su miktarı ile toz miktarındaki artışın sebebinin açıklanması için saf ethaline ve su eklenerek katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Şekil 5.6'da gösterilen katodik polarizasyon eğrilerinde limit akım yoğunluğunun elektrolite eklenen su miktarının artması ile arttığı görülmektedir. %90su + %10 Ethaline ile yapılan çalışmada -270mA olarak belirlenen limit akım yoğunluğu %50su +%50 ethaline ile yapılan çalışmada -144mA olarak belirlenmiştir. Limit akım yoğunluğunun artırılması ile hidrojenin redüklenmesine harcanan enerjinin önüne geçilebilir. Bu ise daha yüksek katodik verimlerde toz üretimini sağlamaktadır.

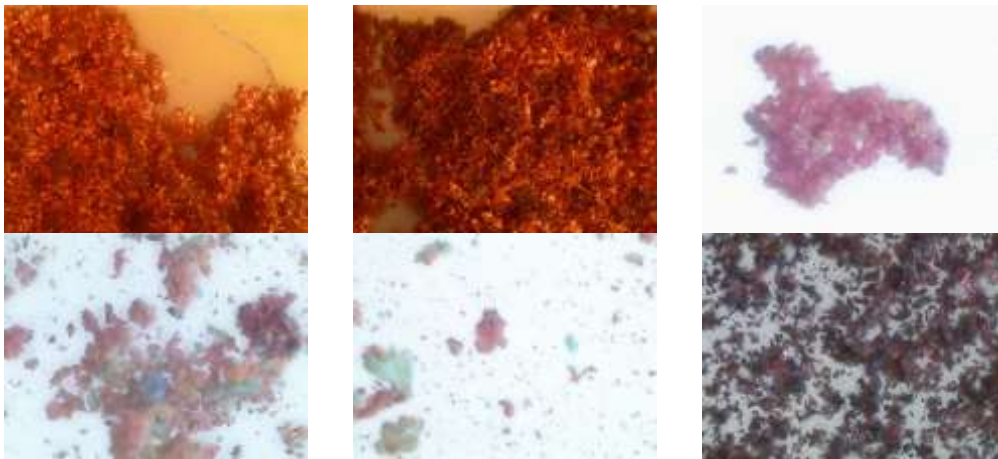


Şekil 5.6. Ethaline iyonik sıvısına su eklenmesi ile katodik polarizasyon eğrisinin değişimi (Scan rate : 50mV/s, Cu^{+2} derişimi : 40g/L, Oda Sıcaklığı)

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi aşırı voltaj arttıkça katot üzerine biriken malzemenin morfolojisi değişir. Limit akım yoğunluğuna gelindiğinde biriken metal toz morfolojisinde olur. Şekil üzerinde de görüldüğü gibi aşırı voltaj daha da artırılır ise hidrojen gazı oluşumu gerçekleşir. Bu durum katot elektrot yüzeyindeki sınır tabakasında bazik bir çözeltinin oluşmasına neden olur çünkü $H_2(g)$ oluşum H^+ iyonu tüketmektedir. Bu durumda oksitler ve hidroksitler oluşabilir ve bunlar biriken tozlara dahil olabilir. Bu tip oksit ve hidroksitlerin deneme deneylerinden elde edilen bakır tozlarının optik mikroskop fotoğraflarının olduğu Şekil 5.8 (d, e, f) de yeşil ve mavi renkli tozlar halinde görülmektedir.



Şekil 5.7. Akım yoğunluğunun ve kristal büyüme şeklinin Aşırı gerilime (overpotential) bağımlılığı. [Gabe, (1978), Pletcher ve Walsh (1990)]

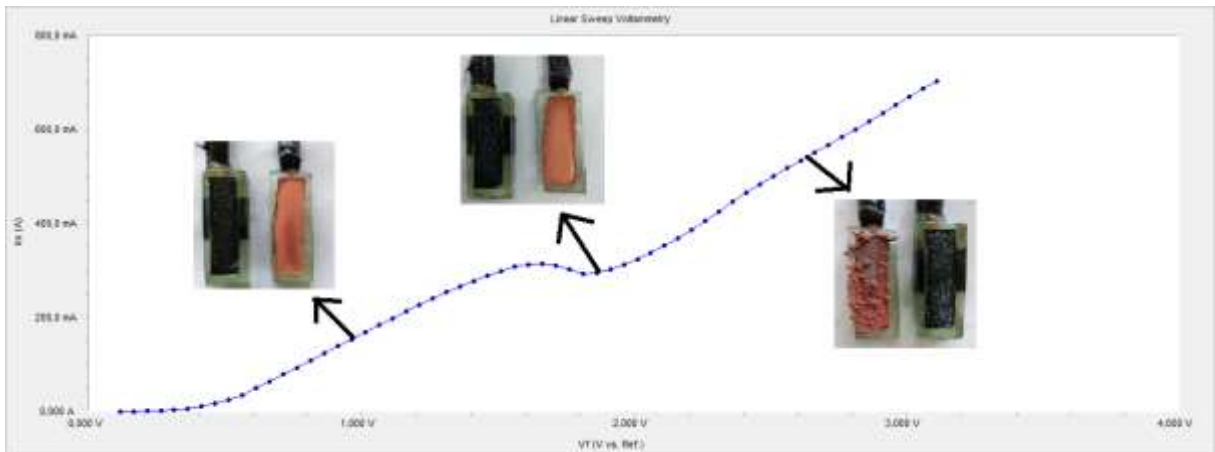


Şekil 5.8. Deneme deneylerinden elde edilen bakır tozlarının optik mikroskop fotoğrafları

5.1.3 Hücre polarizasyon eğrileri

Bir önceki bölümde belirtilen nedenlerden dolayı çalışmalara hacimce %90 su + %10 ethaline iyonik sıvı karışımının elektrolit olarak seçilmesine karar verilmiştir. Bu elektrolit kullanılarak yapılacak ön deneyler ve endüstriyel uygulamalar güç kaynağı kullanılarak yapılacağı için referans elektrot kullanmadan hücre potansiyeline karşı akım değişimi Şekil 3.14'de sunulmuştur. Bu şekilden görüldüğü üzere limit akım yoğunluğu $8,33 \text{ A/dm}^2$ (yaklaşık 300 mA) dir. Bu akım yoğunluğu ve üzerinde toz metal üretimi mümkündür. Bu bilgiyi doğrulamak için $4,2 \text{ A/dm}^2$ (0,15A) , $8,33 \text{ A/dm}^2$ (0,30A) ve 15 A/dm^2 (0,54 A) akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve deney sonundaki katot ve anot elektrotların fotoğrafları Şekil 5.9'daki grafik üzerinde sunulmuştur.

Şekil 5.9'da seçilen üç farklı akım yoğunluğunda [$4,2 \text{ A/dm}^2$ (0,15A) , $8,33 \text{ A/dm}^2$ (0,30A) ve 15 A/dm^2 (0,54 A)] değerinde deneyler yapılmış ve deney sonunda anot ve katot yüzeylerinin fotoğrafları verilmiştir. Bu deneylerden Şekil 5.9 (a)'da hücreye 0,15A akım uygulanmış ve katot yüzeyinde kaplama olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.9(b)'de ise 0,30A akım uygulanmış ve katot yüzeyinde kaplamaya benzer bir tabaka oluşmuştur fakat bu tabaka su ile temizlenerek katot yüzeyi görülebilmektedir. Yani katot elektrot yüzeyine yapışma olmamaktadır. Şekil 5.9(c)'de ise projenin amacına uygun bir deney sonucu elde edilmiştir. $0,54\text{A}$ akım uygulanarak yapılan deneyde katot yüzeyinde bakır tozu elde edilmiştir. Sonuç olarak 40 g/L Cu^{+2} , %90 su + %10 ethaline, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 200 rpm karıştırma hızı deney şartlarında limit akım yoğunluğu $8,33 \text{ A/dm}^2$ (0,30A) olmakta ve bu elektroliz şartlarında bu limit akım yoğunluğu ve üzerinde bakır tozu üretilebilmektedir. Katot elektrolit içerisinden alınırken tozların bir kısmı elektrolite düşmüştür. Yani üretilen tozlar rahatlıkla katottan toplanabilmektedir. Bu polarizasyon çalışmasına dayanarak 0,30A üzerinde yapılan ön deneylerin toz üretimi prosesinde başarılı olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.9. Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S)



5.2 Cu MATRİSLİ SOKETLER İLE İYONİK SIVI İÇERİKLİ ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME ÖN ÇALIŞMALARI

Polarizasyon çalışmalarında ethaline ve ChCl-üre iyonik sıvıları ile bakır esaslı soketler için elektro çözündürme-biriktirme deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda ChCl-üre iyonik sıvısı ile hazırlanan elektrolitler ile yapılan çalışmalarda problemler yaşanmıştır. Örneğin üretilen tozdan iyonik sıvının yıkama-durulama-filtreleme ile uzaklaştırılması zor olmakta dolayısıyla bakır tozu içerisinde ChCl-üre kalıntıları kalmaktadır. Bu problem ethaline iyonik sıvısı ile yapılan çalışmalarda oluşmamıştır. ChCl-üre iyonik sıvısının esas probleminin elektriksel iletkenlik olduğu anlaşılmıştır, şöyle ki hücreden 0,54 A (15 A/dm²) akım geçirmek için ChCl-üre iyonik sıvısı elektroliti kullanıldığında 14,9 V gerilim uygulanması gerekirken, aynı deney şartlarında ethaline iyonik sıvısı elektroliti kullanıldığında 9,2 V gerilim yeterli olmaktadır (Tablo 5.2). Bu durum ChCl-üre iyonik sıvısı elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin düşük olduğunu dolayısıyla bakır esaslı hurda soketten elektro çözündürme-biriktirme ile elmas geri kazanımı ve toz bakır üretiminde enerji maliyetinin ($E=V*I*t$) yüksek olacağını göstermektedir.

Katotta biriken toz metalin teorik miktarı Faraday kanunlarına göre aşağıdaki eşitlikten belirlenir.

$$W = \frac{Mit}{nF}$$

Burada W gram cinsinden katotta biriken metalin ağırlığını, M metalin atomik kütlesini, I akımı, t saniye cinsinden işlem süresini, n indirgenme tepkimesinde tüketilen elektronun mol sayısını ve F Faraday sabitini (~96500 A·sn) temsil etmektedir. Bu eşitlikten görüldüğü üzere birim zamanda katotta biriken metal miktarını artırmanın tek yolu akımı artırmaktır. Akımı artırmanın birkaç yolu vardır, bunlardan birisi uygulanan voltajı artırmaktır (Ohm kanunu $V=I*R$). Ancak bu durumda enerji tüketimi artar ($E=V*I*t$) ki bu durumda doğal olarak istenmez, dolayısıyla düşük enerji tüketimi ile birim zamanda katotta üretilen toz metal miktarını artırmanın veya anotta hurda soketin çözünme hızını artırmanın bir yolu sitemdeki direncin düşürülmesi başka bir deyişle iletkenliğin artırılmasıdır. Dolayısıyla yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı iletkenliği yüksek ethaline iyonik sıvısının iyonik sıvı ile yapılacak çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak polarizasyon çalışmalarında saf ethaline su eklendiğinde elektrolitin iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.2). Bu nedenle %10 ethaline ve %90 saf su içeren bir elektrolitin kullanılmasına karar verilmiştir. Çünkü 15 A/dm² akım yoğunluğunu elde etmek için saf etalin kullanılır ise 9,2 V gerekli iken %10 ethaline-%90 saf su içeren bir elektrolitte 3,97 V (Tablo 5.12) yeterli olmaktadır. Sonuç olarak yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı bakır esaslı soketlerden iyonik sıvılı elektrolitle



elmas geri kazanımı ve toz bakır üretiminde iyonik sıvı içeren elektrolitin %10 ethaline-%90 saf sudan oluşmasına karar verilmiş ve bu sabit kompozisyonda aşağıda detayları sunulan çalışmalar yapılmıştır.

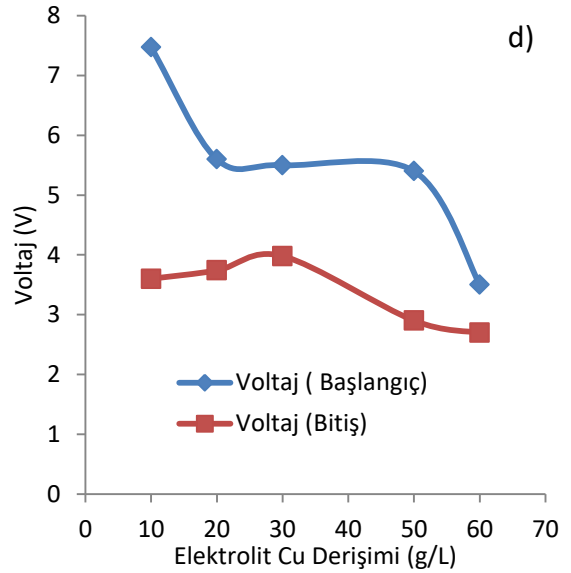
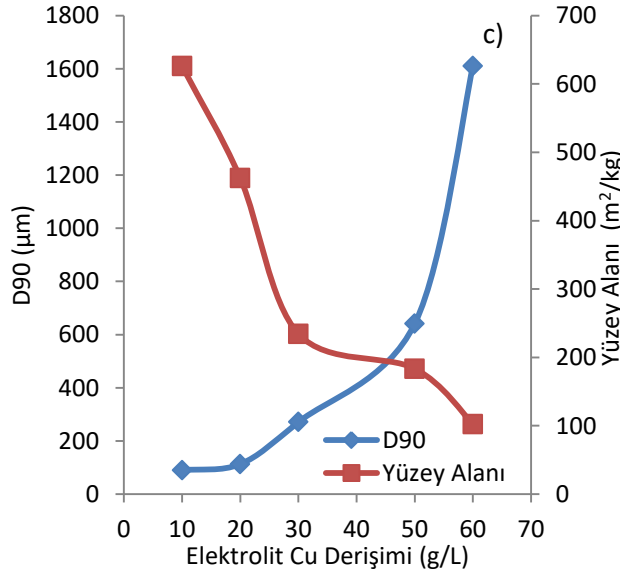
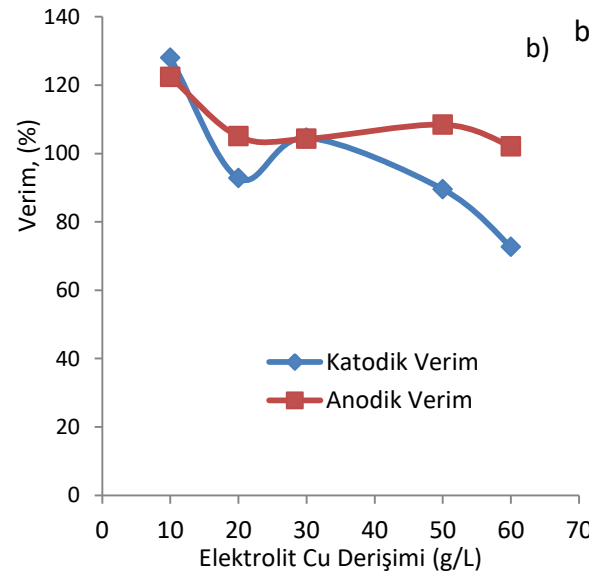
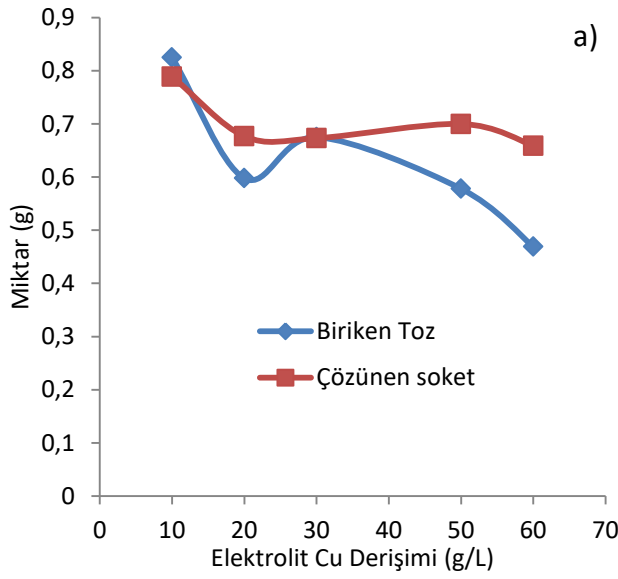
5.2.1 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Cu^{+2} Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Metal iyonları konsantrasyonun artırılması elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan filmin inceltmesiyle eşdeğerdir. Çözültide daha fazla madde çözülmüş olacağı ve dolayısıyla viskozite artacağından, metal iyonları konsantrasyonunun artırmak filmin fiziksel kalınlığını çok az artırabilir. Fakat viskozitedeki bu çok az artış metal iyonlarının artmasıyla telafi edilir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan ince film tabakasında iyon transferi Difüzyon işleminin konsantrasyon farkıyla işletildiğinden Katot yüzeyi ile filmin diğer yüzeyindeki banyo çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkını artırarak yapılan işlem, viskozitedeki artışın negatif etkisini azaltarak pozitif bir katkı sağlar. Bu nedenle belirli bir derişime kadar metal iyonları konsantrasyonunun artırılması elektrolitin iletkenliğini artırır. Bu durum aşağıda sunulan çalışmalarda da görülmektedir.

%10 ethaline-%90 saf su içeren çözültiye çeşitli miktarlarda bakır sülfat eklenerek farklı derişimlerde Cu^{+2} (10-60 g/L) içeren elektrolitler hazırlanarak bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu^{+2} derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi araştırılmıştır. Sabit deney şartları: Akım Yoğunluğu $15A/dm^2$, Karıştırma Hızı: 200rpm, sıcaklık; $25\text{ }^{\circ}C$ 'dir. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 5.3'de sunulmuştur. Bu tablodaki verilerin grafiksel sonuçları da Şekil 5.10'da grafiksel olarak verilmiştir. Bu tablo ve şekildeki veriler incelendiğinde elektrolit Cu^{+2} derişiminin soketin birim zamandaki çözünme miktarını veya başka bir deyişle anodik verimi pek fazla etkilemediği görülmektedir. Ancak toz bakır boyutunun artan elektrolit Cu^{+2} derişimi ile arttığı görülmektedir. Buradan küçük tane boyutuna sahip toz bakır üretmek için elektrolit bakır derişiminin düşük olması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Ancak bu durumda hücreye uygulanması gereken voltaj çok yüksek olmaktadır (Şekil 5.10-d). Buda enerji maliyetini artıracağından istenmez. Toz boyutu, akım verimleri ve gerekli voltaj dikkate alındığında elektrolit Cu^{+2} derişiminin optimize edileceği aralığın 20-40 g/L Cu^{+2} uygun olacağı kanaatine ulaşılmıştır.

Tablo 5.3 Bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu^{+2} derişiminin elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

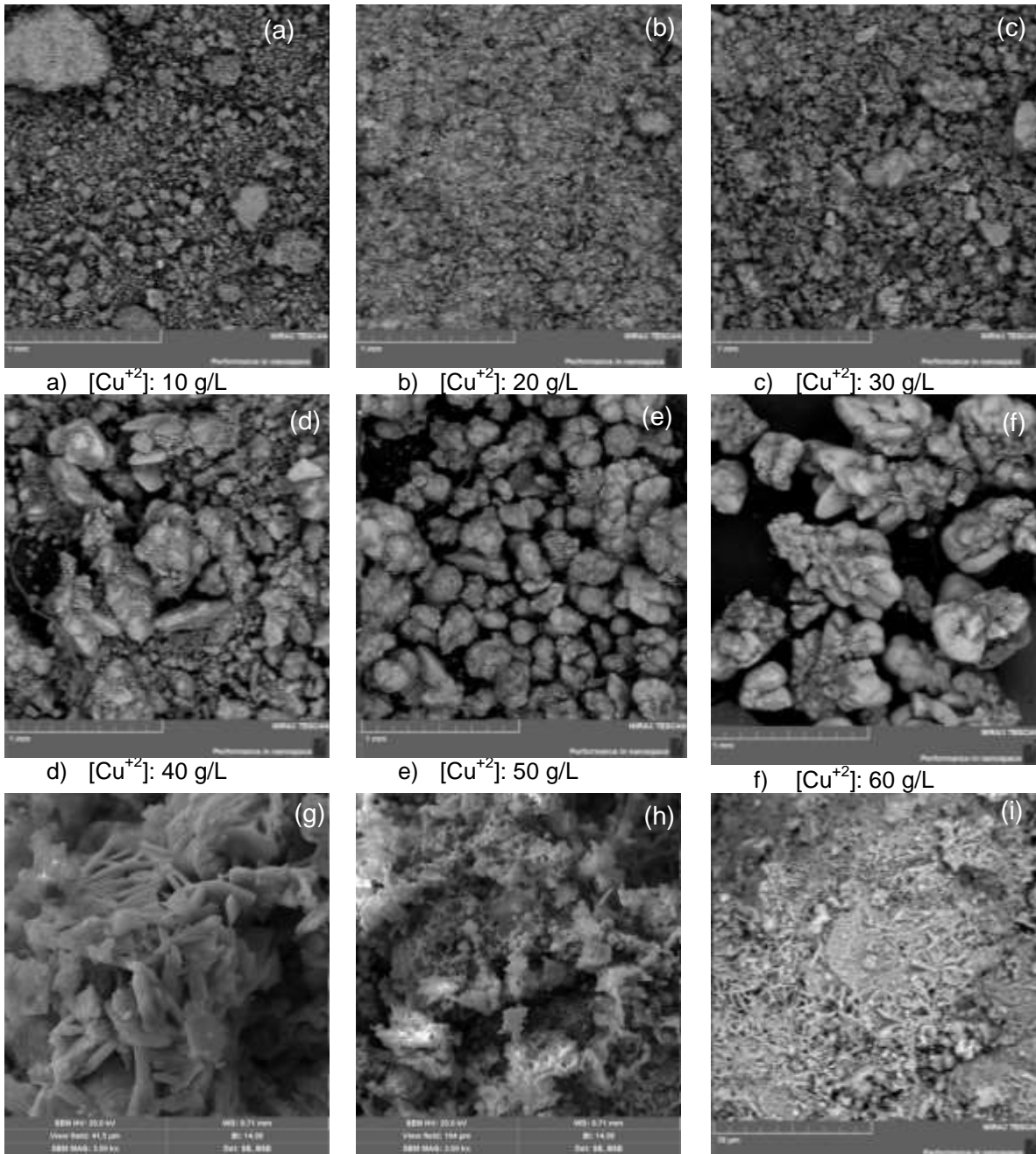
Elektrolit Cu^{+2} Derişimi (g/L)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit Cu^{+2} Değişimi (ppm)	Dv 10(μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
10	0,789	0,825	122,4	128,0		4,1	29	90	626
20	0,677	0,598	105,0	92,8		6,1	29	113	462
30	0,673	0,675	104,3	104,6	5400	12,7	102	271	234
40	0,810	0,485	125,7	75,2	1100	95,8	766	1860	119
50	0,700	0,578	108,5	89,6	37700	16,9	146	641	184
60	0,659	0,469	102,1	72,7	1800	33,4	563	1610	102

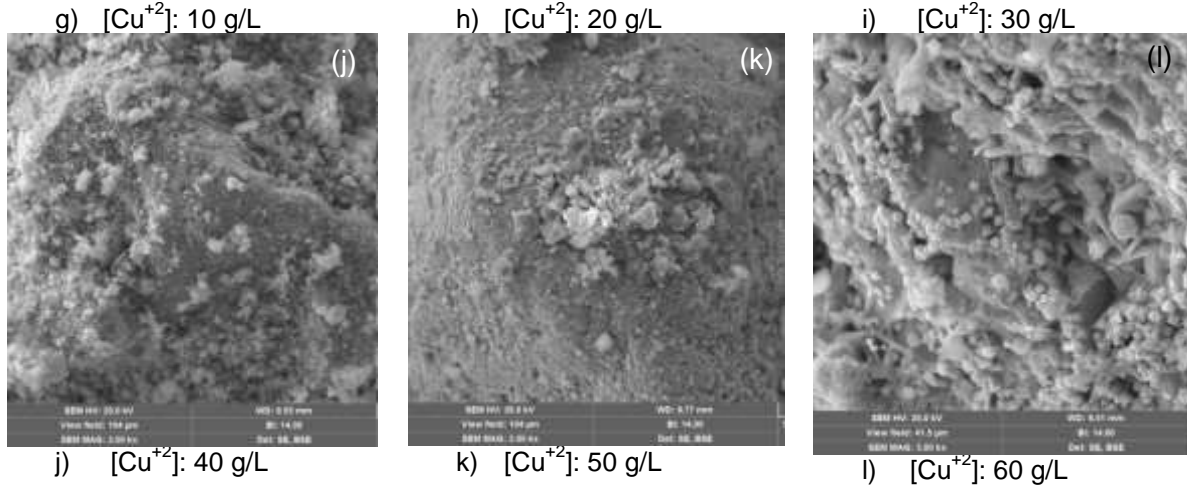


Şekil 5.10. Bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu^{+2} derişiminin elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Şekil 5.10'da Tablo 5.3'deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları sunulmuştur. Bu SEM fotoğrafları incelendiğinde elektrolitte artan Cu^{+2} derişimi ile üretilen bakır tozunun boyutunun attığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle Şekil 5.10-c deki grafik sonuçları SEM fotoğraflarıyla da doğrulanmaktadır.

Şekil 5.11 g-l deki SEM fotoğraflarında tozun hangi morfolojide büyüdüğü görülmektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde iyonik sıvı içermeyen sulu elektrolitteki gibi bir dentritik büyümenin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla küresele daha yakın ve ticari bakır tozunun morfolojisine benzer bir toz oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir.





Şekil 5.11. Tablo 4.2.1 deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları.

5.2.2 Bakır Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Faraday Kanunu'na göre eğer elektroliz süresi sabitse toz metalin toplam ağırlığının sadece akan akıma bağlı olduğunu söylemek mümkündür. Ancak elektrolitik kaplamada önerilen akım yoğunluğunun üzerine çıkıldıkça kaplanan kaplama yanmaya, tozlu ve gevrek bir hal almaya başlar. Örneğin sıradan bir asitli bakır sülfat banyosu için akım yoğunluğu sahası 0,5 – 2,2 A/dm² dir. Bu aralık katottaki akım yoğunluğu değeri içindir. 2,2 A/dm² nin üzerine çıkılırsa kaplama koyu kahverengi ve tozlu hale gelir ki bu da “yanık kaplama” olarak adlandırılır. Bu durum toz metal üretiminde gözlenmiştir. Daha düşük akım yoğunluklarında çalışmak istenmez çünkü ticari açıdan bakıldığında işin en kısa sürede bitirilmesi istenir. Düşük akım yoğunluğunda çalışırken belirli miktarda bir toz elde etmek için katot elektrotun elektroliz tankında kalma süresi uzayacağından, belli bir sürede üretilen toz miktarı da azalacaktır. Bu ise üretim kapasitesini düşürür. Öyleyse elektroliz tankındaki işi en kısa sürede bitirmek için, uygulayabilecek limitler dahilindeki en yüksek akım yoğunluğunda çalışmak yararlıdır. Bu nedenlerden dolayı optimum akım yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla aşağıda sonuçları sunulan ön çalışmalar yapılmıştır.

%10 ethaline-%90 saf su içeren çözeltiliye bakır klorür eklenerek 40 g/L Cu⁺² içeren elektrolit hazırlandıktan sonra bu elektrolitle 25 °C, 200 rpm karıştırma hızında ve çeşitli akım yoğunluklarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 5.4'de sayısal ve Şekil 5.12'de grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 5.12-a'da görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu ile birim zamanda çözünen soket miktarı ve katot elektrot üzerinde oluşan (biriken) toz metal miktarı artmaktadır. Bu yukarıdaki paragrafta da açıklandığı gibi bu durum Faraday



kanununa göre limit akım yoğunluğuna göre beklenen bir durumdur. Limit akım yoğunluğundan daha yüksek akım yoğunluğunda H⁺ iyonları da indirgeneceğinden özellikle katodik verimde düşüş olur. Ancak Şekil 5.12-b incelendiğinde bu durumun pek oluşmadığı görülmektedir. Bunun nedeni elektrolitin asit değil iyonik sıvı içermesi olabilir. Asit içeren elektrolit çok fazla H⁺ iyonu içereceğinden ve bu H⁺ iyonları indirgeneceğinden, bu indirgenme sırasında metal iyonlarının kullanacağı elektronlar H⁺ iyonu kullandığından katodik verimde düşüş olur. Az H⁺ iyonu içeren elektrolitte yüksek akım yoğunluğunda da katodik ve anodik verimler yüksek çıkabilir. Verimlerin %100 çıkması ise soketteki bakırın Cu⁺² yerine Cu⁺ olarak yükseltgenmesi ve bu Cu⁺lerinde katotta indirgenmesinden olduğu tahmin edilmektedir. Verimler hesaplanırken çözünme ve indirgenmenin Cu⁺² iyonu üzerinden yapıldığından Cu⁺ iyonları hesaba katılmadığından verimler %100 ün üzerinde olabilir. Ayrıca sokette diğer metaller ve elmas olduğundan ve çözünme sonrası bunlarda soketten ayrıldığından özellikle elmasın elektron tüketmeden soketten ayrılması ve bunun çalışılan ölçekte ciddi miktarda soket ağırlığında azalmaya sebep olmasından da kaynaklanabilir. Ancak Şekil 5.12-b deki grafikten açıkça görülmekte ki katodik verimin yüksek olması için akım yoğunluğunun 10 A/dm² nin üzerine çıkılması gerekmektedir. Bu nedenle optimize edilecek akım yoğunluğunun alt limitinin 10 A/dm² olmasına karar verilmiştir.

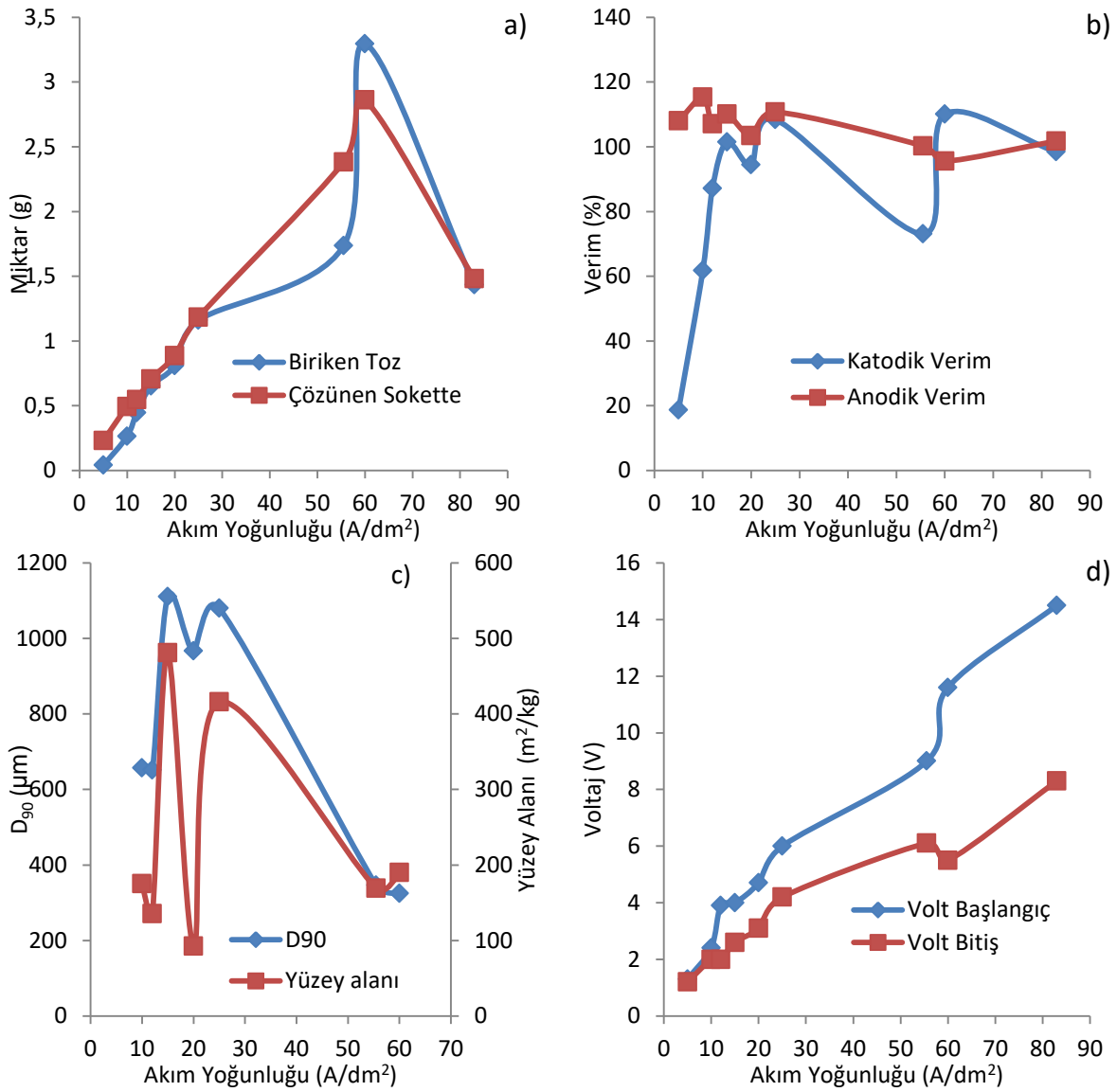
Tablo 5.4. Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Akım Yoğunluğu A/dm ²	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv 10(µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
5	0,231	0,040	108,0	18,7	1200				
10	0,493	0,264	115,3	61,7	-2800	17,5	357	657	175
12	0,547	0,445	107,1	87,1	6900	45,1	324	651	135,3
15	0,706	0,651	110,1	101,5	7700	4,81	62,1	1110	480,8
20	0,885	0,808	103,5	94,5	7000	62,8	458	967	92,5
25	1,184	1,159	110,7	108,4	800	6,07	57,5	1080	415,8
55	2,382	1,736	100,3	73,1	3800	25,3	161	346	169,3
60	2,861	3,294	95,6	110,0	4400	14,1	107	325	189,9
83	1,481	1,433	101,8	98,5	6200				

Şekil 5.12-c de katot elektrot yüzeyinde oluşan tozun boyutsal özelliklerinin akım yoğunluğuna bağlı değişimleri görülmektedir. Normalde akım yoğunluğu arttıkça tane boyutunun düşmesi beklenir. Şekil 5.12-c de bu durumun kısmen gerçekleştiği kısmen de gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun analizden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çünkü

parçacık boyut analiz cihazı yeni alınmıştır ve operatörü çok deneyimli olmaya bilir. İleriki dönemlerde bu analizler tekrarlatılacaktır.

Şekil 5.12-d de hücrede hedeflenen akım yoğunluğunu elde etmek için deneyin başında uygulanan gerilim ve deney sonunda (1 saat sonra) hücreye uygulanan gerilim görülmektedir. Bu grafikten görüldüğü üzere ohm kanunu gereği yüksek akım yoğunluğunu elde etmek için yüksek gerilimin uygulanması gerekmektedir. Önceki bölümde açıklandığı gibi yüksek gerilim enerji maliyeti açısından istenmez bu nedenle akım yoğunluğu optimizasyon çalışmasında üst limit akım yoğunluğunun 20 A/dm² olmasına karar verilmiştir. Böylece optimize edilecek akım yoğunluğu aralığı 10-20 A/dm² olacaktır.



Şekil 5.12. Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.



5.2.3 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Bir elektroliz banyosuna akım verildikten bir veya iki dakika sonra anotta ve katotta ince bir çözelti tabakası oluşur. Bu çözelti tabakalarının bileşimi elektrolitin içeriğinden epeyce farklıdır. Bunlar katot ve anot filmi, bazen de katot ve anot difüzyon filmi olarak adlandırılır. Bu film tabakasının kalınlığı elektroliz şartlarına bağlı olarak 0,05 cm. ile 0,0001 cm. arasında değişir. Oluşan bu film tabakası elektroliz banyosundaki en önemli şeydir. Çünkü anotta çözünen ve katotta biriken her metal atomu bu film tabakalarının içinden geçmek zorundadır. Bu filmler doğru şekilde beslenirse her zaman mükemmel çözünme ve birikme sonucu elde edilir. Hücrede elde edilen toz malzemenin yapısı ve görünüşü esasen bu film tabakalarının fiziksel, kimyasal ve elektriksel koşullarına bağlıdır. Anot ve katot tabakası kalınlığı karıştırmaya (ajitasyon), sıcaklığa, akım yoğunluğuna ve bileşime bağlıdır. Sonuç olarak bu film tabakaları ne kadar ince olur ise soketin çözünmesi ve tozun üretimi o kadar kolay olacaktır.

Film kalınlığını etkileyen temel faktörler,

1. Sıcaklığın artırılması filmi inceltir.
2. Karıştırma hızının artırılması filmi inceltir.
3. Akım yoğunluğunun artırılması filmi inceltir.
4. Metal iyon konsantrasyonunun artırılması filmi inceltir.
5. Diğer tuzlardan eklenmesi filmi kalınlaştırabilir.

Sıcaklığı artırmak filmi inceltir, çünkü elektrolit çözeltisini inceltir ve böylece çözeltinin viskozitesini düşürür. Bu nedenlerden dolayı optimum elektrolit sıcaklığının belirlenmesi için optimizasyon çalışmalarında hangi aralıkta elektrolit sıcaklığının değiştirileceğini belirlemek için ön çalışmalar yapılmış ve bunların sonuçları aşağıda sunulmuştur.

40 g/L Cu^{+2} ve %10 ethaline-%90 saf su içeren elektrolit kullanılarak 15 A/dm² akım yoğunluğunda ve 200 rpm karıştırma hızında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 5.5 ve Şekil Şekil 5.13'de sunulmuştur. Şekil 5.13 a ve b incelendiğinde anodik verimde ve çözünen soket miktarında artan sıcaklık ile pek bir değişiklik yoktur. Ancak yukarıda açıklandığı gibi sıcaklık 25 °C den 40 °C ye çıktığında katodik verimde ve biriken toz miktarında bir miktar artış olmuştur. Fakat her nasılsa 70 °C de katodik verimde ciddi bir düşüş olmuştur. Artan sıcaklık ile toz boyutunun düşmesi beklenirken önce bir miktar artmış sonra şiddetli miktarda düşmüştür (Şekil 5.13-c). Elektro çözündürme biriktirme işlemlerinde en önemli unsurlardan biride elektrolit metal derişiminin



sabit kalmasıdır. Başka bir ifadeyle anot ve katot verimlerinin birbirine yakın olmasıdır. Katot ve anot verimi her çalışma şartında aynı değildir. Bir asitli bakır banyosunda katot verimi pratikte %100'e ulaşabilir oysa standart bir krom banyosunda %14 gibi düşük bir değer alır. Yani verim biriken veya çözünen metalin cinsine bağlıdır.

Verimi etkileyen diğer büyüklükler,

1. Banyonun kimyasal bileşimi
2. Kullanılan akım yoğunluğu
3. Sıcaklık
4. Elektroliz banyosunu karıştırma

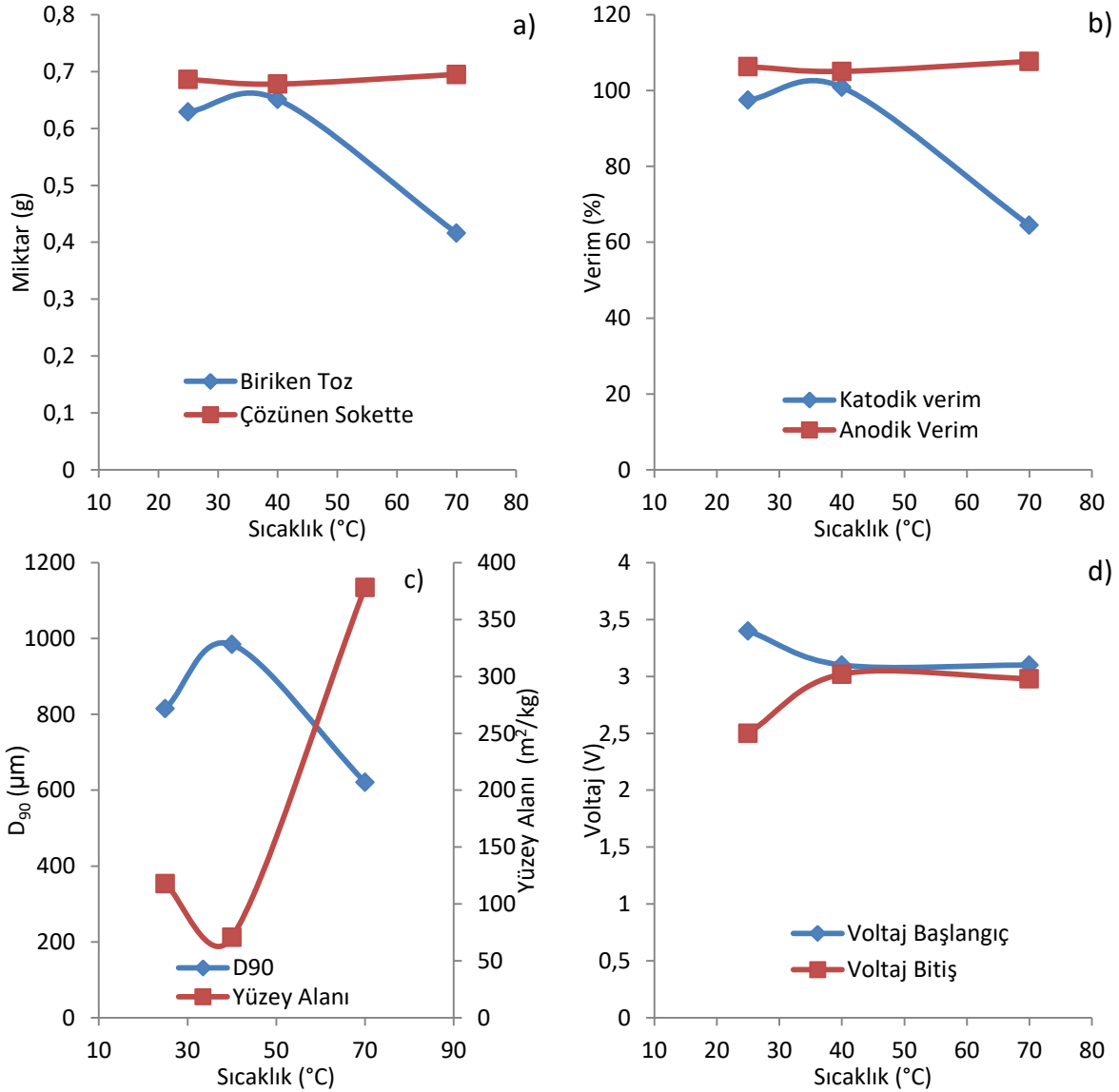
Daha verimli katot daha az elektrik enerjisi kaybı ve verilen işi belirli bir akımda daha çabuk bitirme anlamına gelir. Eğer banyonun katot verimi sadece %50 ise bu belli bir sürede tam verimde üretilen toz metalin ancak yarısı elde edilebilir anlamına gelir.

Tablo 5.5. Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Sıcaklık (°C)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ²⁺] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
25	0.686	0.629	106.3	97.5	600	21.9	321	815	117.9
40	0.678	0.651	105.0	100.9	1800	51.8	420	984	70.77
70	0.695	0.416	107.7	64.5	2300	7.27	84.5	621	378.2

Bir başka önemli nokta daha öncede belirtildiği gibi anot ve katot veriminin mümkün olduğunca birbirine yakın olması gerektiğidir. Bunun nedeni açıktır. Eğer katot verimi anot veriminden daha yüksek olursa elektroliz çözeltisindeki metal iyonları tükenir ve çalışma koşullarının tekrar kazanabilmesi için bakıma ihtiyaç vardır. Bu da zamandan ve işgücünden kayıp demektir. Diğer taraftan, anot veriminin katot veriminden daha yüksek olması da istenmeyen bir durumdur fakat ilki kadar kötü bir durum değildir. Bu durumda kaplama çözeltisi metal iyonları bakımından gittikçe daha zengin hale gelir. Fazla metal iyonları er geç banyonun çamurunda çökecek veya çözeltide mevcut bulunan asit yahut alkali kökleriyle birleşerek çözeltinin normal pH değerini yükseltecek ya da düşürecektir. Bu durum da banyoyu normal çalışma değerlerine döndürmek için zaman harcanmasına neden olacaktır. Aslında anot veriminin katot veriminden çok az bir miktar büyük olması, çözeltiyi fazladan biraz metal karışmasına sebep olması ve bunun da banyoda üretilen toz malzemeyi çıkarırken üzerinde giden metali dengelemesi nedeniyle istenen bir durumdur. Uygulamada ideal koşullar nadiren elde edilebilir, genellikle anot ve katot verimleri arasındaki %10-15' lik

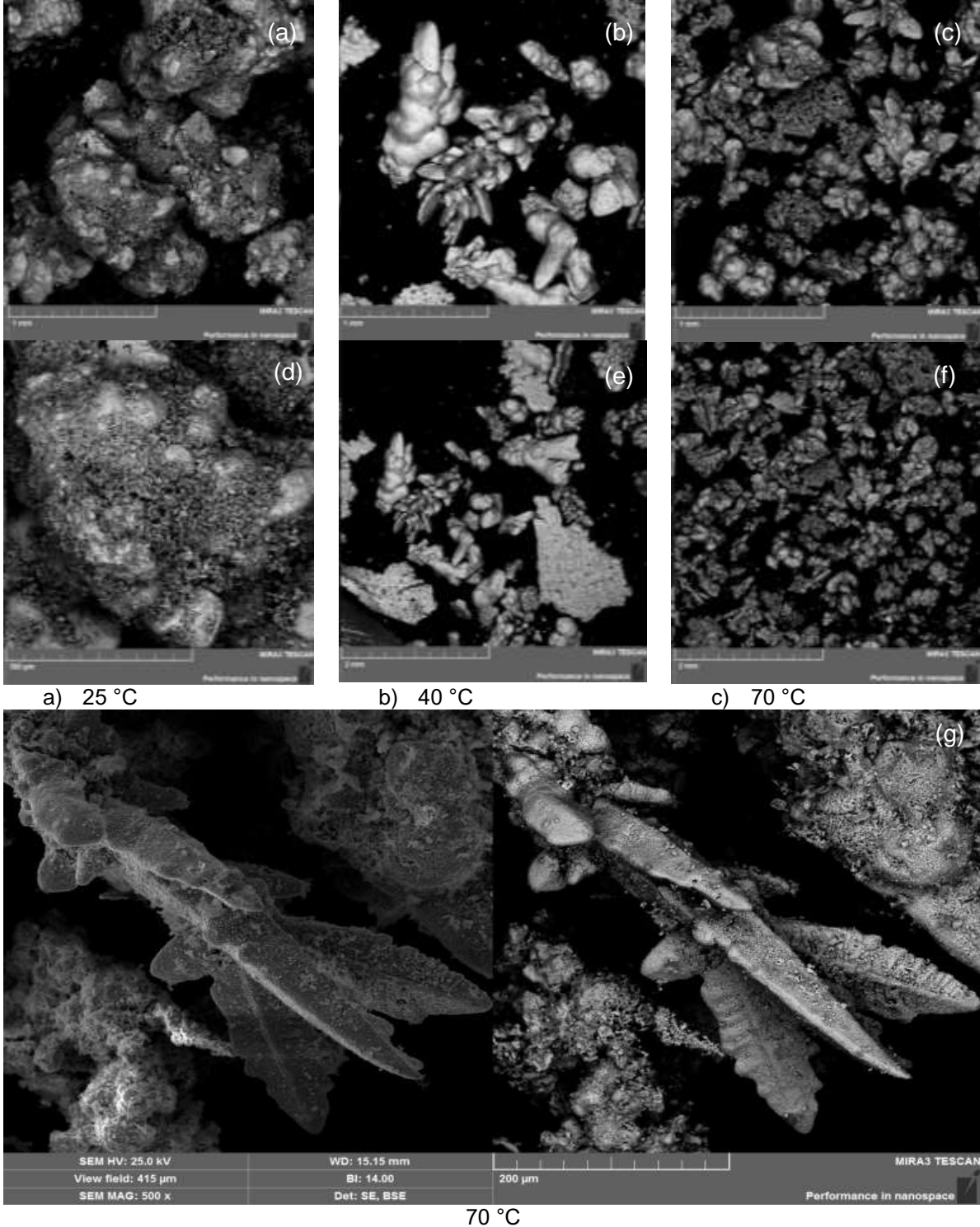
fark oldukça yeterlidir. Bu nedenlerden dolayı optimizasyon parametrelerinin alt ve üst limitlerinin belirlenmesinde anot veriminin katot veriminden biraz yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Dolayısıyla Şekil 5.13-b ve d ye göre optimize edilecek sıcaklık aralığı 25-55 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.13. Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Şekil 5.14'de 25 °C, 40 °C ve 70 °C de elde edilen tozların SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar Şekil 5.14-c deki tane boyutu analizinin ve spesifik yüze alanının neden tam olarak beklenildiği gibi (artan sıcaklıkla tane boyutunun azalması) olmadığını açıklayabilir. Aslında fotoğraflar incelendiğinde artan sıcaklık ile tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Ancak 25 °C de oluşan tozlar incelendiğinde iri toz tanelerinin arasını çok ince boyutta partiküllerin doldurduğu görülmektedir. Tozların parçacık boyut analizi yapılmadan önce tozların bulunduğu çözeltiye homojenlik sağlamak için ultrasonik dalga uygulanmaktadır. Bu

ultrasonik dalganın etkisiyle de 25 °C de üretilen toz dağılarak daha küçük parçacıklara dönüşmüş olabilir. Bu nedenle partikül boyut analizinde bu örneğin boyutu daha küçük çıkmış olabilir. Ayrıca 40°C de katot elektrotun yüzeyinde küçük toz parçacıklarının birleşerek büyük masif (bulk) yapıları oluşturduğu SEM fotoğrafında gözükmemektedir. Bu nedenle de bu örneğin parçacık boyutu büyük çıkmış olabilir.



Şekil 5.14. 25 °C, 40 °C ve 70 °C de elde edilen tozların SEM fotoğrafları.



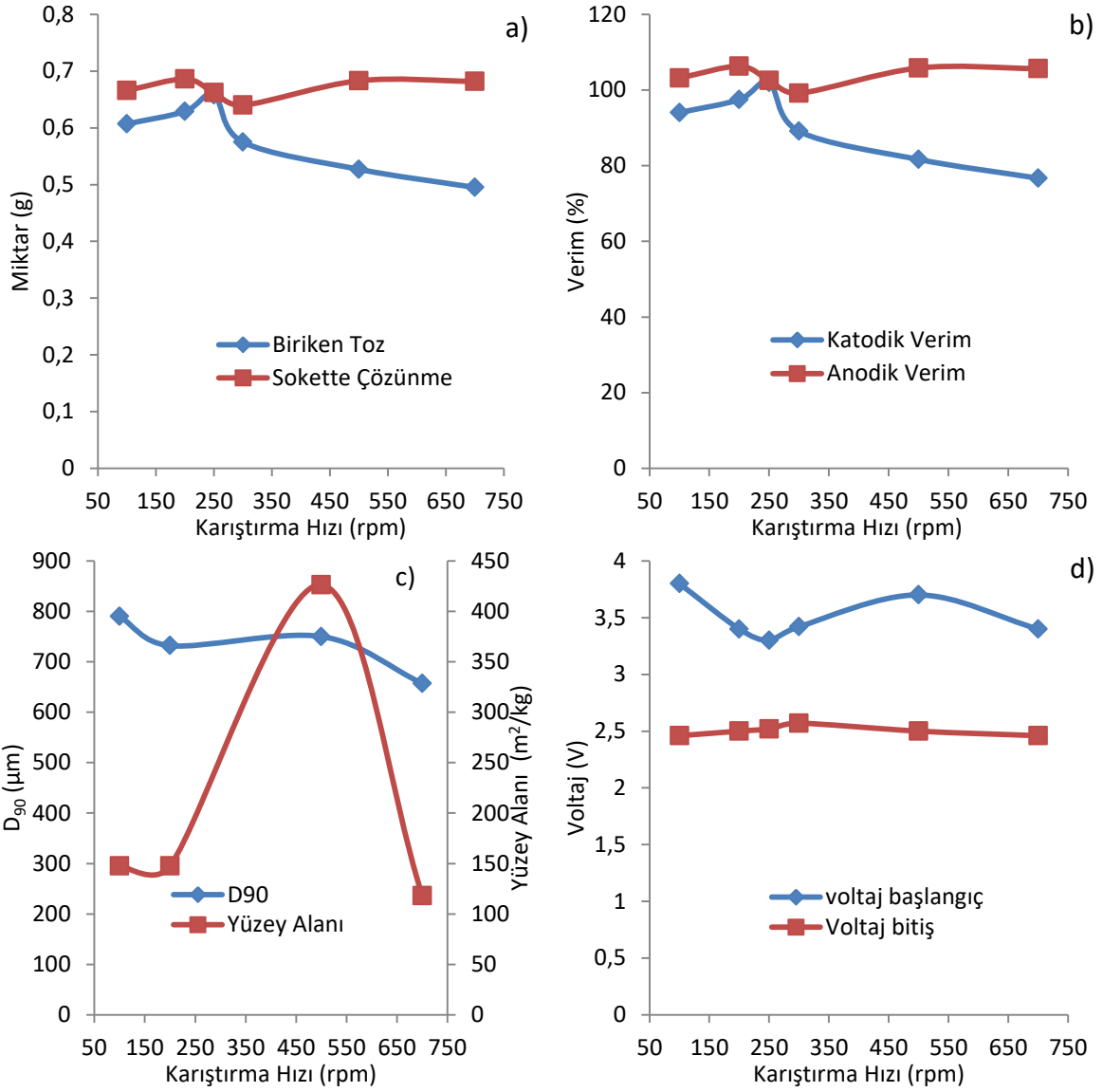
5.2.4 Bakır Esaslı Soketlerde Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektro çözündürme-biriktirme prosesini ve üretilen toz metalin özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden biride önceki bölümlerde bahsedildiği gibi elektrolitin karıştırma hızıdır. Elektrolitin karıştırılması hem doğal difüzyonu artırır hem de elektrotların yüzeyindeki sınır (film) tabakalarının incelmelerini sağlar. Karıştırma hızının artırılması fiziksel süpürme etkisi nedeniyle film tabakasını inceltir. Gittikçe artan hızlanmanın durgun tabakayı uzağa doğru hareketlendireceği açıktır. Tabii ki günlük uygulamada her şey kuvvetler arasındaki dengeye dayanır. Metal yüzeyindeki sıvı moleküllerini bir arada tutmaya çalışan bir çekim kuvveti vardır. Aynı zamanda molekülleri yüzeyden itmeye çalışan bir karşıt kuvvet de vardır. İtme kuvveti artırılırsa yüzeye yapışmış olan tabaka incelir. İtme kuvveti ne kadar büyük olursa olsun çok ince bir durgun tabaka mutlaka kalır. Yani karıştırma ne kadar hızlı olursa olsun mutlaka elektrot yüzeyinde incede olsa bir film tabakası var olacaktır.

Karıştırma hızının elektro çözündürme-biriktirme prosesine ve üretilen toz metalin özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan ön çalışmalarda karıştırma hızı 100 ile 700 rpm arasında değiştirilirken sıcaklık 25°C, 40 g/L Cu⁺²-%10 etaline-%90 saf su elektrolit kompozisyonu ve akım yoğunluğu 15 A/dm² olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 5.6 ve Şekil 5.15'de verilmiştir. Şekil 5.15 a ve b incelendiğinde karıştırma hızı 300 rpm'in üzerine çıktığında katodik verim ile anodik verim arasındaki fark çok artmakta ayrıca katodik verim düşmektedir. Bu nedenle karıştırma hızının 300 rpm'in üzerine çıkılmasının iyi olmayacağı kanaati oluşturmaktadır. 100 rpm karıştırma hızında ise tane boyutu büyük olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı optimizasyon için karıştırma hızı aralığı 100-250 rpm olarak seçilmesine karar verilmiştir.

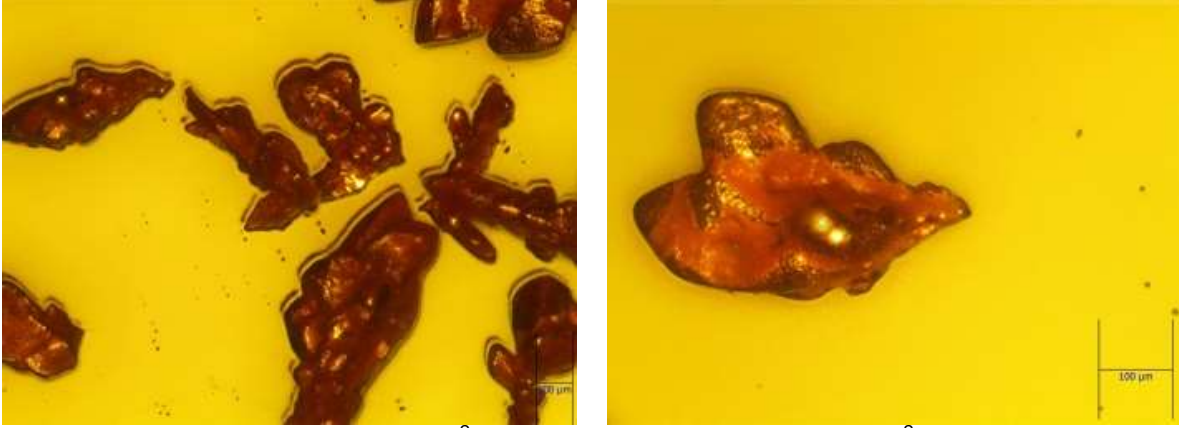
Tablo 5.6. Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
100	0,666	0,607	103,2	110,3	900	21,2	304	790	147,6
200	0,686	0,629	106,3	100,1	1200	5,34	367	732	426,3
250	0,662	0,658	102,6	102,0					
300	0,640	0,575	99,2	89,1					
500	0,683	0,527	105,8	90,3	700	27,9	146	750	118,0
700	0,682	0,495	105,7	81,3	1300	32,7	323	657	177,7

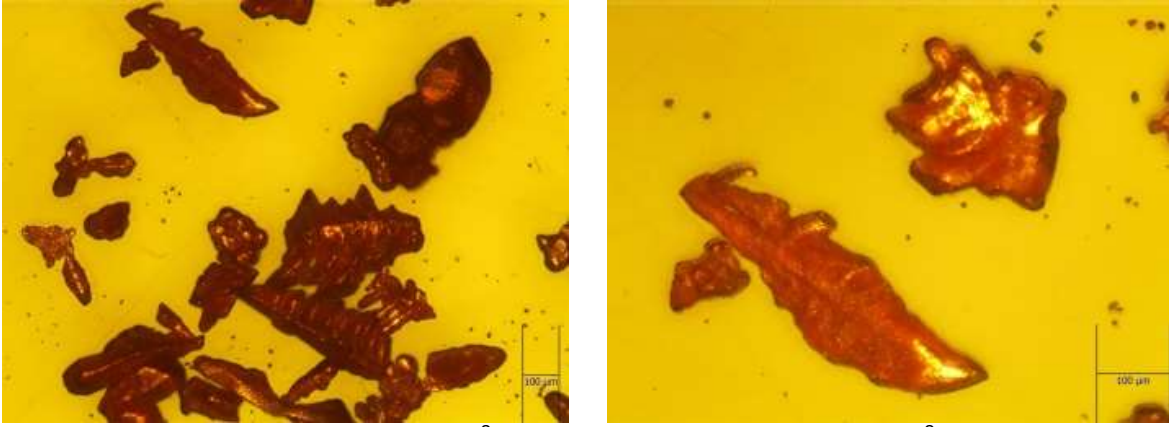


Şekil 5.15. Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

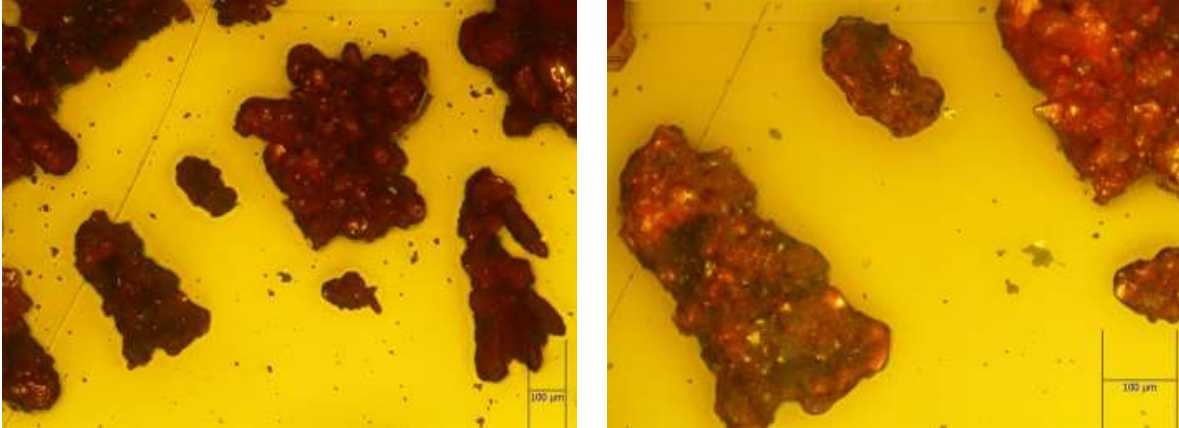
Aşağıda çeşitli elektroliz şartlarında katot elektrot üzerinde biriken bakır tozlarının optik mikroskop fotoğrafları sunulmuştur. Bu fotoğraflar proje kapsamında alınan görüntü analiz programı sayesinde çekilebilmiştir. Program kullanılmaz ise bu şekillerde görüldüğü gibi 3 boyutlu fotoğraflar çekilememekte ve görüntü bulanık olmaktadır.



Şekil 5.16 Akım yoğunluğu 16 A/dm^2 , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu^{+2} , 281 rpm ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.



Şekil 5.17. Akım yoğunluğu 16 A/dm^2 , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu^{+2} , 175 rpm ve $61 \text{ }^\circ\text{C}$ şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.



Şekil 5.18. Akım yoğunluğu 10 A/dm^2 , %10 ethaline-%90su-28 g/L Cu^{+2} , 175 rpm ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ şartlarında üretilen bakır tozunun optik mikroskop fotoğrafları.



5.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bakır Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme - Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu

Yapılan deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 5.7'de merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler verilmiştir. Seviyeler, 0 merkez noktası olmak üzere -1, 0, +1'dir. Bu çalışmalarda hacimce %10 ethaline-%90 saf su karışımı elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Yani bu çözelti oranı sabit tutulmuştur. Deney süreleri 1 saattir.

Tablo 5.7. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		- α	-1	0	+1	+ α
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	X ₁	10	12	16	20	21
Cu ⁺² Derişimi (g/L)	X ₂	14	18	28	38	42
Karıştırma Hızı (rpm)	X ₃	69	100	175	250	281
Sıcaklık (°C)	X ₄	19	25	40	55	61

Tablo 5.8'de ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Mini Tab (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen anodik ve katodik verimleri, soketin birim zamanda çözünme miktarı, metal tozunun tane boyutu da Tablo 5.9'da sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler deneyden elde edilen veriler ile kısmen uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.8'de verilen deney tasarımı sonucunda yapılan deneylerden katot elektrot üzerinde biriken tozların XRF ile yapılan kimyasal analizlerinin sonuçları Tablo 5.9'da sunulmuştur. Bu veriler incelendiğinde tozların %90'nın üzerinde bakır, bir miktar kalay diğer metalleri ise çok az içermektedir. Ayrıca bu Tabloda toz metal boyutunu elektroliz parametrelerine bağlı olarak optimize etmek için yapılan partikül boyut analizlerinin sonuçları da verilmiştir. Bu analizler Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 5.8. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları				Deney sonuçları	
					S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V., (%)	A.V., (%)	S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V., (%)	A.V., (%)	Bş (V)	Btş (V)
1	20	18	100	25	0.719	0.583	67.8	83.7	0.742	0.641	74.7	86.6	6.2	2.1
2	16	28	175	40	0.638	0.586	85.2	92.8	0.703	0.547	80.4	101.3	3.2	2.1
3	12	38	100	55	0.509	0.415	80.5	98.7	0.521	0.360	71.5	101.5	2.0	1.6
4	16	28	281	40	0.724	0.431	72.7	105.3	0.698	0.544	75.0	99.8	3.2	2.6
5	20	18	250	55	0.848	0.710	82.7	98.7	0.858	0.693	79.8	100.2	7.0	2.2
6	12	38	100	25	0.543	0.468	90.7	105.3	0.532	0.483	91.9	104.4	3.6	2.5
7	20	18	100	55	0.902	0.739	86.0	104.9	0.891	0.687	77.9	105.3	4.3	2.7
8	16	28	175	19	0.699	0.438	63.7	101.7	0.677	0.467	72.9	98.6	5.7	3.9
9	20	38	100	25	0.781	0.670	78.0	90.7	0.786	0.668	76.6	91.4	4.8	3.1
10	16	28	175	40	0.709	0.593	86.2	103.1	0.703	0.547	80.4	101.3	4.5	3.5
11	22	28	175	40	0.885	0.878	94.4	95.2	0.885	0.815	89.7	96.7	4.6	2.7
12	16	42	175	40	0.707	0.544	79.1	102.8	0.706	0.561	83.8	100.9	3.0	2.5
13	12	18	100	55	0.598	0.305	59.1	116.0	0.598	0.349	65.2	114.7	2.6	2.1
14	16	28	175	40	0.674	0.603	87.7	98.0	0.703	0.547	80.4	101.3	4.5	3.5
15	16	28	175	40	0.652	0.595	86.5	94.8	0.703	0.547	80.4	101.3	4.5	3.5
16	16	28	175	40	0.752	0.575	83.6	109.4	0.703	0.547	80.4	101.3	4.5	3.5
17	12	38	250	25	0.539	0.444	86.1	104.5	0.550	0.467	87.7	105.3	5.3	3.5
18	20	18	250	25	0.786	0.632	73.5	91.4	0.774	0.658	76.0	89.7	5.8	2.3
19	12	18	100	25	0.577	0.482	93.5	111.9	0.568	0.403	80.9	111.1	4.2	2.7
20	16	28	175	40	0.723	0.588	85.5	105.1	0.703	0.547	80.4	101.3	4.6	3.5
21	20	38	250	25	0.86	0.731	85.0	100.1	0.859	0.686	77.2	101.9	4.1	2.7
22	16	28	175	61	0.707	0.372	54.1	102.8	0.729	0.405	61.2	104.0	2.7	2.2
23	12	38	250	55	0.498	0.394	76.4	96.6	0.474	0.334	67.9	94.2	2.9	1.5
24	16	14	175	40	0.729	0.46	66.9	106.0	0.700	0.534	78.5	101.6	4.5	3.0
25	16	28	69	40	0.72	0.499	72.6	104.7	0.709	0.551	76.6	102.7	4.6	3.2
26	20	38	250	55	0.894	0.603	70.2	104.0	0.902	0.653	76.3	105.8	2.8	2.3
27	10	28	175	40	0.456	0.298	67.1	102.7	0.459	0.422	88.1	105.8	2.4	1.8
28	12	18	250	55	0.514	0.348	67.5	99.7	0.509	0.321	62.3	100.1	2.4	2.0
29	20	38	100	55	0.915	0.591	68.8	106.5	0.893	0.644	75.1	103.5	3.0	2.3
30	12	18	250	25	0.521	0.441	85.5	101.0	0.543	0.386	77.5	104.6	4.9	2.9

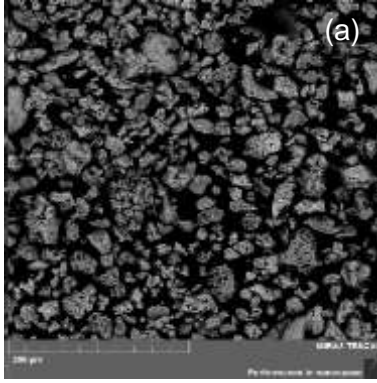
Kısaltmalar: S. Ç.; Soket Çözünme, B.T.; Biriken Toz, K. V.; Katodik Verim, A. V.; Anodik Verim, Y.A.; Yüzey Alanı, Bş.; Başlangıç voltajı, Btş.; Bitiş voltajı.

Tablo 5.9. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

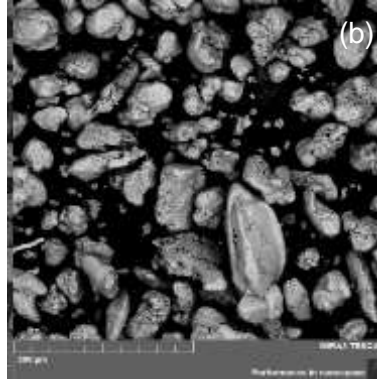
Run	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Y. A. (m^2/kg)	E. [Cu^{+2}] D. (ppm)	Ağ. % toz metal kompozisyonu				
						Cu	Sn	Fe	Co	Si
1	19	689	2170	113	1600	88.12	11.33	0.18	0.14	0.00
2	35	89	173	126	1600	91.87	6.94	0.41	0.19	0.16
3	37	371	739	152	2900	98.08	1.47	0.17	0.09	0.00
4	158	1410	2530	14	-700	98.43	1.20	0.08	0.06	0.12
5	24	99	1820	122	-600	97.00	2.68	0.15	0.03	0.00
6	48	762	2170	62	4700	96.32	3.39	0.09	0.03	0.00
7	12	86	1930	214	1200	94.99	4.47	0.22	0.13	0.00
8	26	1160	2330	95	7300	96.82	2.90	0.03	0.04	0.00
9	139	1380	2480	44	4200	97.28	0.00	0.28	0.22	0.32
10	27	82	1765	102	300	97.36	2.46	0.07	0.05	0.00
11	7	31	201	465	5400	95.35	4.23	0.15	0.12	0.15
12	2	16	57	1086	3300	97.21	2.28	0.18	0.04	0.00
13	16	36	67	226	-2200	95.92	3.60	0.24	0.17	0.00
14	29	87	1820	94	200	97.47	2.29	0.08	0.03	0.00
15	25	53	127	144	2500	95.62	0.05	0.10	0.10	0.00
16	24	59	133	132	2000	95.60	0.12	0.06	0.09	0.00
17	15	169	795	198	4000	95.73	3.83	0.09	0.14	0.00
18	8	44	206	357	-2700	97.67	1.97	0.06	0.12	0.00
19	9	92	1840	244	-7100	96.76	1.05	0.03	0.11	0.00
20	19	69	175	121	1900	95.60	0.04	0.12	0.09	0.00
21	49	940	2210	73	5400	96.89	0.92	0.05	0.11	0.00
22	42	90	253	77	-3000	97.50	0.35	0.05	0.12	0.00
23	285	1100	2240	13	1500	97.77	0.08	0.05	0.11	0.00
24	23	84	1240	109	400	97.02	2.66	0.08	0.08	0.00
25	18	55	139	158	200	97.21	2.45	0.10	0.10	0.00
26	48	703	2050	47	400	97.70	1.83	0.15	0.12	0.00
27	44	687	2070	66	-2600	96.86	0.73	0.07	0.12	0.25
28	10	74	1930	219	-800	98.63	0.91	0.07	0.12	0.12
29	75	623	1700	37	4200	94.42	4.75	0.43	0.13	0.00
30	4	41	194	549	0	97.90	1.68	0.06	0.21	0.00

Kısaltmalar: Y:A.; Yüzey Alanı, E. [Cu^{+2}] D.; Elektrolit [Cu^{+2}] Değişimi.

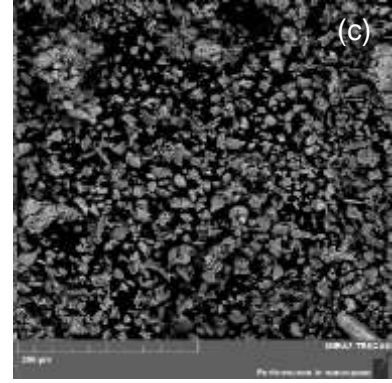
Şekil 5.19'da Run 1, 4, 18, 22, 27 ve 30 kodları ile verilen optimizasyon deneylerinden elde edilen tozların SEM fotoğrafları sunulmuştur. Deney şartları Tablo 5.7'de verilen X_1 , X_2 , X_3 ve X_4 kodları ile fotoğrafların altında verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde toz boyutunu elektrolitteki Cu^{+2} derişiminin (X_2) çok büyük etkisi olduğu görülmektedir. Başka bir ifadeyle artan Cu^{+2} derişimi ile toz boyutunun çok büyüdüğü (Şekil 5.19 b, d ve e) görülmektedir. Ayrıca karıştırma hızının tane boyutunu küçülttüğü Şekil 5.19. a ve c'den görülmektedir. Deney parametrelerinin toz partiküllerinin geometrik şeklini de etkilediği Sekil 5.19 g, h ve i'de görülmektedir. Plaka şeklinde ve küresele yakın formlarda veya dentritik yapıda toz partikülleri oluşabilmektedir.



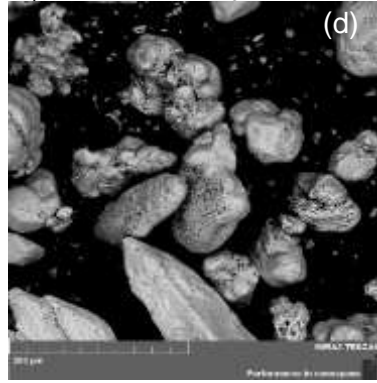
a) $X_1: 20, X_2: 18, X_3: 100, X_4: 25$



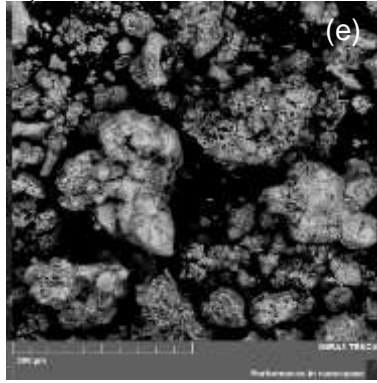
b) $X_1: 16, X_2: 28, X_3: 281, X_4: 40$



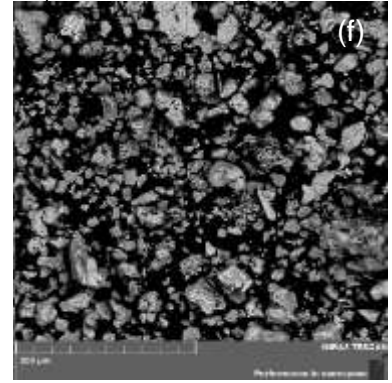
c) $X_1: 20, X_2: 18, X_3: 250, X_4: 25$



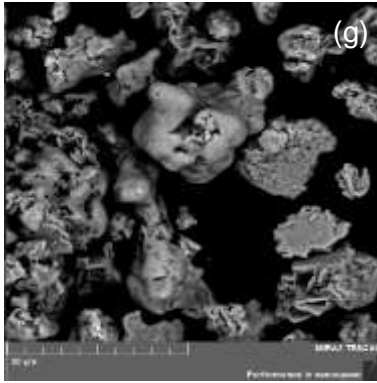
d) $X_1: 16, X_2: 28, X_3: 175, X_4: 61$



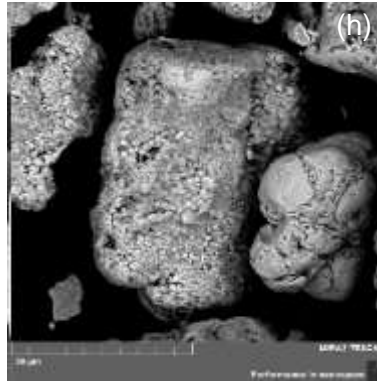
e) $X_1: 10, X_2: 28, X_3: 175, X_4: 40$



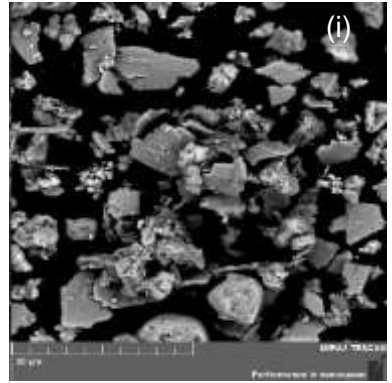
f) $X_1: 12, X_2: 18, X_3: 250, X_4: 25$



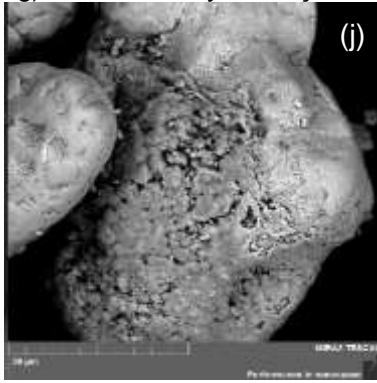
g) a'nin 5 kat büyütülmüşü.



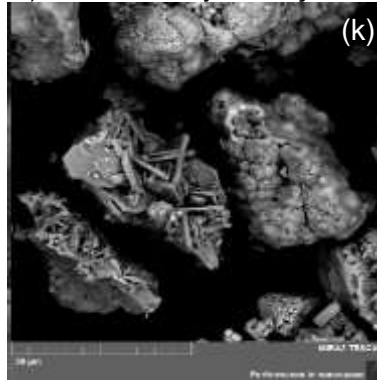
h) b'nin 5 kat büyütülmüşü.



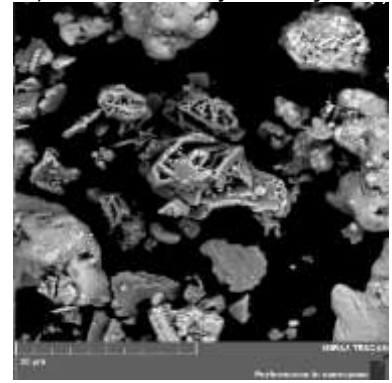
i) c'nin 5 kat büyütülmüşü.



j) d'nin 5 kat büyütülmüşü.



k) e'nin 5 kat büyütülmüşü.



l) f'nin 5 kat büyütülmüşü.

Şekil 5.19 Optimizasyon denelerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları.



5.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi söz konusu yazılım kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 5.10-13'de verilmiştir.

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Başka bir ifadeyle ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, uyumsuzluğun ise anlamsız çıkması modelin prosesini açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Bu bilgiler ışığında Tablo 5.10-13'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarını ve anodik verimi gösteren modellerin (Tablo 5.10 ve 11), soket çözünme prosesini ve anodik verimi açıklayan bir modeller olduğu görülmektedir. Ancak Tablo 5.12 katodik verim modelini gösteren ANOVA tablosu incelendiğinde hem modelin anlamsız hem de uyumsuzluğun anlamlı olduğu görülmekte, yani oluşturulan katodik verim modelinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını simülasyon için kullanılamayacağını göstermektedir. Tablo 5.13'de katot elektrot üzerinde biriken metal tozu için geliştirilen modelin anlamlı fakat uyumsuzluğunda anlamlı çıkması, modelin anlamlı ancak güvenirliliğinin düşük olduğunu göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir. R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını gösteren Modelde R^2 değerinin 0,96832, R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) 0,948961 olarak bulunmuştur (Tablo 5.10). Bu durumda elde edilen model birim zamanda çözünme miktarı prosesinin % 94,9'unu açıklayabilmektedir. Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıt tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri ise 23,39 olarak bulunmuştur. Bu ise modeldeki faktörlerin yanıt tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Benzer şekilde Tablo 5.12'deki anodik verim ANOVA tablosu da yorumlanır. Kısaca yazılacak olursa anodik verim için oluşturulan model, anodik verim prosesinin % 58'ini açıklayabilmektedir. Tablo 5.11'deki katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ANOVA tablosu da modelin prosesi % 72,46 (R^2_{adj} : 0,724629) oranında açıklayabildiğini ancak güvenirliliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Tablo 5.13'deki Katodik verim ANOVA tablosu incelendiğinde, R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin çok düşük



olması katodik verim tahmini için geliştirilen modelin, tahmin ve optimizasyon amaçlı kullanılmayacağını göstermektedir.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını tanımlayan modelin denklemini aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anot Çözünme (g)} = 0,36632 + (0,027094 * X_1) - (0,0074 * X_2) - (0,00063 * X_3) - (0,00226 * X_4) + (0,000494 * X_1 * X_2) + (4,71E-05 * X_3 * X_4) + (0,000494 * X_1 * X_4) + (1,42E-05 * X_2 * X_3) - (6,9E-05 * X_2 * X_4) - (1,4E-05 * X_3 * X_4) - (0,00098 * X_1^2)$$

Anodik verimi tanımlayan modelin denklemini aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anodik Verim (\%)} = 194,1116 - (6,71858 * X_1) - (1,17453 * X_2) - (0,1386 * X_3) - (0,25183 * X_4) + (0,071915 * X_1 * X_2) + (0,008008 * X_1 * X_3) + (0,062503 * X_1 * X_4) + (0,002467 * X_2 * X_3) - (0,01087 * X_2 * X_4) - (0,00181 * X_3 * X_4)$$

Tablo 5.10 Bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	0,49452	11	0,044956	50,01711	< 0.0001	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	0,453817	1	0,453817	504,9034	< 0.0001	
X ₂ -[Cu ⁺²]	9,2E-05	1	9,2E-05	0,102319	0.7527	
X ₃ -Karıştırma Hızı	0,000307	1	0,000307	0,341428	0.5663	
X ₄ -Sıcaklık	0,0066	1	0,0066	7,342785	0.0144	
X ₁ *X ₂	0,006241	1	0,006241	6,943547	0.0168	
X ₁ *X ₃	0,003192	1	0,003192	3,551601	0.0757	
X ₁ *X ₄	0,014042	1	0,014042	15,62298	0.0009	
X ₂ *X ₃	0,001806	1	0,001806	2,009579	0.1734	
X ₂ *X ₄	0,001722	1	0,001722	1,916123	0.1832	
X ₃ *X ₄	0,004096	1	0,004096	4,557085	0.0468	
X ₁ ²	0,002604	1	0,002604	2,897317	0.1059	
Artık	0,016179	18	0,000899			
Uyumsuzluk	0,006491	13	0,000499	0,257729	0.9774	Anlamsız
Teorik hata	0,009687	5	0,001937			
Toplam	0,510699	29				
R ²	0,96832					
R ² _{adj}	0,948961					
Pred R-Squared	0,927356					
Doğru kesinlik	23,38629					



Tablo 5.11. Bakır esaslı soketin birim zamanda katot elektrok üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	0.453748	12	0.037812	7.35937	0.0001	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	0.387044	1	0.387044	75.32996	< 0.0001	
X ₂ -[Cu ⁺²]	0.001897	1	0.001897	0.369257	0.5514	
X ₃ -Karıştırma Hızı	0.000107	1	0.000107	0.020741	0.8872	
X ₄ -Sıcaklık	0.009651	1	0.009651	1.878344	0.1883	
X ₁ *X ₂	0.002862	1	0.002862	0.557077	0.4656	
X ₁ *X ₃	0.001156	1	0.001156	0.224991	0.6413	
X ₁ *X ₄	0.01	1	0.01	1.946289	0.1809	
X ₂ *X ₃	2.25E-06	1	2.25E-06	0.000438	0.9835	
X ₂ *X ₄	0.004692	1	0.004692	0.913248	0.3526	
X ₃ *X ₄	1E-04	1	1E-04	0.019463	0.8907	
X ₁ ²	0.012674	1	0.012674	2.466649	0.1347	
X ₄ ²	0.031248	1	0.031248	6.081784	0.0246	
Artık	0.087346	17	0.005138			
Uyumsuzluk	0.086898	12	0.007241	80.82004	< 0.0001	Anlamlı
Teorik hata	0.000448	5	8.96E-05			
Toplam	0.541093	29				
R ²	0.838576					
R ² _{adj}	0.724629					
Pred R-Squared	0.361828					
Doğru kesinlik	10.46906					

Tablo 5.12. Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1498.599	14	107.0428	0.878961	0.5929	Anlamsız
X ₁ -Akım Yoğunluğu	6.287211	1	6.287211	0.051626	0.8233	
X ₂ -Bakir Sülfat	69.61867	1	69.61867	0.57166	0.4613	
X ₃ -Karıştırma Hızı	6.558885	1	6.558885	0.053857	0.8196	
X ₄ -Sıcaklık	342.0431	1	342.0431	2.808618	0.1145	
X ₁ *X ₂	81.87685	1	81.87685	0.672315	0.4251	
X ₁ *X ₃	23.05977	1	23.05977	0.189351	0.6697	
X ₁ *X ₄	356.4396	1	356.4396	2.926833	0.1077	
X ₂ *X ₃	0.561472	1	0.561472	0.00461	0.9468	
X ₂ *X ₄	22.50323	1	22.50323	0.184781	0.6734	
X ₃ *X ₄	0.287317	1	0.287317	0.002359	0.9619	
X ₁ ²	172.1496	1	172.1496	1.413571	0.2529	
X ₂ ²	1.632807	1	1.632807	0.013407	0.9094	
X ₃ ²	48.18624	1	48.18624	0.395672	0.5388	
X ₄ ²	410.8915	1	410.8915	3.373953	0.0861	
Artık	1826.751	15	121.7834			
Uyumsuzluk	1817.276	10	181.7276	95.89789	< 0.0001	Anlamlı
Teorik hata	9.475058	5	1.895012			
Toplam	3325.35	29				
R ²	0.450659					
R ² _{adj}	-0.06206					
Pred R-Squared	-1.83822					
Doğru kesinlik	3.924913					



Tablo 5.13. Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.

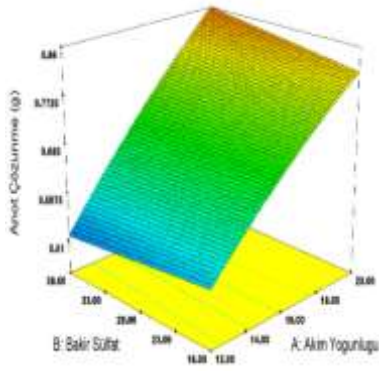
Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	915.5038	10	91.55038	5.001845	0.0013	Anamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	206.5493	1	206.5493	11.2848	0.0033	
X ₂ -Bakir Sülfat	1.471338	1	1.471338	0.080386	0.7798	
X ₃ -Karıştırma Hızı	21.73203	1	21.73203	1.187327	0.2895	
X ₄ -Sıcaklık	72.16691	1	72.16691	3.942831	0.0617	
X ₁ *X ₂	132.3955	1	132.3955	7.233412	0.0145	
X ₁ *X ₃	92.35272	1	92.35272	5.045681	0.0368	
X ₁ *X ₄	225.0185	1	225.0185	12.29386	0.0024	
X ₂ *X ₃	54.75267	1	54.75267	2.991406	0.0999	
X ₂ *X ₄	42.54876	1	42.54876	2.324647	0.1438	
X ₃ *X ₄	66.51606	1	66.51606	3.634098	0.0718	
Artık	347.7631	19	18.30332			
Uyumsuzluk	142.831	14	10.20221	0.248917	0.9820	Anlamsız
Teorik hata	204.9321	5	40.98642			
Toplam	1263.267	29				
R ²	0.724711					
R ² _{adj}	0.579823					
Pred R-Squared	0.431187					
Doğru kesinlik	10.85613					

5.3.2 Soket Çözünme Miktarını etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

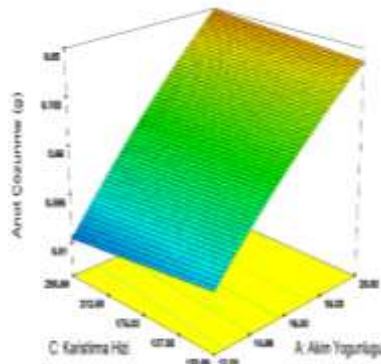
%90 su-%10 iyonik sıvı içeren elektroliz hücresine anot elektrot olarak bağlanan bakır esaslı soketin elektroliz parametrelerine bağlı olarak nasıl çözüldüğünü gösteren modelin çözünme prosesini simüle edebileceğini bir önceki bölümde açıklamıştık. Bu bölümde geliştirilen model sayesinde elektro çözündürme parametrelerinin soket çözünme miktarını nasıl etkilediğini simüle eden grafikler çizilmiş ve bunlar Şekil 5.20'de sunulmuştur. Bu grafiklerde anot elektrot soketin çözünme miktarının iki elektroliz parametresine bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. Diğer elektroliz parametreleri de Tablo 5.7.'de orta değer (0) olarak verilen şartlarda sabit tutularak bu simülasyon grafikleri çizilmiştir. Başka bir ifade ile grafiklerin altında sabit tutulan bu parametreler değerleriyle birlikte verilmiştir.

Şekil 5.20'de a, b ve c grafikleri incelendiğinde soketin çözünme miktarını etkileyen en önemli faktörün akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Bu grafiklerden artan akım yoğunluğu ile soket çözünme miktarının lineer olarak arttığı görülmekte, buda çözünmenin Faraday kanuna göre gerçekleştiğini gözükmektedir. Elektrolit [Cu⁺²] nin, karıştırma hızının ve

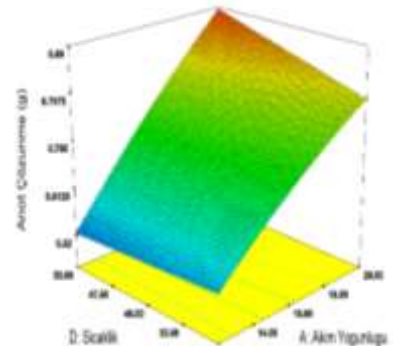
sıcaklığının ise artırılmasının optimize edilen aralıkta soket çözünme miktarına çok olmasa da pozitif bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Şekil 5.20-d'deki grafik incelendiğinde ilginç bir durum ortaya çıkmaktadır. Şöyle ki bakır derişimi minimum seviyede (18 g/L) tutulduğunda artan karıştırma hızı ile soket çözünme miktarı lineer olarak artmaktadır. Aynı durum karıştırma hızı maksimum seviyede (250 rpm) tutulduğunda artan bakır konsantrasyonu ile görülmektedir. Ancak bu iki faktörün değişik varyasyonlarında soket çözünme miktarının daha az olduğu görülmektedir. Şekil 5.20-e'deki grafik incelendiğinde elektrolit sıcaklığının soket çözünme miktarına etkisinin bakır derişiminden çok daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu grafikten maksimum soket çözünme miktarının düşük bakır derişimi ile birlikte yüksek sıcaklıkta olacağı anlaşılmaktadır. Şekil 5.20-e'deki grafik incelendiğinde maksimum soket çözünme miktarının minimum karıştırma hızı (100 rpm) ve maksimum sıcaklıkta (55°C) olduğu anlaşılmaktadır. Bu şartlardan uzaklaştıkça genele olarak soket çözünme miktarının azaldığı görülmektedir.



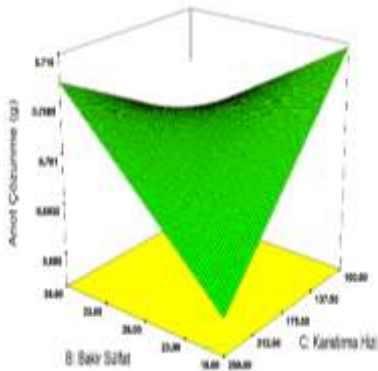
a) $X_3:175\text{rpm}$, $X_4:40^\circ\text{C}$



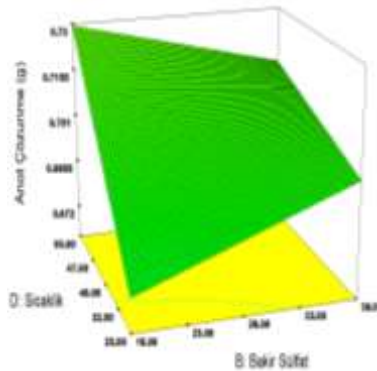
b) $X_2:28\text{g/L}$, $X_4:40^\circ\text{C}$



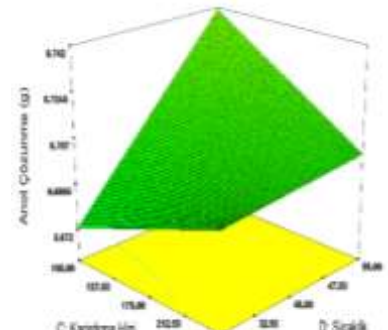
c) $X_2:28\text{g/L}$, $X_3:175\text{rpm}$



d) $X_1:16\text{A/dm}^2$, $X_4:40^\circ\text{C}$



e) $X_1:16\text{A/dm}^2$, $X_3:175\text{rpm}$

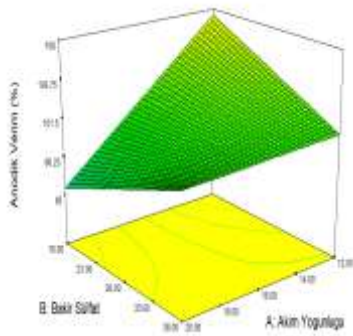


f) $X_1:16\text{ A/dm}^2$, $X_2: 30\text{ g/L}$

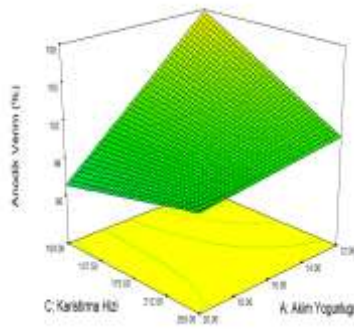
Şekil 5.20. Soket çözünme miktarını simüle eden grafikler.

5.3.3. Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

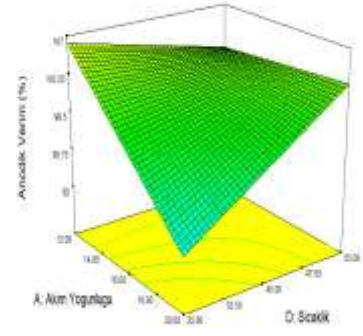
Elektroliz parametrelerinin anodik verimi nasıl etkilediğini gösteren simülasyon grafikleri Şekil 5.21' de sunulmuştur. Bu grafikler bir önceki bölümde açıklandığı gibi çizilmiştir. Şekil 5.21a da görüldüğü üzere akım yoğunluğunun ve bakır derişiminin minimum olduğu (sırasıyla 12 A/dm² ve 18 g/L) noktada anodik verim maksimum olmaktadır. Anodik verimin minimum olduğu durum ise akım yoğunluğunun maksimum, bakır derişiminin minimum olduğu noktadır. Şekil 5.21-b de ise azalan akım yoğunluğu ve karıştırma hızı ile anodik verimin arttığı görülmektedir. Şekil 5.21-c de artan sıcaklığın anodik verimin artırılmasında önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Bu grafikte artan akım yoğunluğu ile birlikte anodik verimin düştüğü fakat bu negatif etkinin artan sıcaklık ile ortadan kaldırılabilceği anlaşılmaktadır. Şekil 5.21-d de karıştırma hızındaki artışın anodik verimi lineer olarak düşürdüğü fakat artan bakır derişiminin anodik verimi arttırdığı görülmektedir. 5.21-e ve f'de sıcaklığın anodik verim üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.



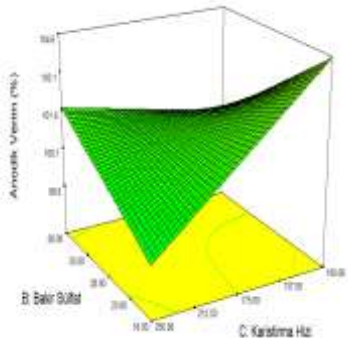
a) $X_3:175 \text{ rpm}, X_4:40 \text{ }^\circ\text{C}$



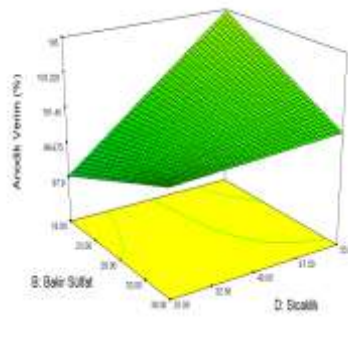
b) $X_2:28\text{g/L}, X_4:40 \text{ }^\circ\text{C}$



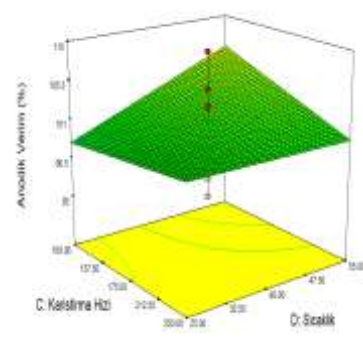
c) $X_2:28\text{g/L}, X_3:175 \text{ rpm}$



d) $X_1: 16 \text{ A/dm}^2, X_4: 40.41 \text{ }^\circ\text{C}$



e) $X_1: 16 \text{ A/dm}^2, X_3: 177.03 \text{ rpm}$



f) $X_1:16 \text{ A/dm}^2, X_2: 28 \text{ g/L}$

Şekil 5.21. Anodik verimi simüle eden grafikler.

5.3.4 Soket Çözünme Miktarı ve Anodik Verim Optimizasyonu

Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinden ilk 10 adeti Tablo 5.14'de verilmiştir. Simülasyon grafikleri değişkenlerin amaç fonksiyonlarını nasıl etkilediğini gösterse de bütün değişkenlerin bir arada dikkate alınarak amaç fonksiyonlarını maksimum yaptığı değişkenlerin optimum değerlerinin bulunması açısından yetersiz olabilir. Design Expert yazılımı ile amaç fonksiyonları (soket çözünme miktarı ve anodik verim) maksimum yapan optimum değişken değerleri Tablo 5.14'de görüldüğü gibidir.

Tablo 5.14. Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Number	Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	[Cu ⁺²] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Sıcaklık (°C)	Soket Çözünme (g)	Anodik Verim, (%)	Desirability
1	20	38	250	54.67	0.901723	105.8029	0.816016
2	20	38	240.82	54.74	0.901199	105.6642	0.812979
3	20	38	245.54	54.25	0.900786	105.6708	0.812723
4	20	37.99	249.96	53.65	0.900246	105.6646	0.812115
5	20	38	219.96	54.78	0.899866	105.3374	0.805713
6	20	38	209.52	55	0.899592	105.2146	0.803181
7	20	38	210.34	54.78	0.899143	105.1809	0.802146
8	20	38	200.01	54.97	0.898912	105.0591	0.799666
9	20	36.53	215.38	55	0.897432	105.0159	0.797522
10	20	18.89	100	55	0.890823	105.177	0.794508

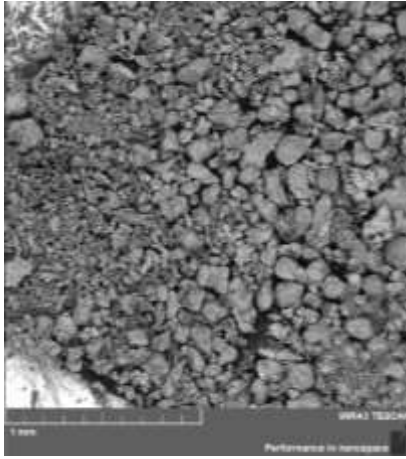
5.3.5. Üretilen Tozların Karakterizasyonu

Tablo 5.14'de verilen optimum noktalardan 1. Sırada yer alan deney koşullarında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyleri hücrede 1 saat ve prototipte 3 saat sürdürülmüştür. Deney sonuçları Tablo 5.15'de verilmiştir. Prototip çalışmalarında bakır kompozisyonu %80 ve üstünde olan bakır hurda soketler kullanılmıştır. Tabloda görüldüğü üzere deney soketleri ile yapılan deneylerde ANOVA analizi anlamlı olan soket çözünme miktarı ve anodik verim değerlerinin modelin tahmini sonuçlarına yakın sonuçlara ulaşılmıştır. Hurda soketler ile yapılan deneyde ise soket çözünme miktarı Katodik verim ve sokette biriken toz değerleri ise prototip çalışmalarında ve hurda soketlerle hücre içinde yapılan deneylerin sonuçlarında farklılıklar görülmektedir. Özellikle hurda soketin çözünme davranışının deney soketinden farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi deney soketlerinin hurda soketlerden farklı

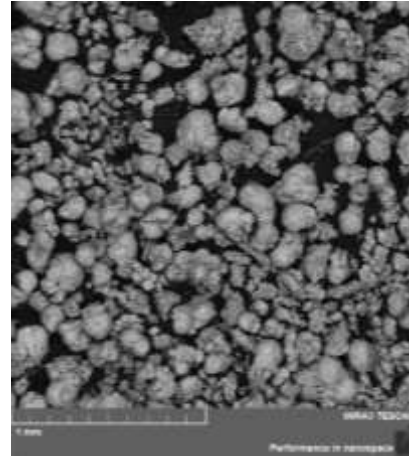
kompozisyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Prototip çalışmalarında karıştırma mekanizmasının olmaması da sonuçları etkilemektedir.

Tablo 5.15. Optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyleri.

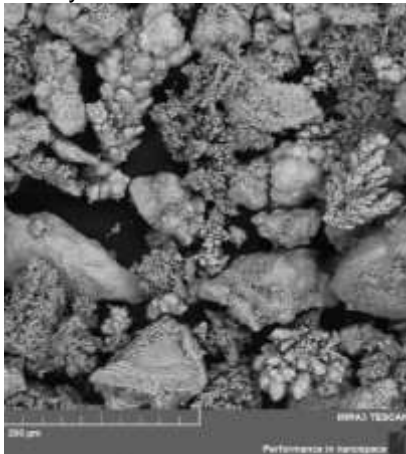
	Akım Y. (A/dm ²)	Cu ⁺² (g/L)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn
Model	20	38	54.67	250	0.858	0,655	105,80	76,59		
Prototip 3 saat	20	38	55	0	33,63	31,63	70,42	66,23	97,72	0,67
Deney soket hücre 1 saat	20	38	55	250	0,944	0,592	109,86	91,78	99,21	0,35
Hurda soket hücre 1 saat	20	38	55	250	0,875	0,686	101,83	106,36	98,77	0,74



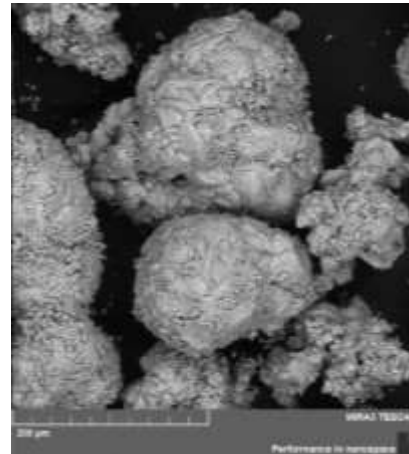
Deney Soketi 100X



Hurda Soket 100X



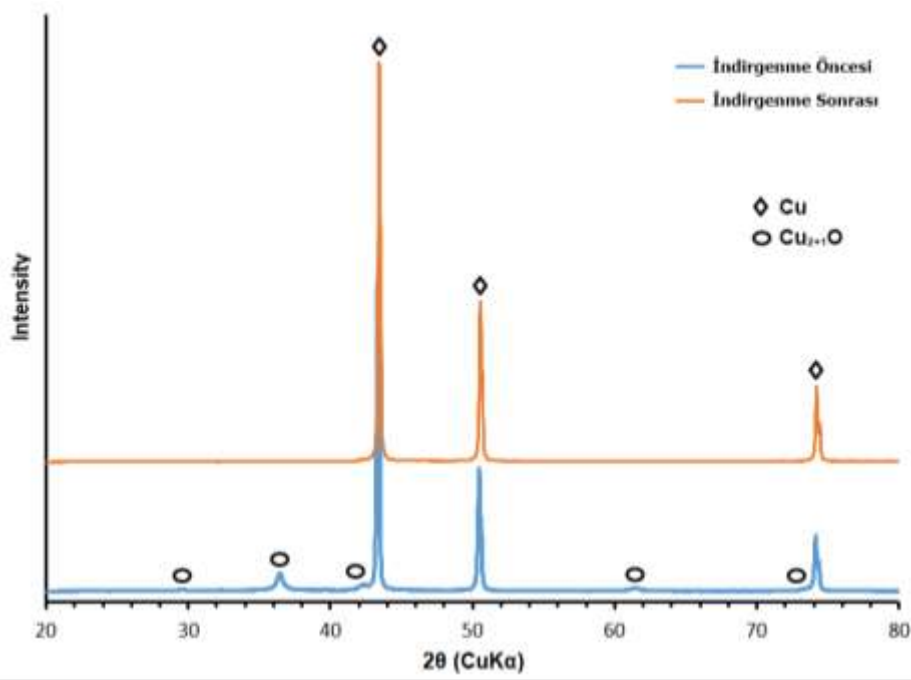
Deney Soketi 500X



Hurda Soket 500X

Şekil 5.22. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.

Elektro biriktirme-çözündürme deneyleri sonrasında üretilen tozların XRD diyagramları Şekil 5.24'de verilmiştir. Üretilen tozların içerisinde az miktarda da olsa oksitli fazın (Cu_{2+1}O) bulunduğu görülmektedir. Üretilen toz $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat %95 Argon, %5 H_2 atmosferinde indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme işlemi sonrasında tozun XRD analizi yine Şekil 5.23'de verilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere indirgeme işlemi sonrasında yapıda sadece Cu görülmektedir.

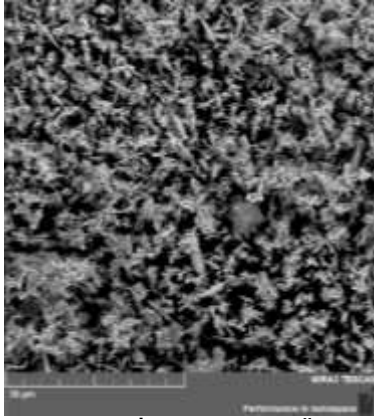


Şekil 5.23. Üretilen tozun XRD analizi

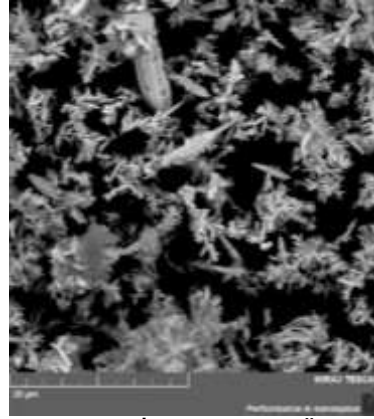
Şekil 5.24'de ise prototipten üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrasında SEM fotoğrafları görülmektedir. Prototipte üretilen tozun tane boyutu hücrelerde üretilen tozların tane boyutundan daha küçük olduğu anlaşılmıştır. İndirgeme öncesi fotoğraflar incelendiğinde tozların dentrit yapıda olduğu görülmektedir. İndirgeme sonrasında ise dentrit dallarının birleşerek kalınlaştığı görülmektedir. İndirgeme işlemi $350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yapılmıştır. Dolayısıyla dentrit kollarının difüzyon ile kalınlaştığı düşünülmektedir. Toz boyutunun analizi için indirgeme öncesi ve sonrasında tane boyut analizi yapılmıştır (Tablo 5.16). İndirgeme sonrasında toz boyutunda belirgin bir değişim olmamıştır.

Tablo 5.16. Prototip çalışmalarında üretilen tozların tane boyut dağılımı

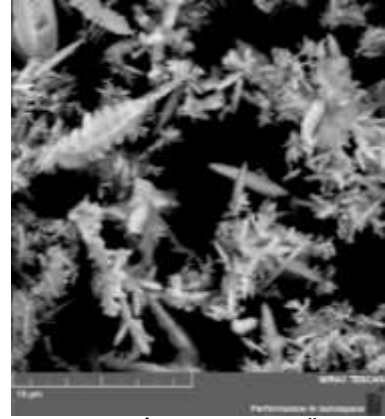
	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
İndirgeme Öncesi	4,11	16,8	41,4	660,4
İndirgeme Sonrası	4,78	18,6	45,1	584,1



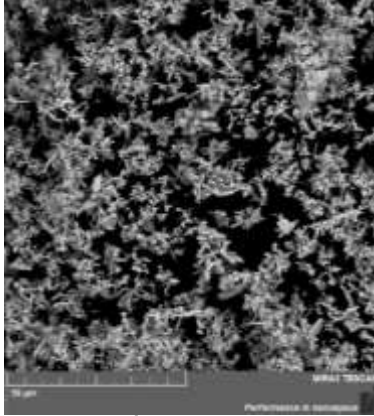
Prototip İndirgeme Öncesi
2000x



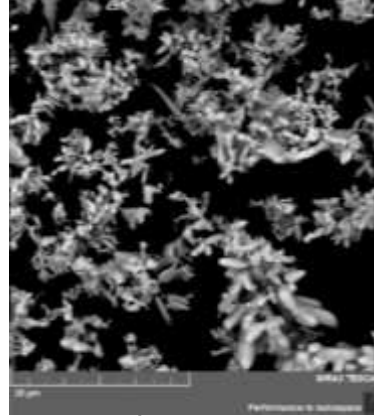
Prototip İndirgeme Öncesi
5000x



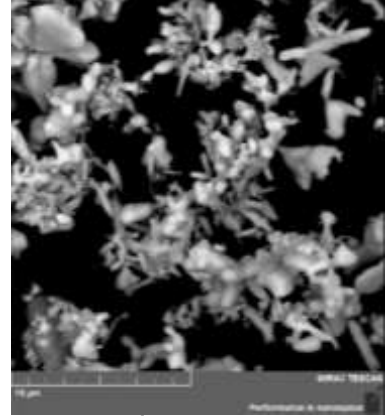
Prototip İndirgeme Öncesi
10000x



Prototip İndirgeme Sonrası
2000x



Prototip İndirgeme Sonrası
5000x



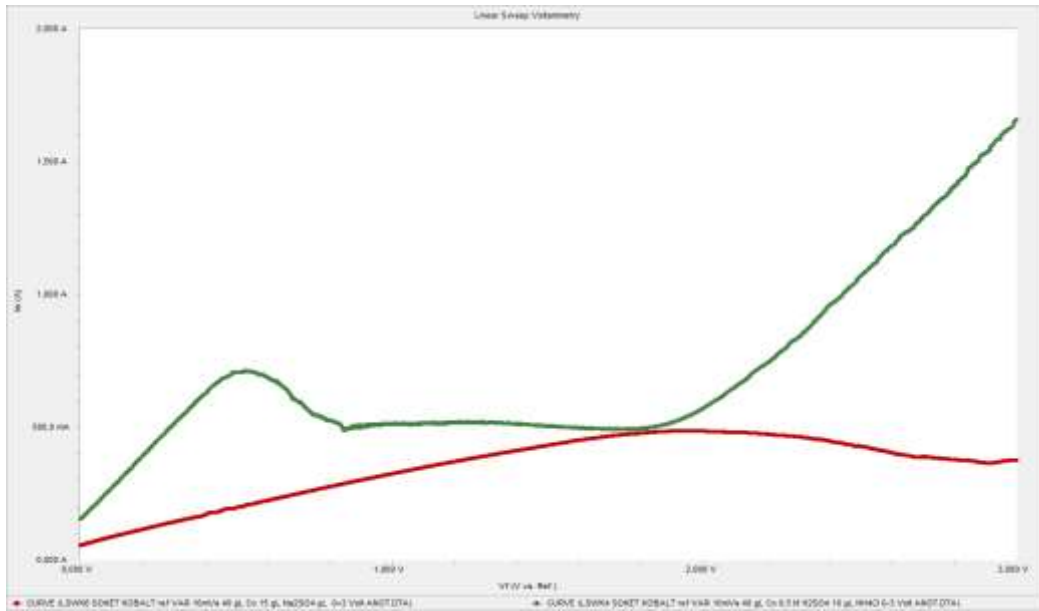
Prototip İndirgeme Sonrası
10000x

Şekil 5.24. Üretilen tozun indirgeme öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

6. KOBALT ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI

6.1 Kobalt Soketlere Yönelik Sulu Elektrolitte Polarizasyon Çalışmaları

Kobalt içeren katı malzemelerin sulu çözeltilerle geri dönüşümüne yönelik literatürdeki çalışmalar esas alınarak deneme deneyleri ve polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Literatürde Na_2SO_4 ve NH_4Cl kullanılarak elektro biriktirme ve elektro çözündürmeye yönelik çalışmalar mevcuttur Das ve Subbaiah (1984), Feng vd (2014). Bu kimyasallar eklenerek ön çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.1 'de kobalt socketin farklı iki çözeltide anodik polarizasyon eğrisi görülmektedir. Amonyum klorür ile yapılan polarizasyon çalışmasında 7-524 mV arasında aktif çözünme bölgesi ve 887mV-1840mv bölgesinde ise pasif çözünme bölgesi belirgin olarak görülmektedir. Fakat Na_2SO_4 ile yapılan çalışmada bu bölgeler görülmemekle birlikte voltajın artması ile birlikte akımın şiddetli bir şekilde artmadığı anlaşılmıştır. Çözünmenin amonyum klorür kullanılarak hazırlanan çözeltide daha fazla olduğu anlaşılmıştır.

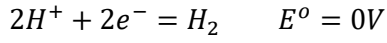
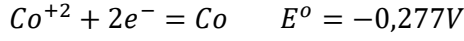


Şekil 6.1. Kobalt socketin iki ayrı çözeltide anodik polarizasyon eğrileri.

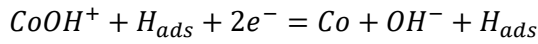
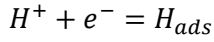
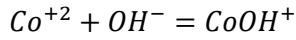
Kobalt sülfatlı çözeltilerde elektrokazanım sırasında kobalt katot üstünde toplanırken aynı zamanda anottan oksijen gazı çıkışı olur. Katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Kobaltın standart indirgenme potansiyeli hidrojene göre daha negatiftir. Bu nedenle hidrojen gazı katotta oluşabilir. Bu ise elektro kazanım uygulamalarında akım verimini düşürdüğü için



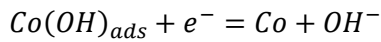
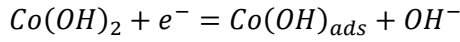
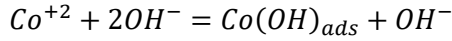
istenmez. Kobaltın elektromotor serisindeki pozisyonundan dolayı katotta hidrojen oluşumu kolaylıkla gerçekleşir.



Düşük pH'larda Co^{+2} iyonları hidrolize olur ve katotta H^{+} gazı çıkışı olur. Katot yüzeyi hidrojen iyonu ile kaplanır.



pH 4-4,5 aralığında yapılan çalışmalarda ise reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir. Kobalt katoda hidroksit şeklinde tutunur ve katot yüzeyinde kobalt oluşumu gerçekleşir.

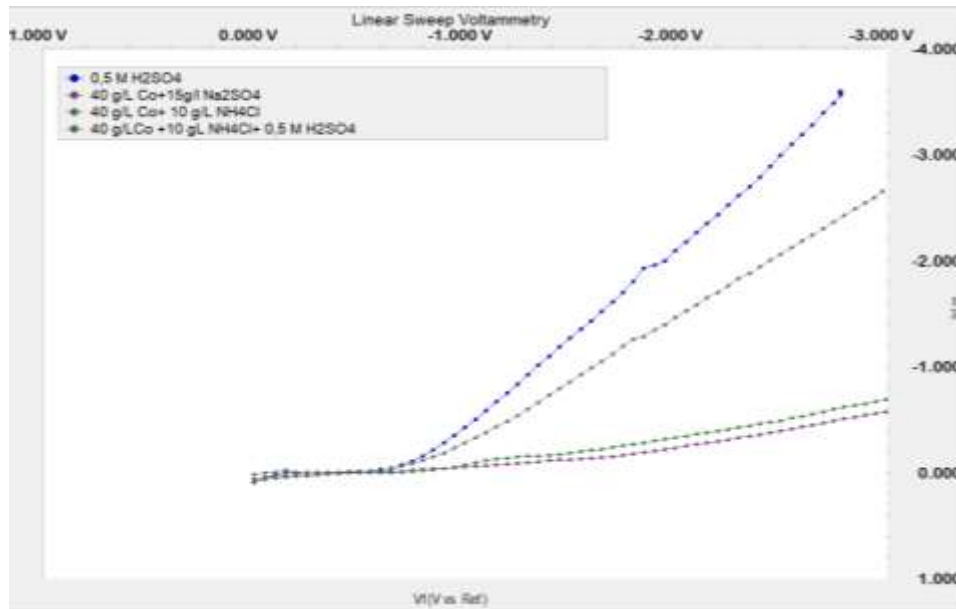


Polarizasyon deneylerinde çalışılan elektrolitlerle ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerde kobalt soketlerin toz üretimi ve çözünme davranışları incelenmiştir. Tablo 6.1'de bazı seçilmiş en iyi ön çalışma sonuçları paylaşılmıştır. Elektrolit kobalt derişimi değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Elektrolite pH değerini sabit tutmak amacıyla tampon çözelti olarak borik asit eklenmiştir. Kobalt derişiminin elektro çözünme biriktirme prosesine etkisi incelenmiştir (K1,K2,K3,K4). Kobalt derişiminin artması ile elektrolit iletkenliğinin artırılması ve iyonların difüzyonun ve taşınmasının kolaylaşması ile katotta toplanan toz miktarında artış olurken soketin çözünmesini yalnızca 0,036 g arttırarak, katkısının az olduğu anlaşılmıştır. Soketin anodik çözünme miktarını arttırmak için elektrolite sülfürik asit eklenmiştir (K5,K6). Sülfürik asidin elektrolite eklenmesi ile elektrolit asidik hale gelmiştir ve kobaltın çözünme miktarı artmasına rağmen katotta toz toplanamamıştır. K5 ve K6 deneyleri pH 0,3 değerinde yapılmıştır. Şekil 6.2'de kobalt soket ile polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda amaç katotta toz oluşan ve oluşmayan elektrolitlerin polarizasyon eğrilerinin incelenmesidir. Deneme deneylerinden elde edilen bilgiler ışığında sülfürik asit eklenmeden Na_2SO_4 ile yapılan çalışmalarda katotta toz oluştuğu görülmüştür. Fakat içerisine sülfürik asit eklendiğinde katotta toz toplanmamıştır. NH_4Cl ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Bu nedenle hidrojen gazının katotta oluşmaya başladığı potansiyel tespit

edilmeye çalışılmıştır. Hidrojen gazının oluşumunu tespit etmek için 0.5M H₂SO₄ elektrolitine başka bir kimyasal ekmeden katodik polarizasyon eğrisi çizilmiştir. Buna ek olarak katotta toz oluşan ve toz oluşmayan elektrolitlerin lineer sweep voltametri eğrileri incelendiğinde bazı benzerlikler bulunmaktadır. Toz oluşmayan (K8 deneyi elektroliti) ve 0,5M H₂SO₄ elektrolitinde yaklaşık olarak aynı yerde (-795mV) reaksiyon verdiği görülmektedir. Bu ise H₂ gazı çıkışı reaksiyonun başladığı reaksiyon olarak düşünülmektedir. Sülfürik asit ekmeden yapılan çalışmalarda ise (-795 mV) değerinde herhangi bir reaksiyon görülmemektedir. Dolayısıyla H₂ gazı çıkışı için olmadığı için bu deneylerde (10g/L NH₄Cl+40g/L Co), 15g/L Na₂SO₄+40g/L Co) toz üretilebilmiştir.

Tablo 6.1. Kobalt soketlerle yapılan en iyi seçilmiş ön çalışmalar. (15 A/dm² ve 1 saat yapılmıştır.)

No	Elektrolit içeriği	Kobalt Derişimi (g/L)	Sülfürik Asit Derişimi	Borik Asit	Soketteki azalma (g)	Katotta biriken toz (g)
K1	15g/L Na ₂ SO ₄	20	-	10	0,053	0,286
K2	15g/L Na ₂ SO ₄	30	-	10	0,061	0,366
K3	15g/L Na ₂ SO ₄	40	-	10	0,083	0,448
K4	15g/L Na ₂ SO ₄	40	-	-	0,089	0,326
K5	15g/L Na ₂ SO ₄	40	0,5M	-	0,073	0
K6	15g/L Na ₂ SO ₄	40	1 M	10	0,125	0
K7	10g/L NH ₄ Cl	40	1,8M	-	0,495	0
K8	10g/L NH ₄ Cl	40	0,5M	-	0,588	0,026
K9	10g/L NH ₄ Cl+ 15g/L Na ₂ SO ₄	40	0,5M	-	0,694	0,032
K10	10g/L NH ₄ Cl	40	-	-	0,601	0,513
K11	10g/L NH ₄ Cl	80	-	-	0,610	0,476



Şekil 6.2. Kobalt soketin farklı elektrolitlerde katodik polarizasyonu



Elektrolit içerisinde Na_2SO_4 eklenerek yapılan deneyler incelendiğinde, maksimum soket çözünme miktarı düşük olurken (0,125g), toplanan toz miktarı yüksek olmuştur (0,448g). Elektrolitin deney öncesi ve deney sonrası XRF analizleri incelendiğinde katotta toplanan tozların elektrolitten oluştuğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla K3 nolu deneyde kullanılan parametreler elektrokazanım deneylerinde kullanılabilir. Ancak proje konusu olan elektro çözündürme ve toz biriktirme prosesine uygun bulunmamıştır.

Feng ve arkadaşlarının elektrolit deneyine benzer olarak elektrolit içerisinde 10g/L NH_4Cl ve 1.8M H_2SO_4 ekleyerek deney yapmışlardır (K7) Feng vd. (2014). Tablo 6.1'de görüleceği üzere bu deneyde ise soket 0,495g çözünmüştür. Fakat katot üstünde toz birikmemiştir. Asit miktarı 0,5M olarak tekrar deney yapılmıştır soket 0,588g çözünmüştür fakat katotta 0,026g toz elde edilebilmiştir. Son olarak K10 ve K11 deneyleri yapılmıştır. Elektrolit içerisinde asit eklenmeyerek pH 4'e ayarlanmıştır. K10 ve K11 nolu deneylerde sokette sırasıyla 0,694 ve 0,610g azalma olurken ve katotta 0,513 ve 0,476g toz elde edilmiştir. K10 deneyinde soket çözünmüş ve katot üstünde toz birikmiştir. Bu nedenlerden dolayı elektro çözündürme ve toz biriktirme prosesinde kullanılacak elektrolit olarak 10g/L NH_4Cl içeren sulu elektrolit seçilmiştir.

Bakır soketlerle yapılan çalışmalarla kıyaslamak gerekirse; bakır soketlerde 30 dakika deneyler sonrasında 0,304 g katotta toz biriktiği görülmüştür. Fakat kobalt soketlerde 1 saatte 0,513g toz üretilmiştir.

6.2 Co MATRİSLİ SOKETLER İLE SU ESASLI ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO COZUNDURME-BİRİKTİRME ÖN ÇALIŞMALARI

Bu bölümde yapılan deneylerde de yine iyonik sıvı çalışmalarında kullanılan ve Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilen kobalt esaslı soketler kullanılmıştır. Yani önceki bölümde kullanılan soketler bu çalışmada da kullanılmıştır. Önceki bölümde belirtildiği gibi kobalt esaslı soketin su esaslı iyonik sıvı içermeyen elektrolitler kullanılarak elektro çözündürmesi için birçok araştırma ve deney yapılmıştır. Bu çalışmaların sonunda hem yüksek kobalt içerikli soketin çözünmesini hem de katot elektrot üzerinde metalik kobalt tozunun birikebileceği su esaslı elektrolitin mutlaka NH_4Cl içermesi gerektiği belirlenmişti. Bu nedenle elektrolit saf su, analitik saflıkta NH_4Cl ve CoSO_4 kullanılarak hazırlanmıştır. Deney düzeneği ve çalışma sistematigi önceki bölümdeki çalışmalar ile aynı olduğundan ve bunlar önceki bölümlerde detaylıca açıklandığından bu bölümde bahsedilemeden direkt çalışmaların sonuçları sunulacaktır.

6.2.1 Elektrolit Co^{+2} derişiminin elektro çözüdürme-biriktirme prosesine etkisi

Bu bölümde elektro çözüdürme deneylerinde, anodik verim ve katodik verime elektrolit kobalt derişiminin etkisini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.30 ve Şekil 4.26'da kobalt derişiminin katodik verime, anodik verime, soketteki çözüme ve katotta biriken toza etkisi sunulmuştur. Deneylerde çözümlerin kobalt derişimi 0 ile 80 g/L arasında değiştirilirken diğer koşullar sabit tutulmuştur. Bu koşullar sırası ile akım yoğunluğu, 15 A/dm², manyetik karıştırma devir sayısı 200 rpm, elektrolit katkı konsantrasyonu 10 g/L NH₄Cl ve elektrolit sıcaklığı ise standart oda sıcaklığı olarak sabit tutulmuştur.

Elektrolit kobalt derişimi arttırıldıkça katodik verimin ve katotta toplanan toz miktarının benzer şekilde 10 g/L Co derişimine kadar arttığı ve 20 g/L Co derişiminden itibaren azaldığı görülmektedir. Tablo 4.30-a'da 0-80 g/L Co iyonu içeren elektrolit kullanarak yapılan deneylerin sonuçları verilmektedir. 10, 20 ve 30 g/L Co derişimi ile yapılan deneyde katodik verim sırasıyla %114, %105 ve %97 elde edilmiştir. Bu değerler verimin en yüksek olduğu ve ilave edilen kobalt miktarına bağlı olarak katodik veriminin düştüğünü gösteren üç kritik değerdir. 10 g/L Co derişiminin üstündeki değerlerde verim düşmüş ve 30 g/L Co derişiminden sonra hemen hemen %87-98 arasındaki değerlerde sabit kalmıştır. Anodik verim ise ilave edilen Co iyon oranına paralel şekilde azaltma göstermiş %144 den %87 ye kadar gerilemiştir.

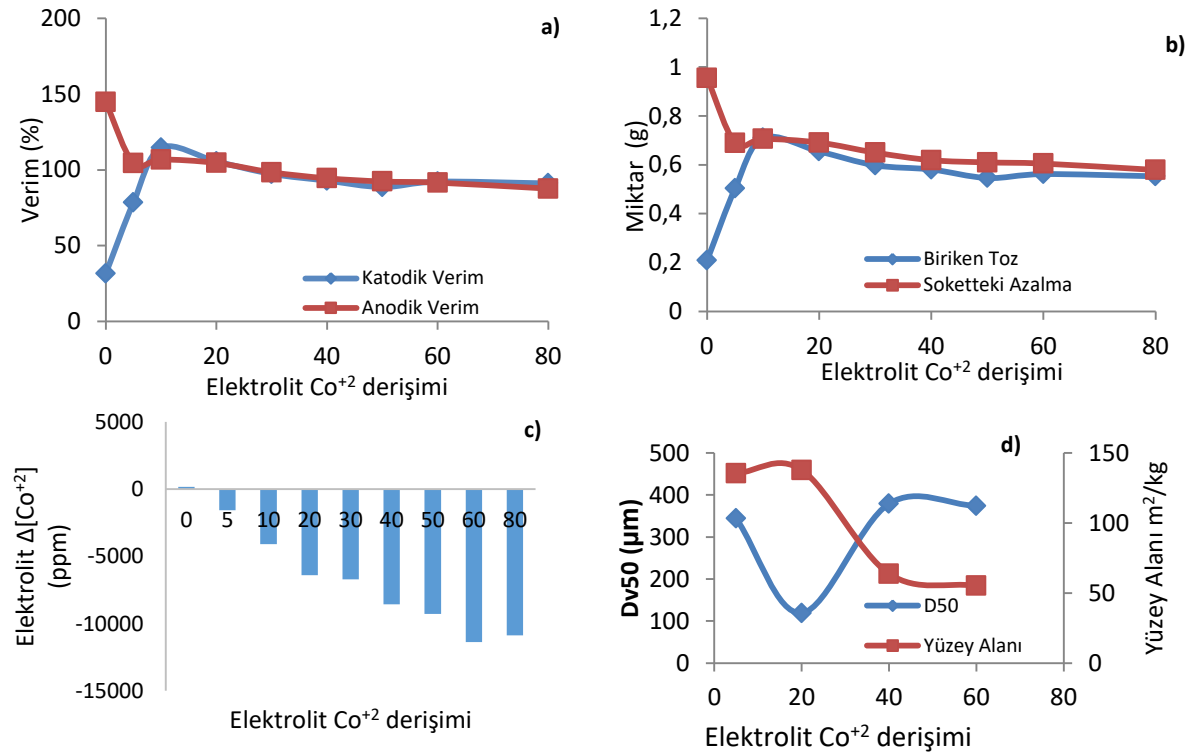
Tablo 6.2. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Elektrolit [Co ⁺²] (g/L)	Anotta çözüme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit $\Delta[\text{Co}^{+2}]$ (ppm)	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
0	0,956	0,208	144	31	168				
5	0,691	0,503	104	78	-1562	19.1	344	1270	135.5
10	0,706	0,711	106	114	-4080				
20	0,691	0,655	104	105	-6405	22.2	119	620	137.8
30	0,651	0,598	98	97	-6702				
40	0,619	0,562	93	96	-10328	52.5	379	1060	63.76
50	0,611	0,546	92	88	-9286				
60	0,605	0,562	91	92	-11381	63.9	374	729	55.19
80	0,579	0,553	87	91	-10865				

Ancak; 0, 5, 10, 20 ve 30 g/L Co derişiminde yapılan deneyler neticesinde elektrolitin formunda değişiklerin olduğu gözlenmiştir. Bu değişiklikler elektrolitin hidroksit formunda çamur şekline dönüşmesi şeklindedir. Bu çamurumsu yapı anot ve katot yüzeyinde de viskoz

bir macun gibi birikebilmektedir. Oysaki 40 g/L ve üstündeki Co derişimlerinde yapılan deneylerde söz konusu hidroksit çamurumsu yapının olmadığı görülmüştür.

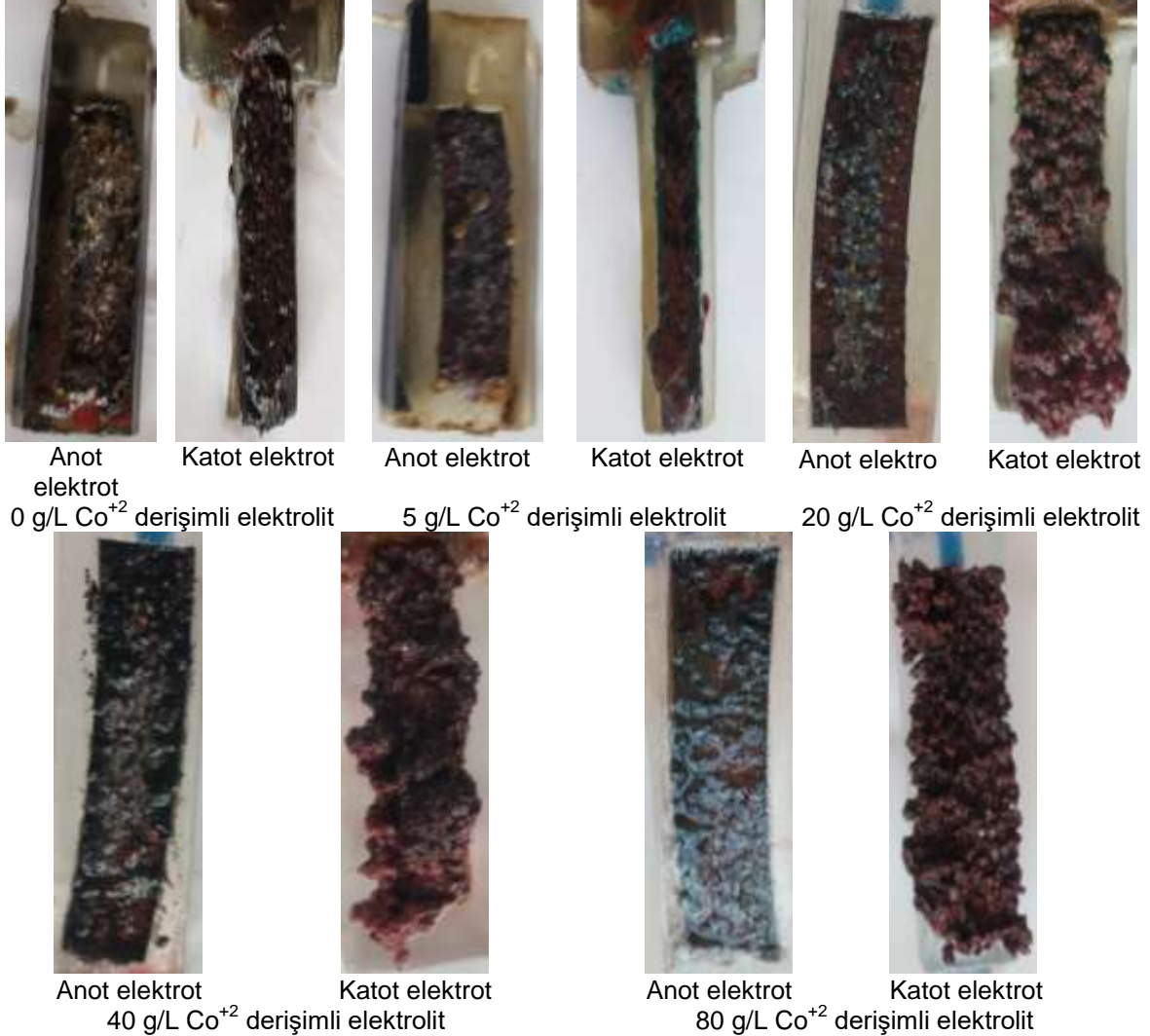
Şekil 6.3'de Elektrolit içindeki Co^{+2} konsantrasyonun a) kobalt derişiminin katodik verime, anodik verime, b) soketteki çözümlenme ve katotta biriken toza etkisi c) Elektrolit içindeki Co^{+2} iyonunun zamanla değişimi d) Dv50 ortalama tane boyutu ve yüzey alanı verileri grafik şeklinde sunulmuştur. Bu verilere göre a) gösterilen %0 Co^{+2} iyonu konsantrasyonun da verimin %144 olduğu görülmektedir. Bu durum akla bu değerlerde çalışılmasının uygun olduğunu gösterse de, bu projedeki temel amacın hem anotun yüksek verim ile çözümlenmesi hem de katotta çözümlenen bu iyonların düşük bir kaplanma bağ enerjisi ile kaplanmasıdır.



Şekil 6.3. Elektrolit içindeki Co^{+2} konsantrasyonunun a) kobalt derişiminin katodik verime, anodik verime, b) soketteki çözümlenme ve katotta biriken toza etkisi c) Elektrolit içindeki Co^{+2} iyonunun zamanla değişimi d) Dv 50 ortalama tane boyutu ve yüzey alanı verileri grafik şeklinde sunulmuştur

Projedeki amaç sadece kobalt esaslı soket içerisindeki elmasları kazanmak olsa idi, 0 g/L Co^{+2} iyonu olan çözeltiler elbette mantıklı olurdu. Ancak bizim amacımız hem anotta yüksek bir verimle metali iyonize etme, dolayısıyla elmas partikül kazanımı, hem de çözümlenen iyonların toz formunda katotta biriktirilmesi ve kolaylıkla yüzeyden dökülerek kazanımının sağlanmasıdır. Bu nedenle Şekil 6.3 b) verilen grafik önemli ölçüde amacımızı anlaşılır hale getirmektedir. Bu grafikte gösterilen her iki eğrinin “y” ekseninde yüksek değerlerde paralel olması bizim görmek istediğimiz bir deney sonucudur. Bu grafiğe göre en ideal veri %10 Co^{+2} konsantrasyonu gibi görünse de, yukarıda bahsi edilen çamurumsu hidroksit yapıların

oluşması, ideal Co^{+2} konsantrasyon değerinin % 40 Co^{+2} konsantrasyonu değerinde seçilmesini işaret etmiştir. Şekil 6.3 c) de ise elektrolit içindeki Co^{+2} konsantrasyonun deney süresi sonunda nasıl değiştiği gösterilmektedir. Buna göre elektrolit te Co^{+2} %0 iken deney sonrası 168 ppm değerine yükselmiştir, yani soketten 168 ppm oranında Co^{+2} elektrolitik olarak çözülmüştür. Artan Co^{+2} seviyelerinde çözültiden azalan Co^{+2} nin arttığı görülmektedir. Şekil 6.3 d’de ise tozların ortalama tane boyutu ve toplam yüzey alanları ilişkilendirilmiştir.



Şekil 6.4. Farklı [Co^{+2}] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.

Farklı Co^{+2} konsantrasyonları kullanılarak yapılan deneyler neticesinde, anot ve katot olarak kutuplanan elektrotların makro fotoğrafları Şekil 6.4’de verilmektedir. Soketlerin üzerinde, turkuaz maviden kiremit kırmızısına kadar farklı renklerde yapılar görülmektedir. Bu yapılar kobaltın, oksitli, nitratlı ve klorürlü yapıları olabileceği gibi hidroksit formlarının da olması muhtemeldir. Bununla beraber çözünen metalin sadece Co olmadığı buna Cu, Fe, Sn gibi diğer metallerin kompleks bileşikler de ilave edilirse, çökelen çamurumsu yapının karmaşık

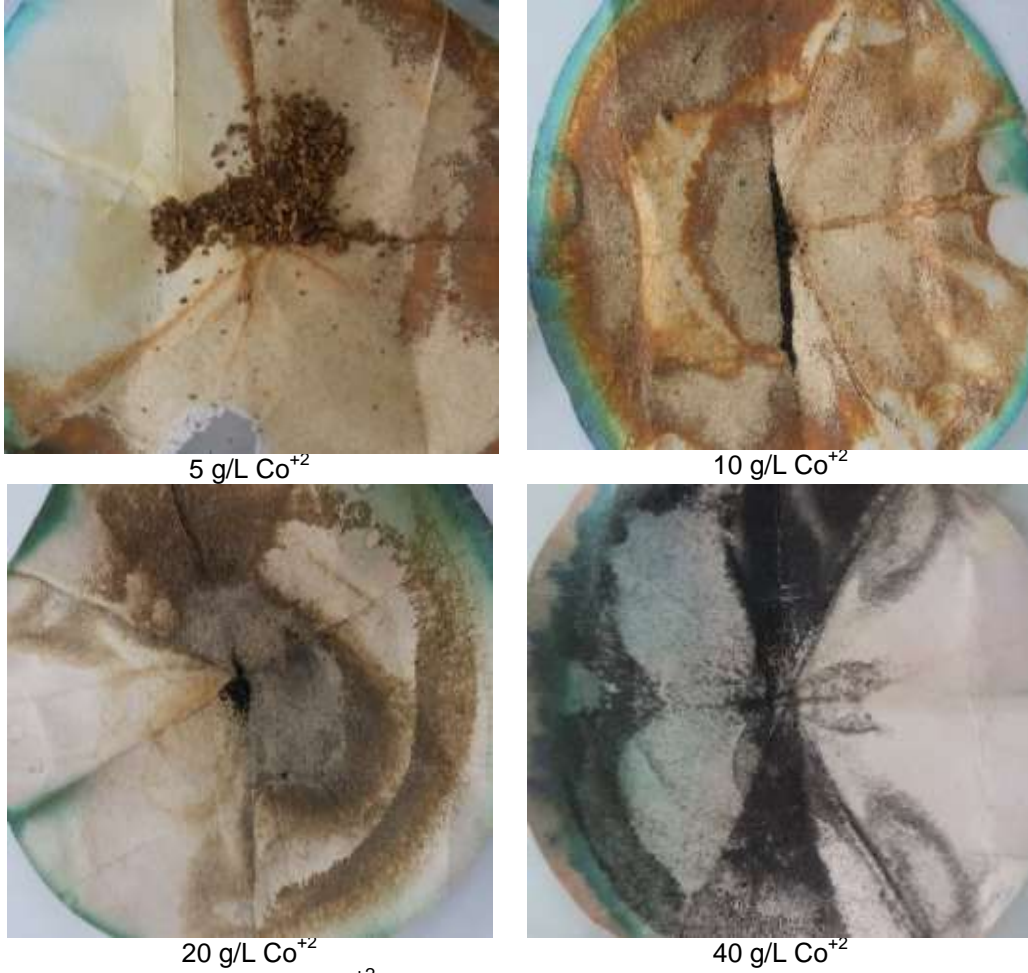
bir fazlar topluluğu olduğu söylenebilir. Fiziksel görüntü itibari ile artan Co iyon konsantrasyonunun, özellikle katot yüzeyinde daha kalın ve grift bir tabaka şeklinde biriktirilmesi bariz göze çarpmaktadır. Benzer yapılar daha detay görüntüsü vermesi açısından Şekil 6.5'de verilmektedir.

Şekil 6.5'deki fotoğraflarda deney sonrası katot elektrot üzerinde biriken metal tozları saf su ile yıkanıp tozlar analiz için ayrıldıktan sonra katot elektrotların yüzeylerinin fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarda görünen açık gri metalik renk 316L paslanmaz çelik katot elektrotun yüzeyidir. Koyu gri renkli bölgeler ise 316L paslanmaz çelik üzerinde oluşan masif kobalt kaplamalardır. Projenin amacı kobalt tozu elde etmek olduğundan bu masif kobalt kaplamalar projenin hedefleri ile çelişmektedir. Yani toz formunda elde edilebilecek kobaltın bir kısmı masif kobalt kaplama olarak kaybedilmektedir. Bu durum en çok Şekil 6.5'deki görüldüğü gibi 80 g/L Co^{+2} derişimi ile yapılan deney sonucunda oluşmaktadır. Bu sonuçlar aşırı yüksek kobalt derişiminden kaçınmak gerektiğini göstermektedir.



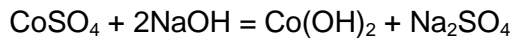
Şekil 6.5. 0 - 80 g/L Co derişiminde yapılan çalışmalarda deney sonrası katotta oluşan kaplama

Yukarıda ideal Co^{+2} derişiminin 40 g/L olarak seçildiği ifade edilmişti, bunun nedeni Şekil 6.6'da verilen görsel ile daha iyi ifade edilebilir. Sırası ile 0, 5, 10, 20 ve 30 g/L Co^{+2} derişiminde yapılan deneylerde deney sonrasında çözeltinin filtrelendikten sonraki filtre kağıdındaki resimleri ve filtreden elde edilen tozların XRF analizleri verilmiştir (Tablo 6.3). 40 g/L Co^{+2} ile yapılan deneyde ise katodik verim %92 olarak hesaplanmıştır ve kirlilik oluşmamıştır. Co derişimi 40 g/L ve artan derişimlerde (50-60-80 g/L Co^{+2}) kirlilik gözlenmemiştir. 40 g/L Co^{+2} derişiminden sonra anodik verim ve katodik verim azaldığından ve fazla Co^{+2} iyonu harcamak ekonomik yönde uygun olmadığından dolayı 40 g/L Co^{+2} derişimindeki elektrolit en uygun elektrolit olarak seçilmiştir.



Şekil 6.6. 5, 10, 20 ve 40 g /L Co⁺² derişiminde yapılan çalışmalarda deney sonrası oluşan kirliliklerin filtre kağıdı üzerinde kalan kısımlarının makro fotoğrafları

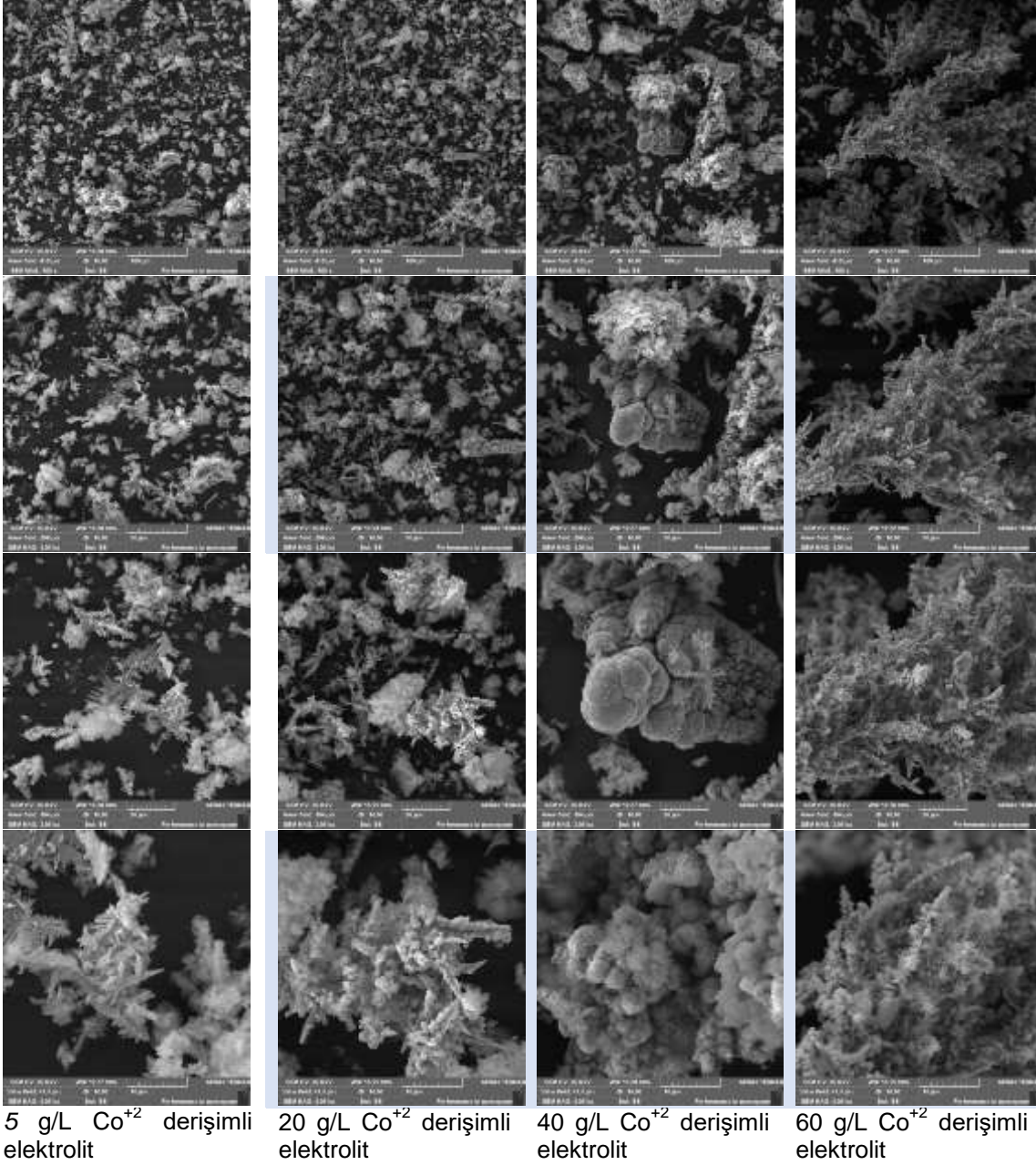
Burada bir detaya değinmek gerekirse, elektrolit hazırlama sürecinde öncelikle 10 g/L NH₄Cl ilave edilmiştir bu durumda pH 5.77 olarak ölçülmüştür. Daha sonra ilave edilen 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 g/L Co⁺² konsatrasyonu elektrolitin asitlik derecesi (pH) sırası ile 5,26, 5,14, 5,0, 4,87, 4,84 ve 4,74 olarak ölçülmüştür. Bu durum farklı pH değerleri ile çalışılmasını zorunlu kıldığı için, pH parametresinin sabitlenmesine bağlı olarak deneysel optimizasyon hedeflenmiştir. Deney alışmaları esnasında elektrolitlerin pH değerini sabit olması için sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Fakat sodyum hidroksit elektrolitlerde kirliliğe neden olmuştur. Bu reaksiyonun aşağıdaki şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Elektrolite eklenen sodyum hidroksit (NaOH), CoSO₄ ile reaksiyona girerek kirlilik oluşturmuştur. Bu sebepten dolayı pH sabit tutulmamıştır. Deneyler ilave edilen Co⁺² iyon konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen doğal pH değerleri ile devam edilmiştir.

Üretilen tozların taramalı elektron mikroskop görüntüleri 5 g/L Co^{+2} , 20 g/L Co^{+2} , 40 g/L Co^{+2} , 60 g/L Co^{+2} derişimli elektrolitler için 250, 500, 1000 ve 2000 büyütmede çekilmiştir. Bu şekilde gerek toz boyutu ve gerekse toz formu iyi bir şekilde gözlenebilmiştir. Bu görüntüler Şekil 6.7'de verilmektedir.

Elektron mikroskop görüntülerinin farklı büyüklüklerde çekilme sebebi hem toz tane büyüklüğünün genel bir görüntüde anlaşılabilmesi hem de üretilen tozların ne tür bir geometrik yapıda büyüdüğüdür.



Şekil 6.7. Deney sonrası oluşan tozların SEM fotoğrafları.



Örneğin Şekil 6.7' deki yapılar incelediğinde, Co^{+2} konsantrasyonu arttıkça tozların daha büyük bir yapı oluşturduğu dikkat çekmektedir. Bu yapıları iki farklı geometrik şekle benzetecek olursak, 40 g/L Co^{+2} derişimli elektrolit içinde yer yer “karnabahar” bitkisine benzeyen bir toz birikimi gözlenmiş, ve yine yer yer üzüm salkımı yapısına da rastlanmıştır. Ancak 60 g/L Co^{+2} derişimli elektrolit ile üretilen tozlarda ise daha yoğun bir üzüm salkımı formu gözlenmektedir. 5 g/L Co^{+2} den 60 g/L Co^{+2} derişimine doğru gittikçe yani derişim arttıkça, kaba bir şekilde tarif edecek olursa, eşit ölçüde bir kaba konulan üzüm salkım sayısı azalmıştır. Yani tane boyutu artmıştır. Bu sonuçlar ile partikül size analiz sonuçları (Şekil 6.3 d) da benzerlik göstermektedir.

Elektrolitik kazanım deneyleri sonrasında verimli bir şekilde elde edilen metalik tozların XRF verileri, Tablo 6.3'de verilmektedir. Tabloda Co^{+2} ilave edilmemiş elektrolit ile yapılan kazanımda Co %22.5 Cu %64.79, Fe % 5.66 ve Sn %6.68 olarak elde edilmiştir. Buradan bakırın çözünme eğiliminin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Ancak 40 Co^{+2} g/L kobalt konsantrasyonunda Co/Cu oran 75.96/21.06 olmuştur. Bu bileşimde Co veriminin yüksek olduğu aşikârdır. Ancak mühendislik açıdan daha pratik bir çözüm olması nedeniyle, üretilen tozun direkt olarak socket bileşimine yakın olması nedeni ile yaklaşık 1/1 oranında olan Co/Cu oranı için elektrolite bir miktar Cu iyonu eklenmesi düşünülmüş ancak bu durumda yine yüksek bakır oranlarının elde edileceği düşünülerek, böyle bir direkt hammadde üretim sisteminden vazgeçilmiştir. Elde edilen metalik tozların yanı sıra elektrolitin çamurumsu bir yapıya dönüşmesi sonrasında kurutulan tozların XRF verileri de Tablo 6.4'de verilmektedir. Bu tabloda balans olarak adlandırılan veri ve XRF detektörünün metal olarak tanımlayamadığı, hidroksit, nitrat, oksit veya klorür köklü bileşiklerdir. Bu balans değeri 40 g/L Co^{+2} ilavesi ile %17 seviyesine düşmüştür ve kirlilik değeri sıfıra indirilmiştir. Bu sonuç ise elektrolitik işlem sonunda kazanılan ürünlerin metalik formda kazanıldığını işaret etmektedir. Oysaki 30 g/L Co^{+2} ve daha düşük konsantrasyonlarda bu değerler %65 civarındadır.

Tablo 6.3. Deney sonrası oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.

Elektrolit [Co^{+2}] (g/L)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)	pH Deney Öncesi	pH Deney Sonrası
0	22,25	64,79	5,66	6,68	5,77	3,24
5	47,25	44,74	3,41	4,18	5,26	3,53
10	63,37	30,02	3,56	2,07	5,14	3,24
20	63,62	31,84	2,44	1,70	5,01	3,08
30	72,06	24,74	2,05	0,77	4,94	3,09
40	75,96	21,06	1,12	0,94	4,87	3,24
50	73,78	24,23	0,84	0,87	4,83	3,20
60	72,63	24,46	1,35	0,816	4,84	3,13
80	76,46	20,98	1,14	0,56	4,74	2,61

Tablo 6.4. Deney sonrası oluşan kirliliğin (çamurun) kimyasal analizi.

Elektrolit [Co ⁺²](g/L)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)	Bal (%)	Kirlilik (g)
0	16,53	35,70	4,08	5,03	37,50	1,040
5	25,01	3,80	13,36	2,48	55,32	0,680
10	2,22	6,65	28,95	10,20	51,94	0,055
20	2,80	5,44	10,10	18,56	62,70	0,007
30	3,72	20,43	1,65	7,52	66,57	0,010
40	35,88	43,28	0,880	2,08	17,68	0,000

6.2.2 Kobalt Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

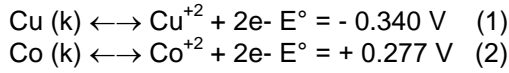
Bu çalışmalarda uygulanan akım yoğunluğunun katodik verim ve anodik verime etkisini incelemesi için yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu 5-20 A/dm² arasında değiştirilirken bir önceki çalışmalarda belirlediğimiz 40 g/L Co⁺² derişimi ve 10 g/L NH₄Cl çözücü, 200 rpm karıştırma hızı, deney sıcaklığı oda sıcaklığı sabit olarak belirlenmiştir. Deneyler neticesinde elde edilen veriler Tablo 6.5'de verilmektedir.

Tablo 6.5. Kobalt esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

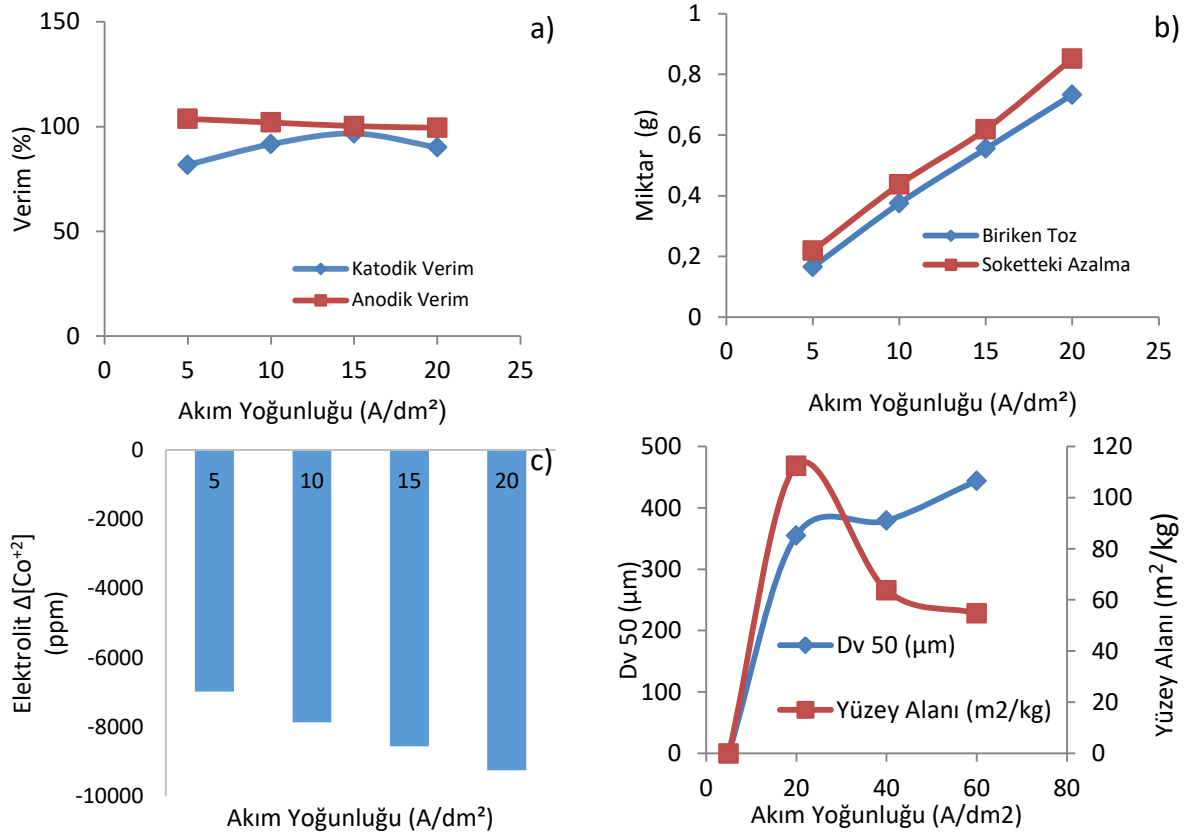
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Co ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
5	0,219	0,165	103,70	81,75		-	-	-	-
10	0,437	0,375	101,98	91,60		28.0	355	989	112.4
15	0,619	0,562	100,25	96,73	823	52.5	379	1060	63.76
20	0,852	0,733	99,47	90,01		57.4	444	1660	54.77

Not: 5 A/dm² akımda katot yüzeyinde toz üretilememiş, katot yüzeyinde kaplama oluşmuştur. Bu nedenle tane boyut ve yüzey alanı değerleri ölçülememiştir.

Akım yoğunluğunun artması elde edilen tozdaki Cu oranını arttırmaktadır. Bunun sebebi elektrolitte Cu olmadığından düşük akım yoğunluğunda Cu⁺² oluşmamaktadır. Çünkü emk değeri yüksek olan soket matris yapısındaki kobalt öncelikli olarak çözünür. Fakat akım yoğunluğu arttıkça emk değeri kobalta göre daha düşük olan bakırda yüksek potansiyelden dolayı büyük oranda yükseltgenerek çözülmeye. Ancak katot elektrot üzerinde indirgemeye gelince 1 ve 2 numaralı tepkimeler geri yönde gerçekleşerek indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Bu durumda bakırın emk'sı daha yüksek olduğundan öncelikle bakır indirgenme eğilimindedir. Bu nedenlerden dolayı yüksek akım yoğunluklarında soketten çözünen bakır iyonları öncelikle katot elektrot üzerinde indirgendiğinden elde edilen tozda Cu oranı artmaktadır.



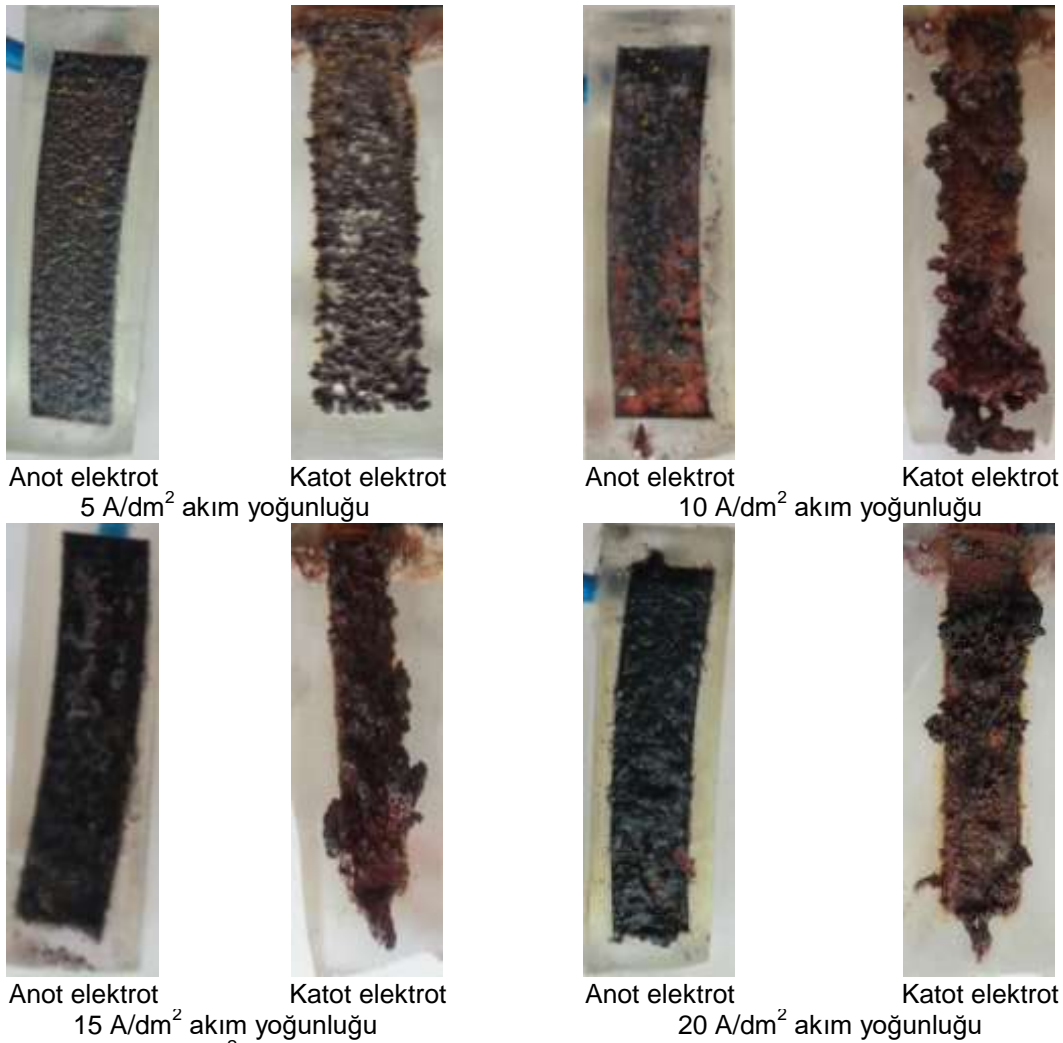
Şekil 6.8 a'da görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artması anodik veriminde değişime neden olmamıştır. Fakat katodik verime bakıldığında %96,73 olan 15 A/dm² deneyinde katodik verim maksimum değere sahiptir. Ancak genel olarak faraday kanuna göre çözünen socketin (anot elektrot) miktarı ve katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun miktarı 20 A/dm² akım yoğunluğuna kadar lineer olarak artmaktadır. Bu değer ve bu değerden sonra H₂(g) oluşumu gibi elektron tüketen reaksiyonlar devreye girdiğinden bu lineer artış bozulmakta ve akım yoğunluğundaki aşırı artış çözünen socket miktarını pek etkilememektedir ve katodik verim azalmaktadır. Şekil 6.8 b' ye bakıldığında biriken toz ve soketteki azalma akım yoğunluğunun artmasıyla artmaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla tane boyutu da artmaktadır. Dv 50 değerleri 5-10-15 A/dm² deneylerindeki değerler sırasıyla 28.0-52.5-57.7 µm dir. Bu veriler beklenenin tedrisidir, yani artan akım yoğunluğu ile toz partikül boyutunun azalması gerekirdi. Bu durumu aşağıdaki SEM fotoğrafları desteklemektedir.



Şekil 6.8. Kobalt esaslı socketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Bunun nedeni araştırıldığında partikül boyut analizini yapan uzmanın küresel boyut modunda analizi yaptığı fark edilmiştir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi toz partikülleri küresel

olmadığından analiz sonuçları yanlış çıkmıştır. Ancak, 5 A/dm² akım yoğunluğundaki deneyde katot üzerine tozlar kaplama formu şeklinde biriktiğinden dolayı, tane boyutu analizi çok sağlıklı değildir. 10-15 A/dm² akım yoğunluklarının tane boyutunda fark yoktur. Fakat verim açısından bakıldığında 15 A/dm² akım yoğunluğunda daha fazla verimle soket çözülmüş ve daha yüksek verimle toz elde edilmiştir. 20 A/dm² akım yoğunluğunun seçmemizin nedeni katodik verimin 15 A/dm² akım yoğunluğundan düşük ve tane boyutunun büyük olmasıdır. 20 A/dm² akım yoğunluğunun elde edilen tozdaki Co oranı, 10 A/dm² ve 15 A/dm² akım yoğunluklarından düşük olmasıdır. Akım yoğunluğu arttıkça elde edilen tozda ki Co oranı azalmakta yani elde edilen tozdaki Cu oranı artmaktadır.



Şekil 6.9. Farklı [Co²⁺] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.

Akım yoğunluğunun etkisinin anlaşılması için, anodik ve katodik soketlerin deney sonrası makro fotoğrafları Şekil 6.9' da verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere 10 ve 15 A/dm² akım yoğunluğunda katot olarak bias edilen soketlerde son derece agresif bir çözünme gerçekleşmiştir. Ancak bu aralıklar dışında katodik verim düşüş göstermektedir. Bu durum

ise optimum Co kazanımının 10 ve 15 A/dm² aralığında olmasını işaret etmektedir. Deneyler neticesinde Co⁺² nin katot yüzeyinde toz formunun yanında kaplama şeklinde biriktirilmesine ait sıralı fotoğraflar ise Şekil 6.10'da verilmektedir. Şekil 6.10'da 5 A/dm² akım yoğunluğunda katot elektrot üzerinde kobaltın büyük oranda kaplama şeklinde indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Projenin amacı toz metal üretmek olduğundan bu tür kaplamaya neden olan parametrelerden uzak durulacaktır.

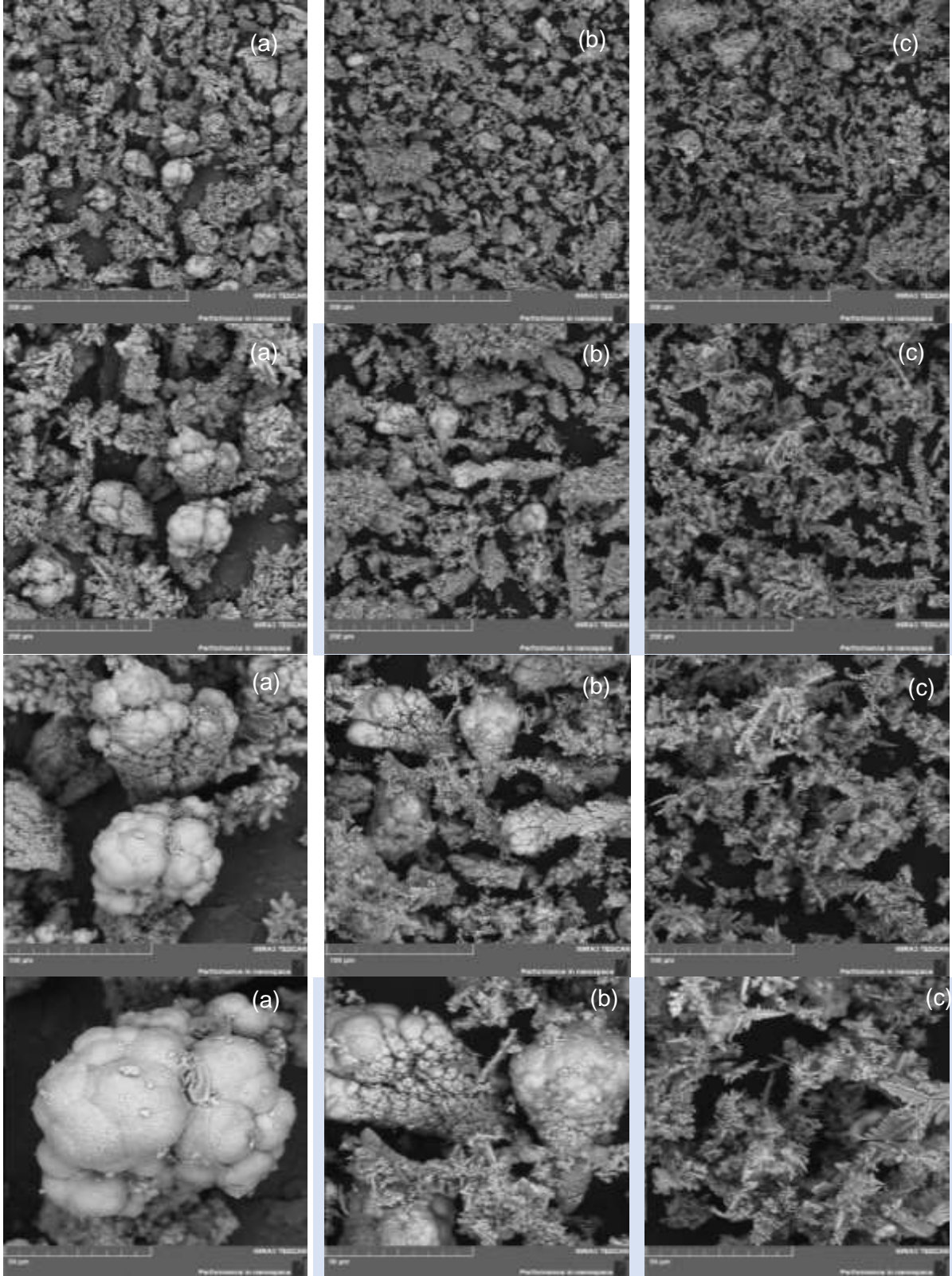


Şekil 6.10. Deneylerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.

Akım yoğunluğunun üretilen tozların kimyasal kompozisyonla ilişkisi ile Tablo 6.6'da verilmiştir, Akım yoğunluğu arttıkça çözeltiye geçen metal miktarında bakır lehine bir artış olmuştur. Yani artan akım yoğunluğu bakırın kazanımına gitmiştir. Bu kazanım direkt olarak kobalt kazanımının hedeflenmesi sonucuna hizmet etmemektedir. Bu nedenle akım yoğunluğunun 15 A/dm² yi geçmemesi gerekmektedir. Aksi halde mühendislik fayda oranı azalacaktır. İktisadi olarak da bakıra göre kobaltın daha kıymetli olması nedeni ile kobaltın öncelikli olarak kazanılması daha makul olacaktır.

Tablo 6.6 Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.

Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)
5	93,16	5,95	0,65	0,11
10	76,98	20,50	0,85	1,11
15	75,96	21,06	1,12	0,94
20	64,73	32,57	1,73	0,54



5 A/dm² Akım Yoğunluğu

10 A/dm² Akım Yoğunluğu

20 A/dm² Akım Yoğunluğu

Şekil 6.11. Artan akım yoğunluklarına bağlı olarak toz yapısındaki değişime ait elektron mikroskop görüntüleri

Akım yoğunluğunun elektrolitik metal tozlarının etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 6.6'da sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan akım yoğunluğu ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir. Bu durum Şekil 6.11'deki fotoğraflardan da gözlenmektedir. Sem görüntülerine göre artan akım yoğunluğu, tane boyutunu küçültmüştür ve ince dentritler şeklinde bir yapı elde edilmiştir. Nitekim yüksek oranda akım yoğunluğu çözeltiye Cu girişini artırmış, artan bakır derişimi de katotda dentritik bir yapı da katılaşmayı teşvik etmiştir.

6.2.3. NH₄Cl derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi

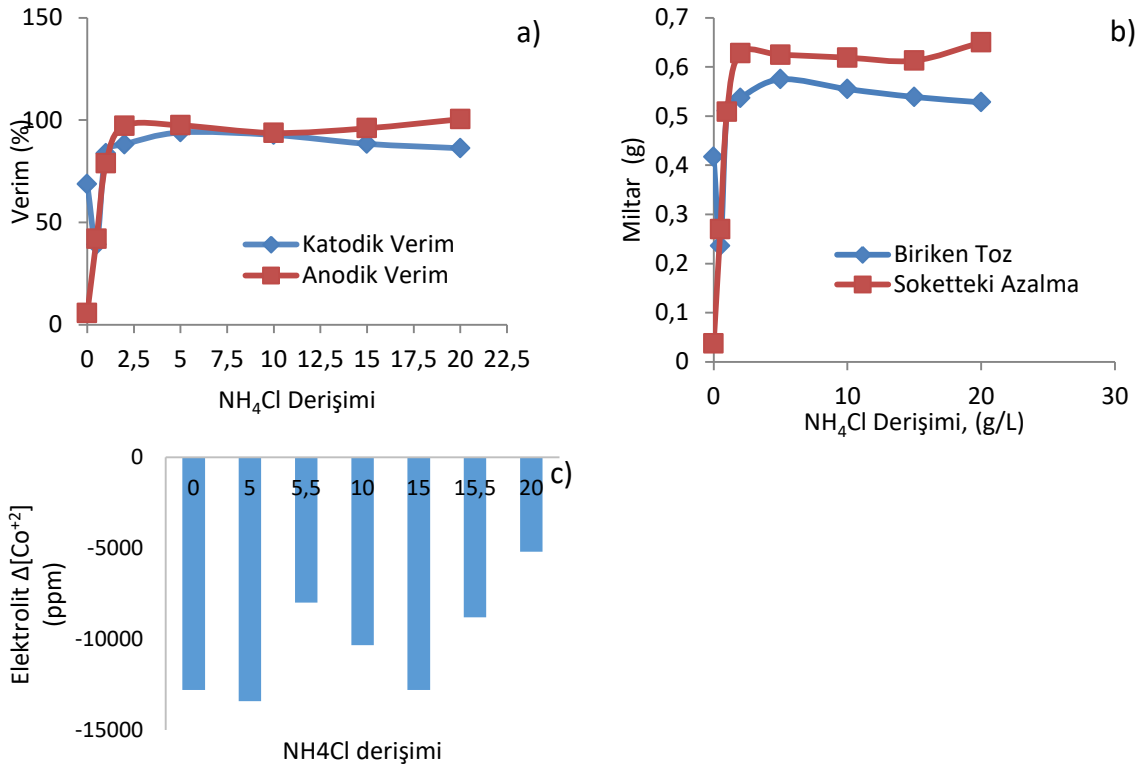
Bu çalışma da NH₄Cl derişiminin anodik ve katodik verime etkisi incelenmektedir. NH₄Cl nin elektrolit olarak seçilmesinin nedenlerinden birisi, asidlik artırıcı olması, bir diğeri ise elektrokaplama işlemlerinde fluks olarak tercih edilmesidir. Aynı zamanda dağlama ajanı olarak da işlev görmektedir. Bir diğeri etmen ise kobalt ve bakır ile reaksiyona girip bunların çözeltiye iyon olarak geçmelerini sağlaması ve daha sonra katot elektrotta metalik olarak indirgenmeye sebebiyet vermesidir. Aynı zamanda ortamda bulunan demir ile pH 8 in altında etkileşime girmeyip, demirin çamura geçmesini kolaylaştırmasıdır.

Tablo 6.7. Kobalt esaslı soketlerde NH₄Cl derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Co ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
0	0,037	0,417	5,66	68,76					
0,5	0,271	0,236	41,96	39,07					
1	0,509	0,511	78,83	83,78					
2	0,628	0,537	97,13	88,11					
5	0,625	0,575	97,45	93,99	-13401				
10	0,619	0,562	93,73	92,77	-10328	52.5	379	1060	63.76
15	0,613	0,539	96,02	88,42	-12801				
20	0,65	0,528	100,46	86,25	-5201				

Deneylerde NH₄Cl derişimi 0-20 g/L arasında değişmektedir. Önceki çalışmalarda seçtiğimiz 40 g/L Co⁺², 15 A/dm² ve 200 rpm, oda sıcaklığı sabit olarak belirlenmiştir. Kobalt esaslı soketlerde NH₄Cl derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisine dair tüm parametreler Tablo 6.7'de verilmektedir.

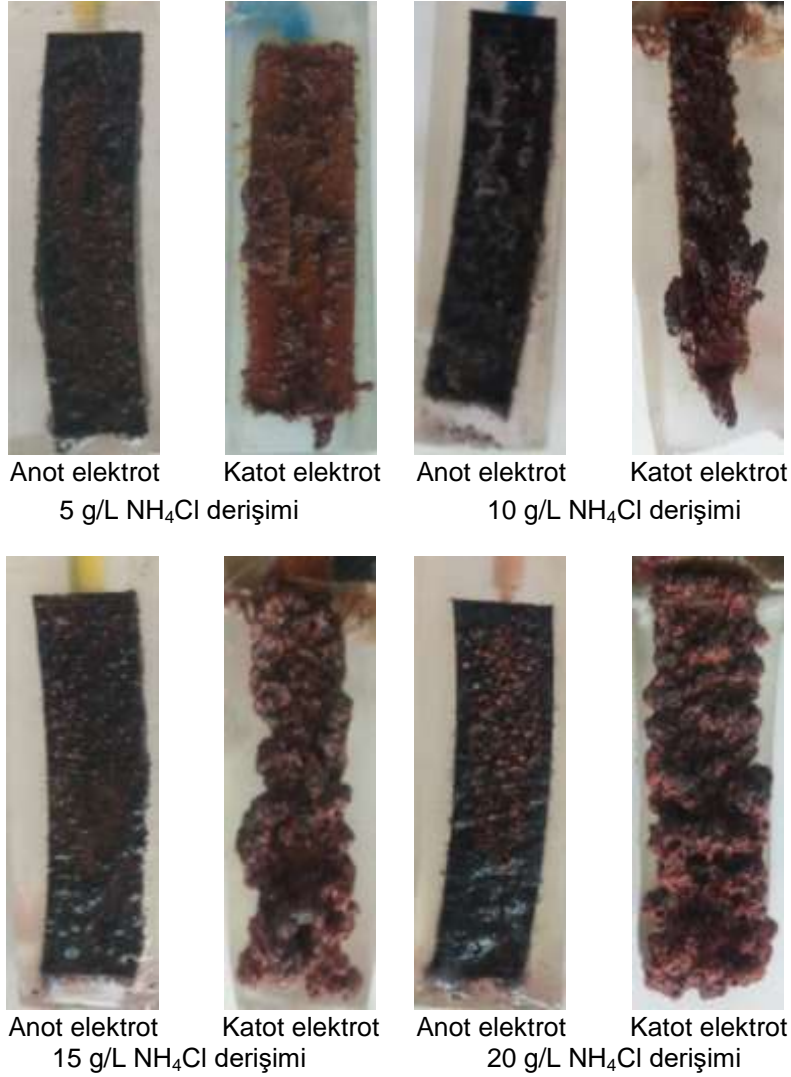
Tablo 6.7’de verilmiş olan verilerin grafiğe dönüştürülmüş halleri Şekil 6.12’de verilmektedir. Şekil 6.12.a) da görüldüğü gibi NH_4Cl derişimi arttıkça (0 g/L hariç) katodik verim çok hafif bir şekilde düşmektedir. Fakat anodik verime bakıldığında 10 g/L NH_4Cl değerine kadar arttığı ve 10 g/L den sonra azaldığı gözlenmektedir. NH_4Cl derişimi arttıkça katotta biriken toz 5 g/L Co^{+2} derişimine kadar arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmektedir. Soketteki çözünmeyi incelediğimizde 5 g/L NH_4Cl derişimine kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Fakat soketteki çözünmede 20 g/L NH_4Cl de artış olduğu görülmektedir. O halde genel olarak NH_4Cl derişiminin 5 g/L NH_4Cl yi geçmesinin mühendislik anlamda ciddi bir faydasının olmadığı düşünülebilir. Dolayısı ile 0.5, 1, 2 ve 5 g/L NH_4Cl değerlerinin de etkisi incelenmiş ve optimizasyon çalışmalarına dahil edilmiştir.



Şekil 6.12. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit NH_4Cl derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

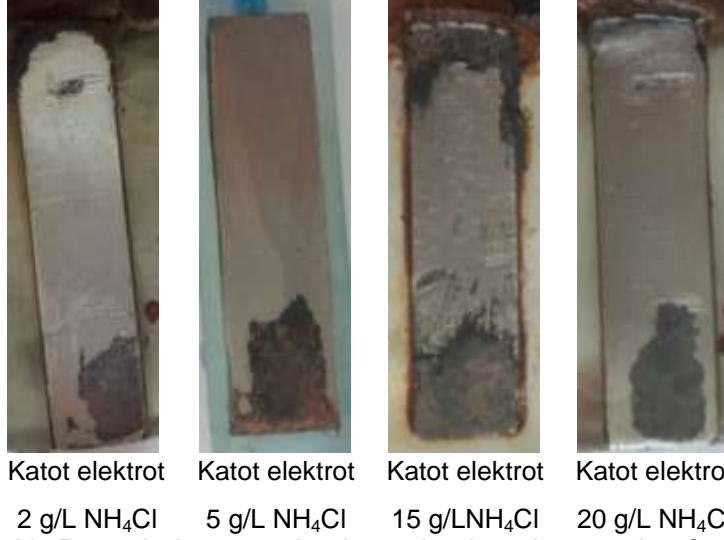
Elektrolitteki kobalt değışimi değerini negatif olması, deney öncesi elektrolit içindeki kobalt iyon ppm miktarından deney sonrası elektrolit içindeki kobalt iyon miktarı arasındaki kaybı ifade etmektedir. Yani negatif değer kadar Co^{+2} iyonu harcanmıştır. Bu iki şekilde olabilir, ya kaplanır ya da çamura çökeler. Şekil 6.12.c’ de 15 g/L NH_4Cl derişimi için ilginç bir durum oluşmuştur. Bu duruma göre elektrolit $[\text{Co}^{+2}]$ Değışimi (ppm) cinsinden 12801 iken katodik verimin %88.42 de kalmıştır. Bu durumda Co^{+2} iyonlarının toz formunda üretilemeyip, çözelti tabanında biriken çamura geçtiğini akla getirmektedir.

Deneyler sonrasında, soket yüzeyleri ve katodik yüzey detayları Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de verilmiştir. 10 g/L NH_4Cl konsantrasyonunda gerçekleştirilen katot yüzeyindeki birikim Şekilde dikkat çekmektedir.



Şekil 6.13. Kobalt esaslı soketlerde NH_4Cl derişiminin makro fotoğrafları

Şekil 6.13'de çeşitli NH_4Cl derişiminde katot elektrolit üzerinde kobaltın bir kısmının toz formunda değil elektrot üzerinde masif (bulk) kaplama şeklinde oluştuğunu göstermektedir. Projenin amacı toz metal üretmek olduğundan bu sonuçlar 15 g/L NH_4Cl derişiminin kötü sonuç verdiğini göstermektedir.

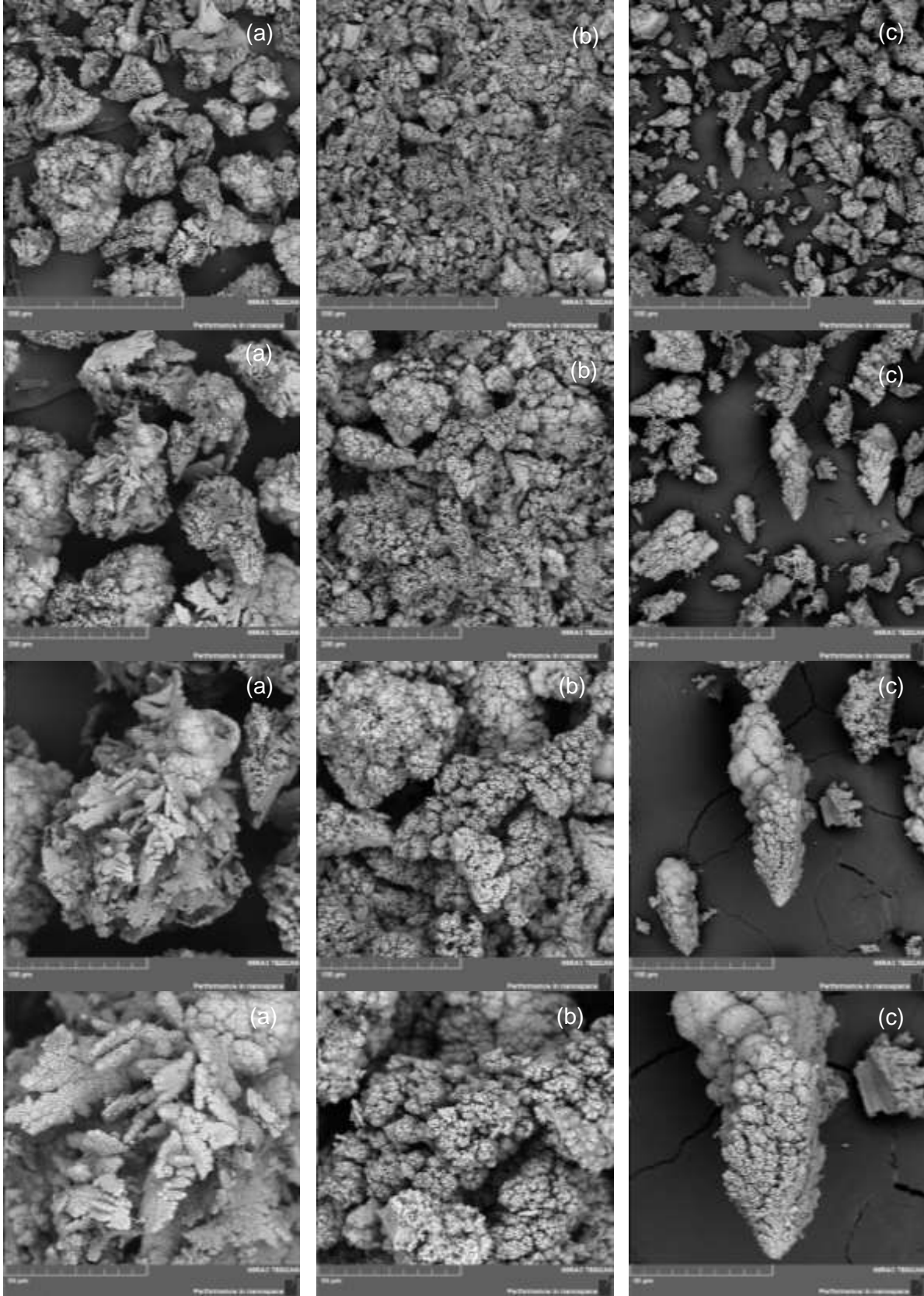


Şekil 6.13. Deneylerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.

Tozun içerisinde Cu oranı % 15-30 arasında değişmektedir. Dolayısıyla Co oranı %70 değerindedir. Sokette ise bu oran % 38,43 Co, % 40,03 Cu şeklindedir. Doğal olarak soketteki çözünme ile toplanan toz aynı miktarda olduğundan dolayı elde edilen tozdaki Co değerinin bir miktarı elektrolitte çözülmüş kobalt iyonlarından gelmektedir. Bu nedenle Şekil 6.12-c'de görüldüğü gibi elektrolitteki kobalt derişimi deney sonunda azalmaktadır. Bu durum normaldir, çünkü elektrolitte çok miktarda (40 g/L) kobalt iyonu olduğundan, yani derişimin yüksek olmasından kobalt öncelikle indirgenecek ve toz metal içerisindeki kobalt oranı artacaktır. Uzun süreli bir deneyde soketin metal kompozisyonuna benzer bir toz metal oluşacaktır.

Tablo 6.8. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.

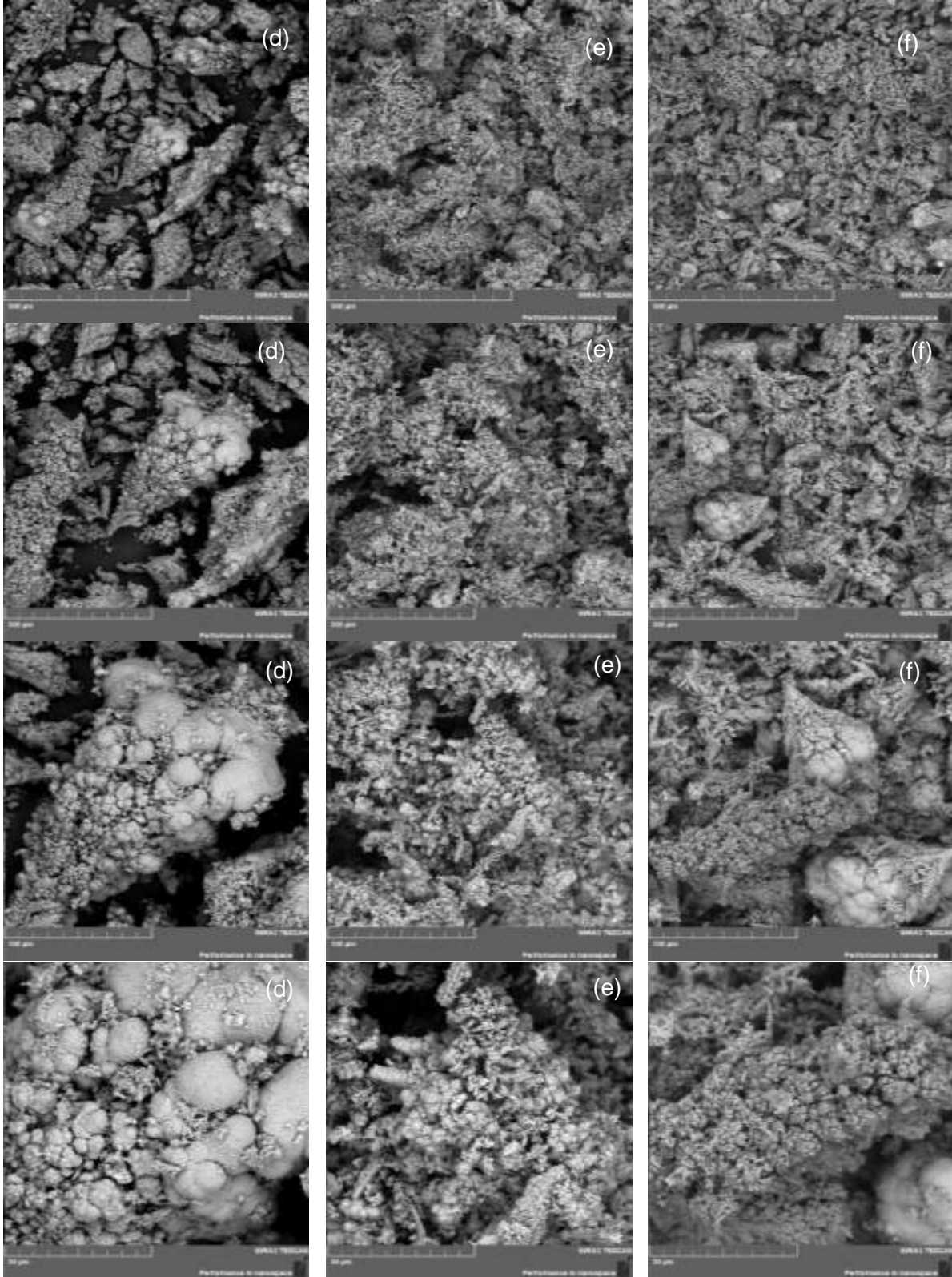
NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)
0	93,91	5,03	0,06	0,03
0,5	80,78	17,49	0,51	0,11
1	70,37	26,66	0,83	0,81
2	73,99	22,54	1,22	1,08
5	66,88	29,71	1,60	0,99
10	75,96	21,06	1,12	0,94
15	76,49	20,42	1,45	0,74
20	73,72	23,42	1,26	0,84



0 g/L NH_4Cl derişimli elektrolit

0,5 g/L NH_4Cl derişimli elektrolit

1 g/L NH_4Cl derişimli elektrolit



2 g/L NH₄Cl derişimli elektrolit 5 g/L NH₄Cl d erişimli elektrolit 15 g/L NH₄Cl derişimli elektrolit
Şekil 6.14. 0, 0,5, 1, 2, 5 ve 15 g/L NH₄Cl derişimli elektrolitler ile üretilen tozların sem görüntüleri

Şekil 6.14'deki SEM görüntülerinden görüldüğü üzere, artan NH₄Cl derişimi ile tane boyutu azalmış ancak 15 g/L NH₄Cl derişimli elektrolit kullanıldığında yine topaklanmalar



oluşturmuştur. Öte yandan genel olarak 5 g/L NH₄Cl derişimli elektrolit kullanıldığında ince dentrit ağlarının bir sünger yapısında oluştuğu gözlemlenmiştir. 0 g/L NH₄Cl derişimli elektrolit de çok az miktarda yumru formunda toz yapılarının oluştuğu anlaşılmıştır.

Tablo 6.7'de NH₄Cl derişimine bağılı verimler, Tablo 6.8'de ise üretilen tozların kimyasal kompozisyonu verilmiştir. Her ne kadar düşük NH₄Cl derişimli elektrolitte yapılan deneylerde Tablo 6.8'deki kobalt kazanım yüzdesi diğer metallere nazaran yüksek çıkarsa da Tablo 6.7' de verim bazında değerlendirme yapacak olursak, düşük NH₄Cl derişiminin yüksek oranda kobalt ürettiği ancak verimin düşük olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuçları endüstriyel ve ticari manada farklı bakış açıları ile değerlendirmek mümkündür. Mesela, Co, Fe, Sn, ve Cu metallerinin metal borsasındaki fiyatları değerlendirilerek ve harcanan toplam üretim enerjisinin de bir çıktı olarak değerlendirilmesi ile üretilen tozların karlılık veya ticari cazibesi değişebilir. Co fiyatlarındaki yüksek artış ki buna yüksek manyetik etkisi miktatıslarda kullanılan kobaltın da etkisi vardır. Yüksek oranda fakat düşük verimle üretilen tozları daha cazip bir hammadde haline getirebilir.

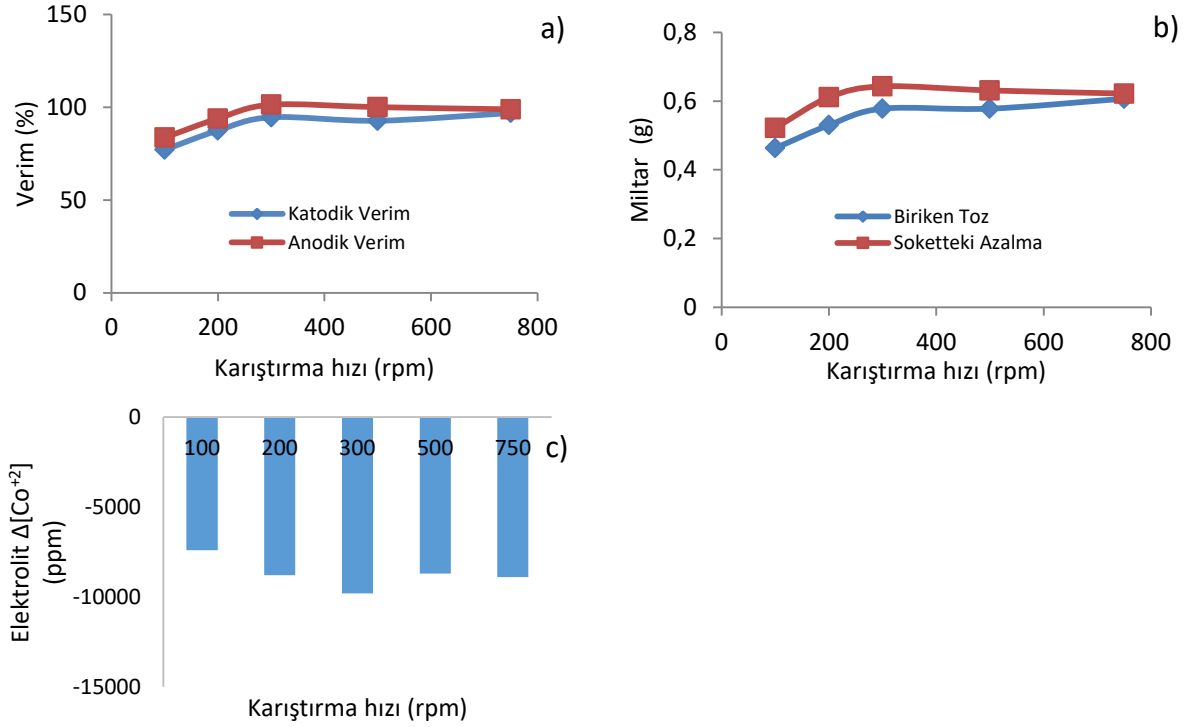
6.2.4 Karıştırma hızının sulu elektrolitte çözünme-biriktirme prosesine etkisi

Bu çalışmalarda karıştırma hızının sokette çözünme ve katotta toplanan toza etkisini incelenmektedir. Bu çalışmalar Tablo 6.9'da verilmektedir. Çalışmalarda karıştırma hızı 100-700 rpm arasında değişmektedir. Önceki çalışmalarda belirlenen 40 g/L Co⁺², 15 A/dm², 15 g/L NH₄Cl ve oda sıcaklığı sabit olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı artmasıyla katodik verim artmaktadır. Fakat anodik verime bakıldığında da 300 rpm e kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Katotta biriken toza bakıldığında karıştırma hızı arttıkça artmaktadır. Tabloda 700 rpm de katodik verim maksimum görünmekte, ancak 300 ve 500 rpm de ise anodik verim en yüksek değerlerde ölçülmüştür. Bu durum anodik olarak çözünen metalin çözelti içinde tuz, oksit gibi formlara dönüştüğü ve katotta birikmediğini göstermektedir. Düşük devirlerde ise anot yüzeyinin elektrolit ile etkileşime tam girmedığı, veya yüzeydeki çözünme için gerekli fiziksel etkileşimlere yeterli seviyede ulaşamadığı düşünülmektedir.

Tablo 6.9. Kobalt esaslı soketlerde karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Co ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
100	0,522	0,463	83,65	77,09					
200	0,611	0,531	93,92	87,47	-13401	52.5	379	1060	63.76
300	0,643	0,578	101,35	94,60					
500	0,631	0,578	100,04	92,72					
700	0,622	0,607	98,86	96,86	-10328				

Artan karıştırma hızının etkisi belirli bir değerden itibaren sabit kalıp, en yüksek seviyede devam etmiştir. 300 rpm olan bu limit değer ve sonrası daha yüksek karıştırma hızlarında, anotta çözünen metal ile katot da biriken metal verimliliği yaklaşık olmakla beraber, anottaki çözünenin tüm yüzey boyunca homojen bir karakterde seyrederken katot da biriken tozun daha girift bir yapıda olduğu gözlenmiştir.



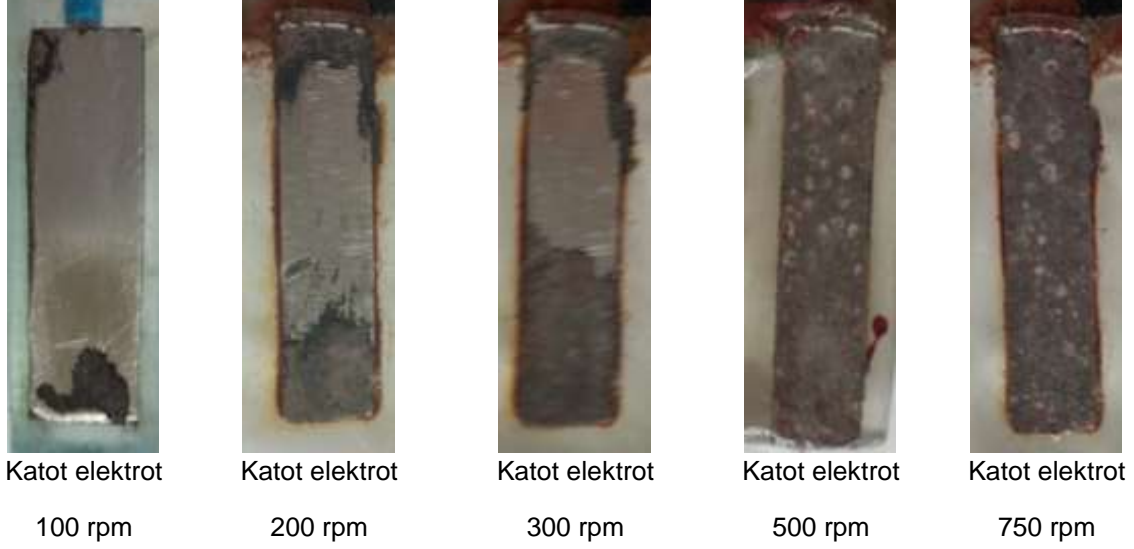
Şekil 6.15. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Bu makro fotoğraflar Şekil 6.16'da verilmektedir. Artan karıştırma hızı ile bakır metalinin daha fazla çözüldüğü bilinmektedir. Bu durumda katot yüzeyinde biriken toz içeriğinin de bakır yoğun bir toz formu olduğu yapılan XRF incelemeleri ile de tespit edilmiştir. Bu durum katotta biriken tozun daha bariz bir şekilde bakırın birikme morfolojisinde davrandığını göstermektedir ki, bu durum da daha önceden tartışıldığı üzere masif dentritik bir formdadır. Bu masif dentritik yapının büyümesi sonucunda hacimsel anlamda daha 3 boyutlu ve boşluk içeren bir yapı olacağı aşikârdır. Nitekim bu durum Şekil 6.16. daki makro fotoğraf yüzeylerinden izlenebilmektedir. Elbette çözünen metallerin kimyasal olarak bakır baskın şekilde çözünmesinin yanında, artan karıştırma hızının anot yüzeyindeki kararsız durumların çözünme lehine davranacağı gerçeği de diğer bir önemli husustur. Esas olarak artan karıştırma anotun da daha hızlı çözünmesini sağlamıştır.



Şekil 6.16. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Artan karıştırma hızı ile anot elektrot üzerinde kobaltın toz formunda değil de masif (bulk) kaplama şeklinde indirildiği Şekil 6.17'deki fotoğraflardan anlaşılmaktadır. Bu nedenle toz kobalt elde etmek için karıştırma hızının aşırı artırılmasından uzak durulması gerektiği sonucuna varılmaktadır.



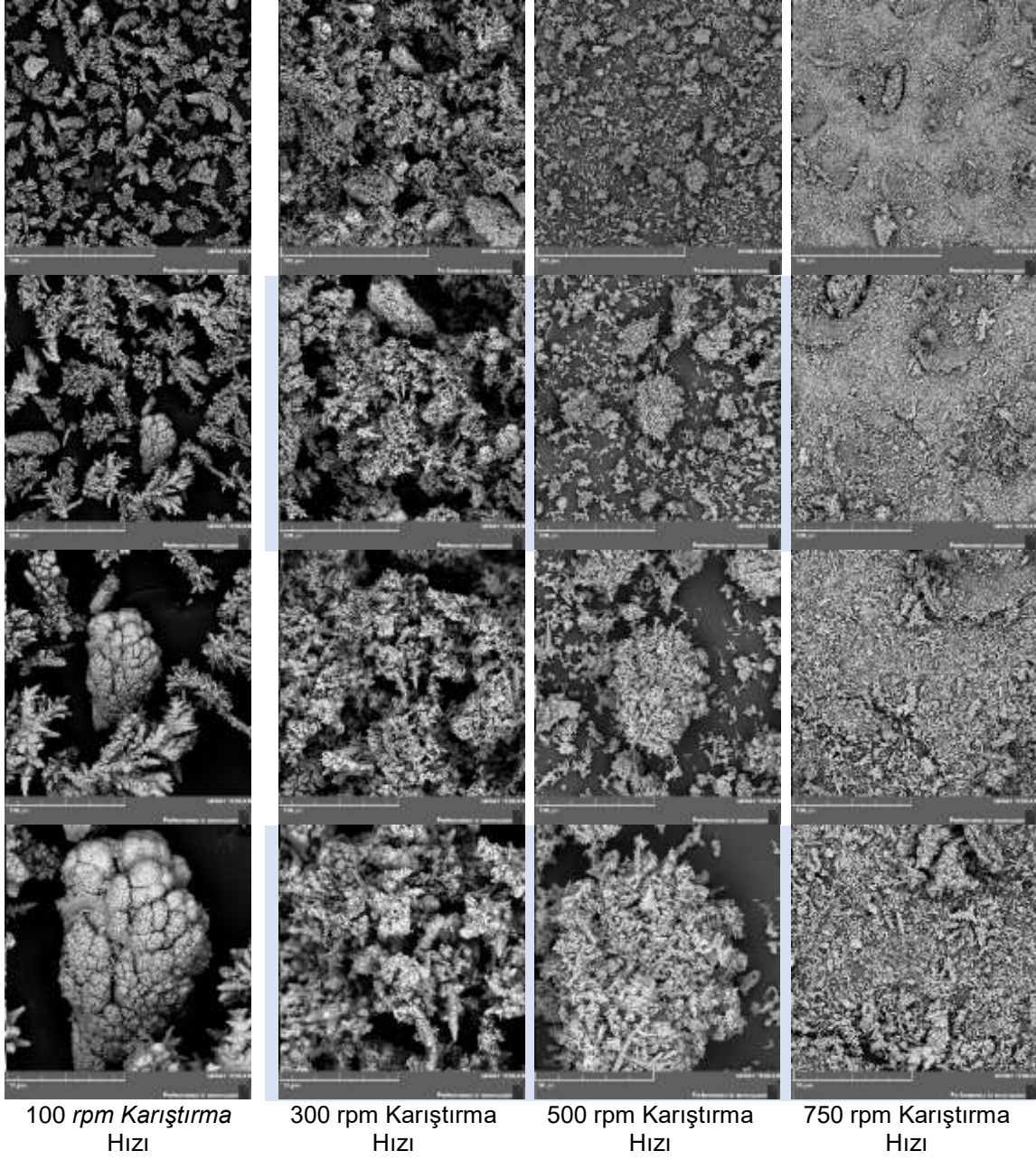
Şekil 6.17. Deneylerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.

Burada karıştırma hızının elde edilen metal tozlarının XRF analizi Tablo 6.10'da verilmektedir. Burada düşük karıştırma hızlarında Co^{+2} veriminin yaklaşık %95 lere yükseldiği görülmektedir. Yüksek devirlerde ise Co^{+2} yüzdesi azalmakta 750 rpm devirde %50 seviyesine kadar gerilemektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan karıştırma hızı ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir.

Tablo 6.10. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.

Karıştırma hızı (rpm)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)
100	94,66	3,67	0,86	0,06
200	81,43	15,81	0,96	0,44
300	78,20	18,63	1,34	1,01
500	57,26	39,70	1,34	1,08
750	50,98	45,77	1,22	1,59

Farklı karıştırma hızlarında üretilen tozlara ait SEM görüntüleri, Şekil 2.4.4. de verilmektedir. Bu SEM fotoğrafları incelendiğinde artan karıştırma hızı ile toz tane boyutunun düştüğü görülmektedir.



Şekil 6.18. Farklı karıştırma hızlarında üretilen tozlara ait SEM görüntüleri

Elektrolit karıştırma hızının elektrolitik metal tozlarına etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 6.10'da sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan karıştırma hızı ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan karıştırma hızı ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir. Benzer şekilde Fe, Sn değerleri de artmıştır.

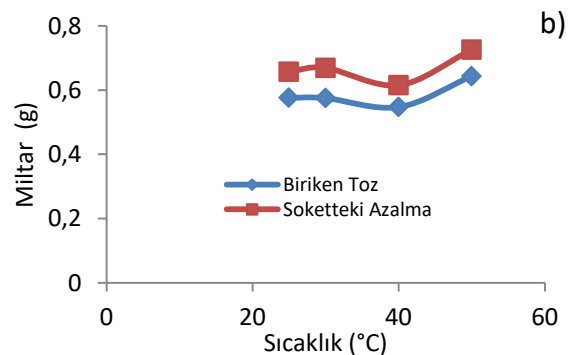
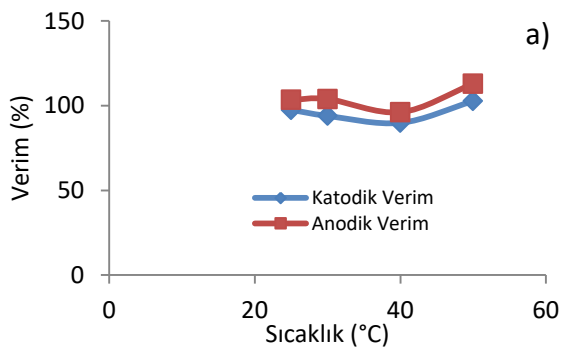
Sonuç olarak karıştırma hızının 100 ile 300 rpm arasında olmasının hem akım verimleri hem de birim zamanda elmas geri kazanımı ve elektrolitik metal tozu üretimi için uygun olduğu kanaatine varılmıştır

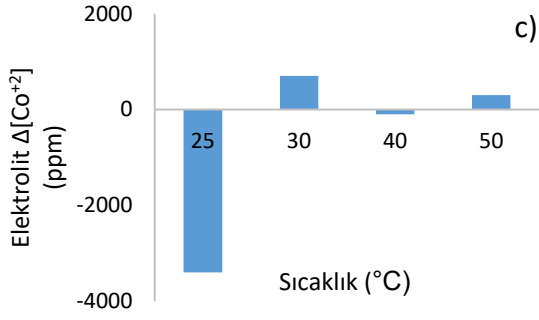
6.2.5 Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi

Bu çalışmalar da elektrolit sıcaklığının anodik verime ve katodik verime etkisi incelenmektedir. Deneysel çalışmalar da elektrolit sıcaklığı 25-50 °C arasında değişmektedir. Önceki çalışmalarda belirlediğimiz 40 g/L Co^{+2} , 15 A/dm², 15 g/L NH₄Cl ve 200 rpm sabit olarak belirlenmiştir. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisine dair tüm parametreler Tablo 6.11'de verilmektedir. Sıcaklık optimizasyon deneylerinde kullanılmamıştır. Bunun nedeni elektrolit sıcaklığı arttıkça katot üzerinde kaplama oluşmaktadır. Elektrolitin sıcak olmasından dolayı da anot yüzeyinde deney esnasında oksit tabakası (siyah tabaka) oluştuğu görülmektedir.

Tablo 6.11. Kobalt esaslı soketlerde sıcaklığın elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Sıcaklık (°C)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Co ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
25	0,657	0,576	103,35	97,44					
30	0,669	0,575	103,89	93,93					
40	0,615	0,547	96,08	89,81	-100				
50	0,725	0,643	112,79	102,63	300				





Şekil 6.19. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığın elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Sıcaklık deney parametresi olarak incelenmiş ancak, toplam verim ve kazanımlara etkisinin az olduğu anlaşılmıştır, bu nedenden dolayı optimizasyon deneylerinde kullanılmamıştır. Bunun teknik nedeni ise elektrolit sıcaklığı arttıkça katot üzerinde kaplama oluşmaktadır (Şekil 6.20). Bu durumda toz formunda kobalt elde edesinden kayıp olacağından yüksek elektrolit sıcaklığının proses için dezavantaj oluşturacağı anlaşılmıştır. Elektrolit sıcak olmasından dolayı da anot yüzeyinde deney esnasında oksit tabakası (siyah tabaka) oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.21)



Anot elektrot



Katot elektrot

25 °C Elektrolit Sıcaklığı

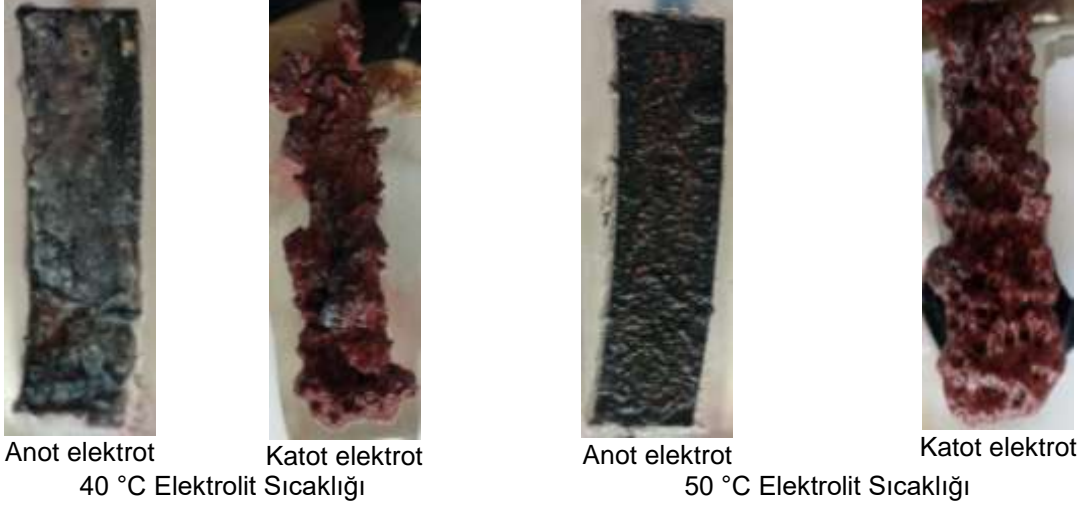


Anot elektrot

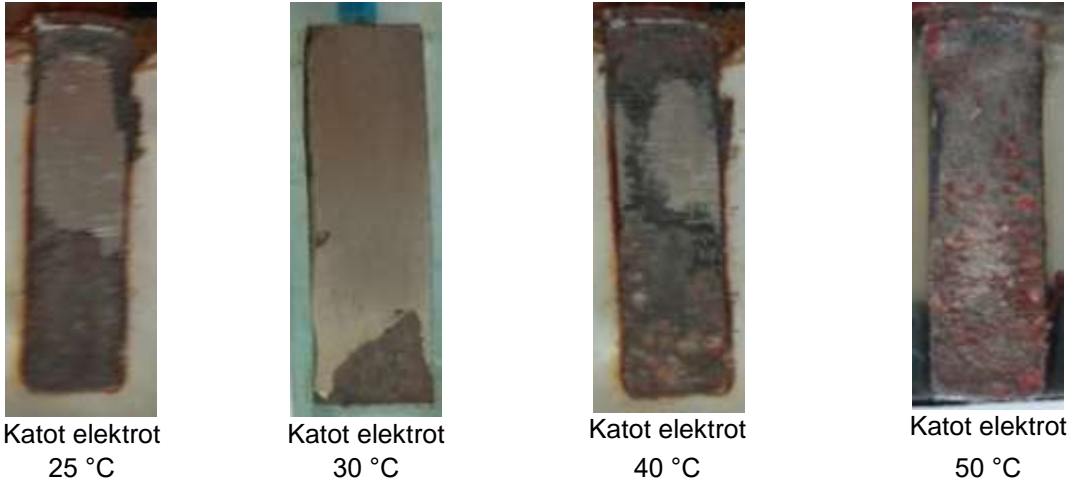


Katot elektrot

30 °C Elektrolit Sıcaklığı



Şekil 6.20. Kobalt esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığın elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.



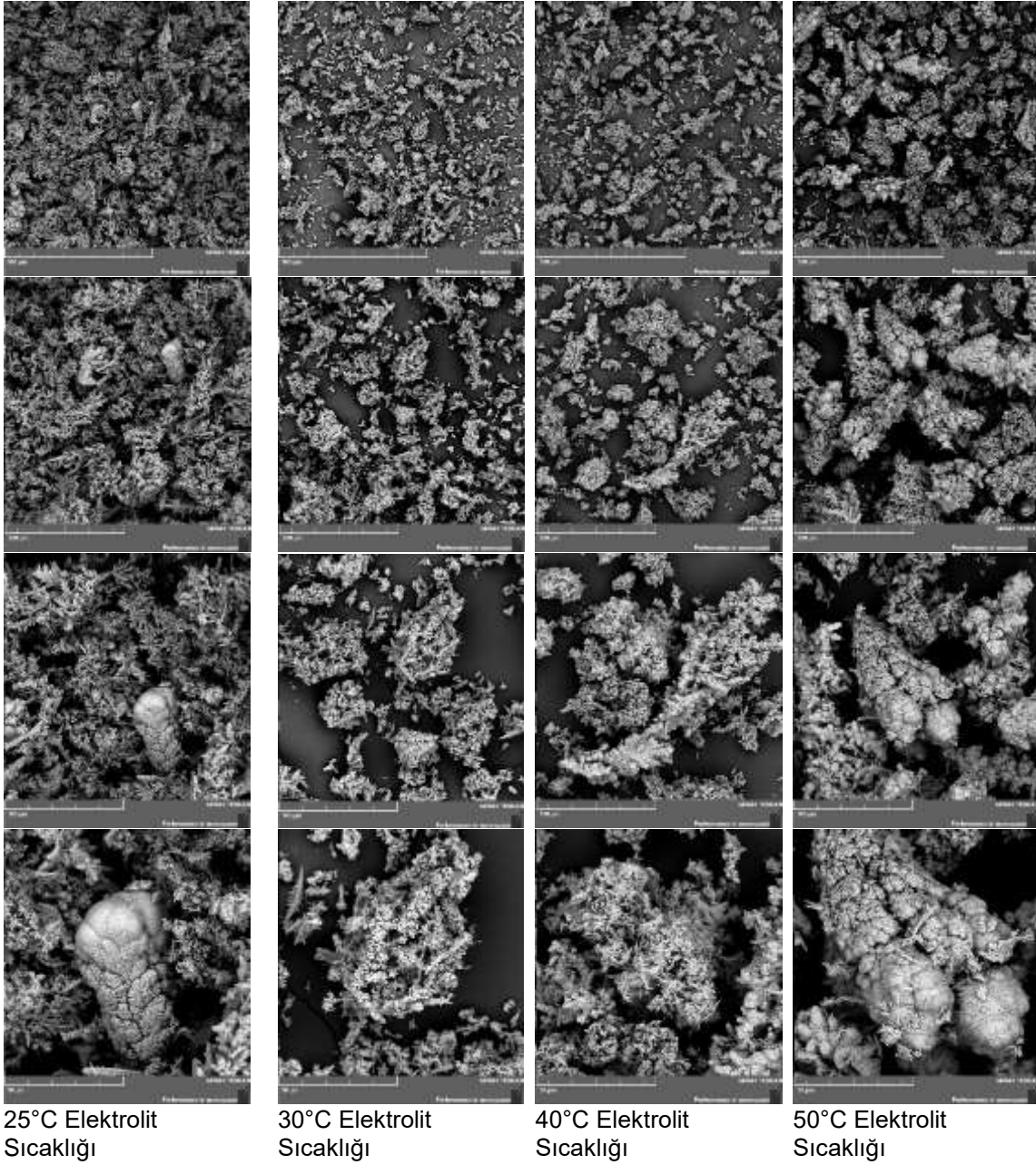
Şekil 6.21. Deneylerin sonunda oluşan kaplamaların makro fotoğrafları.

Kazanılan tozların XRF verileri Tablo 6.12’de verilmektedir. Elektrolit sıcaklığın 25 °C, yani oda sıcaklığında olduğu durumda Co^{+2} kazanımı en yüksek seviyededir. Bu nedenle elektrolitin ısınmasının hiçbir getirisi olmayacaktır. Esas olarak prosesin ticari olarak faaliyete geçeceğini varsayarsak, bu şartlarda elektrolitin ısıtılmasına gerek kalmayacak ve ısıtma gideri bertaraf edilecektir. Nitekim birçok işletmenin dört mevsim süresince oda sıcaklığında olması bu durumu daha da pratik hale getirecektir.

Tablo 6.12. Deneylerin sonunda oluşan tozların kimyasal kompozisyonu.

Sıcaklık (°C)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Sn (%)
25	79,27	18,40	1,16	0,53
30	77,99	19,59	1,06	0,83
40	78,49	19,09	1,16	0,54
50	46,89	48,89	1,29	2,15

Elektrolit sıcaklığının elektrolitik metal tozlarına etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 6.12'de sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan sıcaklık (50 °C hariç) ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin pek değişmediği görülmektedir. 50 °C de ise kobalt içeriğinin düştüğü bakır içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan sıcaklık ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir.



Şekil 6.22. Elektrolit sıcaklığının toz yapısına etkisi



Sonuç olarak optimizasyon çalışmalarında elektrolit sıcaklığının oda sıcaklığı ile 40 °C arasında olmasına böylece sıcaklığın tane boyutu ve morfolojisine etkisinin incelenmesinin gerektiği kararına varılmıştır. Elektrolit sıcaklığının toz yapısına etkisi Şekil 6.22'de verilmektedir. Elektrolit sıcaklığındaki artışın tane yapısına bariz bir etkisi gözlenmemiştir. Hatta elektrolit sıcaklığı arttıkça taneler de aglomere bir yapının varlığı göze çarpmaktadır.

6.3 Sulu Elektrolitin Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme - Biriktirme Parametrelerinin Ön Optimizasyonu

İyonik sıvı içerikli elektrolit kullanılarak yapılan ön optimizasyon çalışmalarındaki sebeplerden dolayı iyonik sıvı içermeyen elektrolitler ile de bir ön optimizasyon çalışmaları yapılmış ve bunların sonuçları bu bölümde sunulmuştur. Ön çalışmalar sonunda elde edilen veriler doğrultusunda, Su + CoSO₄ + NH₄Cl elektrolitler ile kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve bunlara ait kısaltmalar, **X₁**:Akım Yoğunluğu (A/dm²), **X₂**:Co⁺² Derişimi (g/L), **X₃**: Karıştırma Hızı (rpm), şeklinde seçilmiş ve metin içerisinde ilgili kısaltmalara göre atıf verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 6.13'de merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler verilmiştir. Seviyeler, 0 merkez noktası olmak üzere -1, 0, +1'dir. Bu çalışmada Co⁺² Derişimi (g/L) 30-40-50 olarak, Akım Yoğunluğu (A/dm²) 10-15-20 olarak ve Karıştırma Hızı (rpm) 100-300-500 olarak sırası ile -1, 0, 1 seviyelerinde belirlenmiştir. Deney süreleri 1 saattir.

Tablo 6.13. Birim zamanda kobalt soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Co ⁺² Derişimi (g/L)	X ₁	30	40	50
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	X ₂	10	15	20
Karıştırma Hızı (rpm)	X ₃	100	300	500

Tablo 6.14'de ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Design Expert (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen veriler Tablo 6.14'de verilmektedir. Deneyler ile matematiksel modellerden elde edilen sonuçların iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 6.14. Ön Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
				S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V. (%)	A.V. (%)	Y _{S.Ç.} (gr)	Y _{B.T.} (gr)	Y _{K.V.} (%)	Y _{A.V.} (%)
1	40	15	500	0.647	0.612	97.88	99.61	0,634	0,599	97,10	98,58
2	30	15	300	0.656	0.547	89.13	102.34	0,647	0,547	90,61	101,44
3	40	15	300	0.649	0.563	91.31	98.21	0,641	0,571	91,85	97,44
4	50	10	500	0.456	0.402	100.24	103.06	0,453	0,404	99,87	103,67
5	50	15	300	0.644	0.621	102.38	98.49	0,635	0,596	99,79	97,17
6	30	20	500	0.843	0.828	100.35	96.82	0,840	0,830	101,03	97,22
7	40	15	100	0.662	0.556	91.89	101.87	0,649	0,543	86,60	100,68
8	50	20	100	0.804	0.661	79.69	94.35	0,801	0,663	82,63	95,05
9	40	15	300	0.652	0.572	92.09	97.75	0,641	0,571	91,85	97,44
10	40	20	300	0.796	0.736	89.11	91.76	0,810	0,748	88,48	90,36
11	30	10	100	0.472	0.384	95.39	109.55	0,469	0,386	97,28	110,04
12	40	10	300	0.459	0.383	93.74	105.92	0,473	0,395	95,23	104,52

Tablo 6.15. Modelden ve tane boyut analizden sonuçları

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
				Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey alanı (m ² /kg)	Y _{Dv10} (µm)	Y _{Dv50} (µm)	Y _{Dv90} (µm)	Y _{Yüzey} alanı (m ² /kg)
1	40	15	500	5.84	55	837	1362	5,96	44	598	1271
2	30	15	300	4.41	69	673	2054	4,52	66	745	1963
3	40	15	300	6.96	66	342	324	5,17	75	556	504
4	50	10	500	3.19	72	915	2344	3,12	71	939	2394
5	50	15	300	6.32	58	296	358	6,44	60	368	267
6	30	20	500	6.05	106	603	1471	5,98	107	627	1510
7	40	15	100	16.6	117	753	765	16,72	106	514	674
8	50	20	100	24.7	118	347	885	24,63	117	371	925
9	40	15	300	3.88	60	552	324	5,17	75	556	504
10	40	20	300	10.8	146	593	218	10,92	145	599	138
11	30	10	100	28.8	91	264	139	28,73	92	288	189
12	40	10	300	7.22	73	507	313	7,34	72	513	212

Dip Not: S. Ç.; Soket Çözünme, B.T.; Biriken Toz, K. V.; Katodik Verim, A. V.; Anodik Verim, Dv10, Dv50, Dv90, Yüzey Alanı ve Modelden (simülasyon) elde edilen veriler YS.Ç. (gr) YB.T. (gr) YK.V. (%), YA.V. (%), YDv10, YDv50, YDv90, YYüzey Alanı olarak gösterilmiştir

6.3.1 Ön Optimizasyon Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 6.16-6.22'de verilmiştir

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Başka bir ifadeyle ANOVA tablosunda



Modelin anlamlı, uyumsuzluğun ise anlamsız çıkması modelin prosesini açıklayan bir model olduğunu göstermektedir.

Uyumsuzluk ne kadar küçükse model veriye o kadar iyi uyum sağlamıştır, ya da bu değer ne kadar büyükse model veriye o kadar az uyum sağlamıştır. Bu bilgiler doğrultusunda Tablo 6.16-6.22'de verilmiş Anova tabloları incelendiğinde D_{v90} partikül boyutu haricindeki bütün modellerin istatistiksel olarak anlamlı ve geliştirilen modellerin prosesi açıkladığını göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir. R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değeri ise $Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{AV} ve Y_{KV} için sırasıyla 21, 17, 9, 6 olarak hesaplanmıştır. Bu ise modeldeki faktörlerin deney çıktıları ($Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{AV} ve Y_{KV}) tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.

Tablo 6.16. Kobalt esaslı socketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	8	0.19	0.023	699.42	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	7.200E-005	7.200E-005	2.14	0.2394	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.057	0.057	1690.85	< 0.0001	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	1.125E-004	1.125E-004	3.35	0.1646	
AB	1	2.341E-004	2.341E-004	6.97	0.0776	
AC	1	1.687E-004	1.687E-004	5.02	0.1108	
BC	1	8.008E-005	8.008E-005	2.38	0.2202	
B ^{^2}	1	7.482E-004	7.482E-004	22.28	0.0180	
C ^{^2}	1	2.802E-004	2.802E-004	8.34	0.0631	
Artık	3	1.008E-004	3.358E-005			
Uyumsuzluk	2	9.625E-005	4.813E-005	10.69	0.2113	Anlamsız
Teorik hata	1	4.500E-006	4.500E-006			
Toplam	11	0.19				
R^2	0.99					
R^2_{adj}	0.99					
Pred R-Squared	0.93					
Doğru kesinlik	77.111					



Kobalt esaslı soketin birim zamanda **çözünme miktarının** optimizasyonunda kullanılan modelin sonucu üretilen denklem aşağıda verilmektedir. R^2_{adj} değeri 0.97 oranı olup modelin çok yüksek oranda doğrulukla tahmin yaptığını göstermektedir.

$$Y_{S\check{C}}(g) = -0.14131 + (5.06250E-003*X_1) + (0.062075*X_2) - (8.25000E-005*X_3) - (2.65000E-004 *X_1*X_2) - (5.62500E-006*X_1*X_3) + (7.75000E-006*X_2*X_3) - (6.70000E-004*X_2^2) + (2.56250E-007*X_3^2)$$

Tablo 6.17. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	8	0.20	0.025	28.29	0.0096	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1.200E-003	1.200E-003	1.34	0.3315	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.062	0.062	69.32	0.0036	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	1.568E-003	1.568E-003	1.74	0.2783	
AB	1	4.441E-004	4.441E-004	0.49	0.5328	
AC	1	7.500E-007	7.500E-007	8.344E-004	0.9788	
BC	1	5.084E-003	5.084E-003	5.66	0.0978	
B ^{^2}	1	6.100E-004	6.100E-004	0.68	0.4704	
C ^{^2}	1	2.344E-004	2.344E-004	0.26	0.6448	
Artık	3	2.697E-003	8.988E-004			
Uyumsuzluk	2	1.936E-003	9.680E-004	1.27	0.5311	Anlamsız
Teorik hata	1	7.605E-004	7.605E-004			
Toplam	11	0.21				
R ²	0.98					
R ² _{adj}	0.95					
Pred R-Squared	0.93					
Doğru kesinlik	17.144					

Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde **biriken metal tozu** miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin denklemi aşağıda verilmiştir. Ve önerilen denklemin sonucunda R^2_{adj} 0.95 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. Bu nedenle modelin doğruluk oranı çok yüksektir.



$$Y_{BT} (g) = -0.026042+(2.06250E-003*X_1)+(0.046525*X_2)-(9.88750E-004*X_3)-(3.65000E-004*X_1*X_2)+(3.75000E-007*X_1*X_3)+(7.42500E-005*X_2*X_3)+(8.75000E-005*X_1^2)-(6.30000E-004*X_2^2)$$

Tablo 6.18. Kobalt esaslı socketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	8	0.20	0.026	245.24	0.0004	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	2.738E-003	2.738E-003	26.21	0.0144	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.062	0.062	596.37	0.0002	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	1.568E-003	1.568E-003	15.01	0.0304	
AB	1	4.441E-004	4.441E-004	4.25	0.1313	
AC	1	7.500E-007	7.500E-007	7.179E-003	0.9378	
BC	1	7.351E-003	7.351E-003	70.36	0.0036	
A ²	1	2.042E-004	2.042E-004	1.95	0.2566	
B ²	1	6.615E-004	6.615E-004	6.33	0.0865	
Artık	3	3.134E-004	1.045E-004			
Uyumsuzluk	2	2.729E-004	1.365E-004	3.37	0.3595	Anlamsız
Teorik hata	1	4.050E-005	4.050E-005			
Toplam	11	0.21				
R ²	0.99					
R ² _{adj}	0.99					
Pred R-Squared	0.99					
Doğru kesinlik	50.216					

Kobalt esaslı socketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin denklemini aşağıda verilmektedir.

$$Y_{AV} (%) = +122.71698+(0.10450*X_1)-(1.31800*X_2)-(3.31875E-003*X_3)-(2.60000E-03*X_1*X_2)-(8.60000E-004*X_1*X_3)+(3.15000E-004*X_2*X_3)-(2.95000E-003*X_2^2)+(4.55313E-005*X_3^2)$$



Tablo 6.19. Kobalt esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	8	421.98	52.75	15.14	0.0236	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	87.75	87.75	25.19	0.0152	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	10.76	10.76	3.09	0.1770	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	17.94	17.94	5.15	0.1080	
AB	1	15.26	15.26	4.38	0.1274	
AC	1	3.32	3.32	0.95	0.4010	
BC	1	149.15	149.15	42.82	0.0073	
A ²	1	16.41	16.41	4.71	0.1184	
B ²	1	9.18	9.18	2.64	0.2029	
Artık	3	10.45	3.48			
Uyumsuzluk	2	10.14	5.07	16.67	0.1706	Anlamsız
Teorik hata	1	0.30	0.30			
Toplam	11	432.43				
R ²	0.99					
R ² _{adj}	0.96					
Pred R-Squared	0.89					
Doğru kesinlik	17.785					

Kobalt esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin denklemleri aşağıda verilmiştir. Denklem modelle yeterli seviyede uyum göstermemiştir, R²_{adj} değeri 0,65 çıkmıştır.

$$Y_{KV} (\%) = +108.71627 - (0.54390 * X_1) + (1.29570 * X_2) - (0.17522 * X_3) - (0.067650 * X_1 * X_2) + (7.88750E-004 * X_1 * X_3) + (0.010576 * X_2 * X_3) + (0.024805 * X_1^2) - (0.074221 * X_2^2)$$



Tablo 6.20. Kobalt esaslı soketin Dv10 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	9	785.48	87.28	35.08	0.0280	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1.84	1.84	0.74	0.4801	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	6.41	6.41	2.58	0.2497	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	57.89	57.89	23.27	0.0404	
AB	1	43.09	43.09	17.32	0.0532	
AC	1	5.88	5.88	2.36	0.2641	
BC	1	9.72	9.72	3.91	0.1867	
A ²	1	0.25	0.25	0.099	0.7828	
B ²	1	39.28	39.28	15.79	0.0579	
C ²	1	95.30	95.30	38.30	0.0251	
Artık	2	4.98	2.49			
Uyumsuzluk	1	0.23	0.23	0.049	0.8611	Anlamsız
Teorik hata	1	4.74	4.74			
Toplam	11	790.45				
R ²	0.99					
R ² _{adj}	0.96					
Pred R-Squared	0.89					
Doğru kesinlik	17.785					

$$Y_{D10} (\mu\text{m}) = +151.59217 - (2.17570 \cdot X_1) - (9.75680 \cdot X_2) - (0.20201 \cdot X_3) + (0.11370 \cdot X_1 \cdot X_2) + (1.05000 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_3) + (2.70000 \cdot 10^{-3} \cdot X_2 \cdot X_3) + (3.14000 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2) + (0.15856 \cdot X_2^2) + (1.54350 \cdot 10^{-4} \cdot X_3^2)$$



Tablo 6.21. Kobalt esaslı soketin Dv50 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	7	8819.62	1259.95	9.24	0.0242	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	53.40	53.40	0.39	0.5654	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	2642.65	2642.65	19.38	0.0117	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	1903.44	1903.44	13.96	0.0202	
AB	1	711.48	711.48	5.22	0.0844	
AC	1	602.08	602.08	4.41	0.1035	
A ²	1	376.83	376.83	2.76	0.1718	
B ²	1	3066.82	3066.82	22.49	0.0090	
Artık	4	545.56	136.39			
Uyumsuzluk	3	528.74	176.25	10.48	0.2224	Anlamsız
Teorik hata	1	16.82	16.82			
Toplam	11	9365.18				
R ²	0.94					
R ² _{adj}	0.83					
Pred R-Squared	0.59					
Doğru kesinlik	10.604					

$$Y_{D50} (\mu\text{m}) = -10.36667 + (12.95417 * X_1) - (14.94500 * X_2) - (0.57925 * X_3) - (0.46200 * X_1 * X_2) + (0.010625 * X_1 * X_3) - (0.11887 * X_1^2) + (1.35650 * X_2^2)$$



Tablo 6.22. Kobalt esaslı soketin Dv90 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	6	3.703E+005	61716.19	2.23	0.1983	Anlamsız
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	71064.50	71064.50	2.57	0.1700	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	3408.17	3408.17	0.12	0.7399	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	3528.00	3528.00	0.13	0.7356	
AB	1	45510.08	45510.08	1.64	0.2559	
BC	1	1.100E+005	1.100E+005	3.98	0.1027	
C ²	1	47628.00	47628.00	1.72	0.2466	
Artık	5	1.384E+005	27674.10			
Uyumsuzluk	4	1.163E+005	29080.12	1.32	0.5670	Anlamsız
Teorik hata	1	22050.00	22050.00			
Toplam	11	5.087E+005				
R ²	0.94					
R ² _{adj}	0.83					
Pred R-Squared	0.59					
Doğru kesinlik	10.604					

$$Y_{D90}(\mu\text{m}) = -1969.79167 + (36.57500 * X_1) + (229.20833 * X_2) + (2.62875 * X_3) - (3.69500 * X_1 * X_2) - (0.28725 * X_2 * X_3) + (3.15000E-003 * X_3^2)$$

Yukarıdaki Anova tabloları incelendiğinde genel mananda yapılan ön optimizasyon sonuçlarında türetilen modeller, gerçek değerlere yüksek oranda eşitlik sağlamıştır. Genel manada oluşturulan modeller prosesi açıklama konusunda yeterli olmaktadır.

Tablo 6.23. Soket çözünme miktarını, elde edilen toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Number	[Co ⁺²] (g/L)	Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Biriken Toz (g)	Soket Çözünme (g)	Anodik Verim, (%)	Desirability
1	17.69	17.69	500.00	0.71	0.77	99.84	0.72
2	18.13	18.13	500.00	0.73	0.78	99.24	0.72
3	13.90	13.90	100.00	0.57	0.64	103.51	0.64
4	15.84	15.84	500.00	0.65	0.68	97.82	0.63
5	13.61	13.61	123.50	0.56	0.62	103.18	0.63

Tablo 6.23'de Co⁺² içeren sulu çözeltilerde yapılan ön optimizasyon çalışmaları sonucunda, soket çözünme miktarını, elde edilen toz metal miktarını, katodik ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi sunulmuştur. Bu şartları sağlayan optimum sonuç;



$[Co^{+2}] = 17.69 \text{ g/L}$

Akım Yoğunluğu = 17.69 (A/dm^2)

Karıştırma Hızı, (rpm) = 500.00

ve amaca ulaşma oranı (Desirability) 0.72 seviyelerindedir.

6.3.2 Sulu Elektrolitin Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme - Biriktirme Parametrelerinin Nihai Optimizasyonu

Ön optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen matematiksel modellerin ANOVA tablolarının analizlerinin çok başarılı çıkması elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin genişleterek optimize edilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle önceki parametrelere karıştırma hızı da eklenerek nihai optimizasyon çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Bu optimizasyon çalışmalarına elektrolit sıcaklığı dahil edilmemiştir. Çünkü ön çalışmalar sıcaklığın prosese üzerinde pek bir etkisinin olmadığını göstermişti.

Tablo 6.24. Birim zamanda kobalt soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Co^{+2} Derişimi (g/L)	X_1	30	40	50
Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	X_2	10	15	20
Karıştırma Hızı (rpm)	X_3	100	300	500
NH_4Cl Derişimi (g/L)	X_4	0,5	1,25	2,0

Ön çalışmalar ve ön optimizasyon verileri sonucunda Su + $CoSO_4$ + NH_4Cl elektrolit içeren elektroliz hücresine anot elektrot olarak bağlanan kobalt esaslı soketin elektroliz parametrelerine bağlı olarak nasıl çözündüğünü (aynı zamanda elmas geri kazanımının nasıl etkilendiğini) gösteren modelin çözünme prosesini yüksek verimlilikle simule edebileceği bir önceki bölümde tartışılmıştır. Bu bölümde geliştirilen model sayesinde elektro çözündürme parametrelerinin “(Co^{+2} Derişimi (g/L) Akım Yoğunluğu (A/dm^2) Karıştırma Hızı (rpm) NH_4Cl Derişimi (g/L)” soket çözünme miktarını (aynı zamanda elmas geri kazanımını) nasıl etkilediğini simule eden modeller ve deney sonuçları karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiş ve bir sonraki bölümde ise üç boyutlu grafikler halinde çizilmiştir.

Elde edilen veriler doğrultusunda, Su + $CoSO_4$ + NH_4Cl elektrolitler ile kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve bunlara ait kısaltmalar, X_1 : Co^{+2} Derişimi (g/L), X_2 : Akım Yoğunluğu (A/dm^2), X_3 : Karıştırma Hızı (rpm), X_4 : NH_4Cl Derişimi (g/L) şeklinde seçilmiş ve metin içerisinde ilgili kısaltmalara göre atıf verilmiştir (Tablo 6.24 ve



Tablo 6.25). Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 6.26'da verilmiştir.

Tablo 6.25. Nihai Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
					S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V. (%)	A.V. (%)	S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V. (%)	A.V. (%)
1	40	15	300	1.25	0.464	0.468	77.54	68.49	0,519	0,505	83,22	80,89
2	30	20	500	2.00	0.861	0.787	95.31	102.32	0,902	0,787	94,64	108,31
3	30	10	500	2.00	0.445	0.331	82.02	104.87	0,418	0,341	84,47	102,91
4	30	10	100	0.50	0.363	0.334	83.23	84.94	0,328	0,327	83,50	81,28
5	40	15	300	1.25	0.459	0.435	71.48	70.59	0,519	0,505	83,22	80,89
6	40	15	300	1.25	0.497	0.498	82.05	77.95	0,519	0,505	83,22	80,89
7	30	15	300	1.25	0.583	0.504	82.86	89.94	0,566	0,523	84,79	89,78
8	50	20	100	0.50	0.088	0.331	41.78	10.22	0,125	0,358	44,27	14,06
9	50	10	500	0.50	0.295	0.353	86.98	70.17	0,272	0,365	91,82	68,17
10	40	15	500	1.25	0.523	0.491	79.73	83.45	0,533	0,505	83,17	80,26
11	40	20	300	1.25	0.831	0.758	92.41	98.60	0,673	0,612	74,15	82,83
12	40	10	300	1.25	0.422	0.372	93.71	100.93	0,520	0,398	92,30	110,38
13	40	15	300	1.25	0.531	0.507	83.34	83.08	0,519	0,505	83,22	80,89
14	40	15	300	2.00	0.621	0.528	86.87	98.64	0,527	0,531	87,17	81,46
15	30	20	100	2.00	0.852	0.781	95.83	100.52	0,885	0,777	95,93	104,39
16	40	15	300	1.25	0.431	0.487	80.03	66.67	0,519	0,505	83,22	80,89
17	40	15	100	1.25	0.609	0.539	87.88	96.76	0,540	0,505	83,28	81,51
18	30	10	500	0.50	0.354	0.354	88.92	84.30	0,368	0,337	86,03	84,51
19	50	10	500	2.00	0.402	0.373	93.79	94.46	0,366	0,328	85,18	90,47
20	30	20	500	0.50	0.438	0.429	53.81	52.98	0,395	0,426	52,98	46,22
21	50	20	500	0.50	0.114	0.343	43.51	13.33	0,126	0,347	44,55	13,45
22	30	10	100	2.00	0.445	0.358	88.93	105.20	0,435	0,331	84,96	104,79
23	30	20	100	0.50	0.284	0.364	45.55	33.50	0,322	0,415	51,24	37,21
24	40	15	300	1.25	0.559	0.485	80.16	89.05	0,519	0,505	83,22	80,89
25	50	20	500	2.00	0.631	0.621	76.47	73.90	0,676	0,667	81,14	79,44
26	50	10	100	2.00	0.401	0.325	81.36	93.34	0,454	0,339	87,13	101,98
27	40	15	300	0.50	0.165	0.448	76.51	25.86	0,199	0,369	68,14	36,71
28	50	10	100	0.50	0.344	0.371	92.99	80.85	0,304	0,376	90,74	74,57
29	50	15	300	1.25	0.484	0.524	87.48	76.57	0,442	0,488	81,66	71,99
30	50	20	100	2.00	0.744	0.684	83.93	85.66	0,732	0,678	83,89	85,16

Dip Not: S. Ç.; Soket Çözünme, B.T.; Biriken Toz, K. V.; Katodik Verim, A. V.; Anodik Verim, Dv10, Dv50, Dv90, Yüzey Alanı ve Modelden (simülasyon) elde edilen veriler YS.Ç. (gr) YB.T. (gr) YK.V. (%), YA.V. (%), YDv10, YDv50, YDv90, YYüzey Alanı olarak gösterilmiştir



Tablo 6.26. Nihai Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
				Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey alanı (m ² /kg)	Y _{Dv10} (µm)	Y _{Dv50} (µm)	Y _{Dv90} (µm)	Y _{üzey alanı} (m ² /kg)
1	40	15	300	33.5	192	793	92.6	86,1	331	798	92,2
2	30	20	500	21.7	181	688	133.2	86,1	38	382	163,1
3	30	10	500	31.9	231	668	105.1	11,8	171	797	113,9
4	30	10	100	46.6	167	392	74.6	11,1	164	546	74,5
5	40	15	300	34.5	168	730	81.4	86,1	331	798	92,2
6	40	15	300	25.9	242	662	107.1	86,1	331	798	92,2
7	30	15	300	31.5	196	489	97.4	0,6	255	494	93,8
8	50	20	100	369	655	1140	10.1	376,1	726	1315	8,6
9	50	10	500	398	845	1430	11.1	403,3	870	1707	10,1
10	40	15	500	11.8	137	581	207.2	21,6	223	653	165,5
11	40	20	300	23.5	123	420	131.8	21,1	195	794	101,7
12	40	10	300	29.9	174	805	112.3	20,9	113	802	82,6
13	40	15	300	57.6	498	1000	61.1	86,1	331	798	92,2
14	40	15	300	40.7	262	645	85.6	205,4	524	1176	60,4
15	30	20	100	25.8	126	429	124.1	7,4	112	455	122,7
16	40	15	300	235	727	1400	25.8	86,1	331	798	92,2
17	40	15	100	26.9	115	372	121.5	36,2	40	293	150,1
18	30	10	500	76.1	438	895	54.3	93,2	446	823	65,1
19	50	10	500	62.6	341	1630	56.8	40,1	357	1362	59,1
20	30	20	500	15.2	347	754	143	139,2	470	941	114,2
21	50	20	500	641	1200	2270	5.5	585,2	1127	2106	36,2
22	30	10	100	23.3	148	1010	128.5	105,3	205	870	110,7
23	30	20	100	35.5	260	689	84.5	57,1	228	663	86,6
24	40	15	300	32.5	200	492	99.4	86,1	331	798	92,2
25	50	20	500	28.2	444	1090	96.1	77,9	457	1229	85,1
26	50	10	100	116	345	816	28.1	6,2	232	922	55,7
27	40	15	300	630	1090	1990	5.9	411,9	839	1452	17,9
28	50	10	100	60	302	915	43.6	194,1	429	916	19,5
29	50	15	300	132	645	1190	36.8	172,8	597	1102	27,3
30	50	20	100	62.3	395	1010	58.3	44,2	372	788	44,8

Dip No: S. Ç.; Soket Çözünme, B.T.; Biriken Toz, K. V.; Katodik Verim, A. V.; Anodik Verim, Dv10, Dv50, Dv90, Yüzey Alanı ve Modelden (simülasyon) elde edilen veriler YS.Ç. (gr) YB.T. (gr) YK.V. (%), YA.V. (%), YDv10, YDv50, YDv90, YYüzey Alanı olarak gösterilmiştir

Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların ve deneysel üretilen tozların kimyasal kompozisyonları Tablo 6.27'de verilmektedir. Bu tablodan ağırlıkça yüzdeleri ölçülen Co, Cu, Fe, Sn metallerinin %1 den daha düşük seviyelerde optimize edilen modelden sapma gösterdiği ve dolayısı ile yüksek bir seviyede üretilecek metalin kompozisyonun da tahmin edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu durum farklı amaçlar doğrultusunda talep edilen tozların üretim parametrelerine bağlı olarak yüksek hassasiyette üretilebileceği anlamına gelmektedir.

Tablo 6.27. Nihai Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların ve deneysel üretilen tozların kimyasal kompozisyonları

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Deneysel Ağ. % toz metal kompozisyonu				Model Ağ. % toz metal kompozisyonu			
					Co	Cu	Fe	Sn	Co	Cu	Fe	Sn
1	40	15	300	1.25	72.25	24.24	1.21	0.45	73,37	22,82	1,21	0,89
2	30	20	500	2.00	53.52	41.46	1.96	1.65	49,12	45,24	2,09	1,67
3	30	10	500	2.00	75.06	21.75	1.17	0.38	77,81	18,91	1,24	0,41
4	30	10	100	0.50	86.84	11.08	0.98	0.09	87,66	10,02	0,88	0,01
5	40	15	300	1.25	70.91	26.45	0.95	0.48	73,37	22,82	1,21	0,89
6	40	15	300	1.25	69.45	27.82	0.93	0.36	73,37	22,82	1,21	0,89
7	30	15	300	1.25	70.16	26.58	1.17	0.66	70,09	26,03	1,42	0,31
8	50	20	100	0.50	87.46	9.67	0.34	0.03	88,21	9,39	0,08	0,08
9	50	10	500	0.50	88.81	7.36	1.61	1.38	96,07	0,35	1,54	0,78
10	40	15	500	1.25	68.44	26.17	1.86	2.06	68,08	27,38	1,71	1,85
11	40	20	300	1.25	59.34	35.61	1.43	1.75	64,02	31,51	1,27	1,13
12	40	10	300	1.25	88.13	8.43	1.22	0.21	82,73	14,14	1,15	0,65
13	40	15	300	1.25	76.02	20.14	1.15	1.17	73,37	22,82	1,21	0,89
14	40	15	300	2.00	69.64	25.75	1.41	1.22	72,79	23,39	1,11	0,65
15	30	20	100	2.00	73.19	22.49	2.52	0.87	69,42	26,38	2,41	1,36
16	40	15	300	1.25	85.34	11.31	1.48	1.05	73,37	22,82	1,21	0,89
17	40	15	100	1.25	77.89	18.16	1.19	1.68	78,66	18,27	1,44	1,42
18	30	10	500	0.50	86.27	10.45	1.38	0.14	81,82	14,83	1,29	0,31
19	50	10	500	2.00	88.81	8.02	0.99	0.29	86,46	10,02	1,12	0,57
20	30	20	500	0.50	60.67	34.13	1.23	0.52	67,09	28,33	1,05	0,44
21	50	20	500	0.50	83.05	13.45	0.53	0.06	76,53	18,95	0,75	0,47
22	30	10	100	2.00	83.87	13.37	1.43	0.32	87,31	10,24	1,36	0,11
23	30	20	100	0.50	84.48	12.95	0.81	0.15	83,74	13,32	0,83	0,13
24	40	15	300	1.25	64.38	31.05	1.46	0.78	73,37	22,82	1,21	0,89
25	50	20	500	2.00	50.28	43.51	1.52	1.46	52,96	41,45	1,42	1,39
26	50	10	100	2.00	93.91	4.13	0.81	0.11	90,98	6,81	0,81	0,01
27	40	15	300	0.50	89.64	6.76	0.11	0.04	84,76	12,0	0,52	0,14
28	50	10	100	0.50	95.62	2.39	0.67	0.03	96,94	0,98	0,68	0,22
29	50	15	300	1.25	78.21	17.99	1.24	0.39	76,65	19,62	0,99	0,27
30	50	20	100	2.00	66.91	30.05	1.05	0.75	68,28	28,04	1,29	0,83

6.3.3 Nihai Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değeri ise $Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{AV} ve Y_{KV} için sırasıyla 14, 16, 14, 11 olarak hesaplanmıştır. Bu ise modeldeki faktörlerin deney çıktılarını ($Y_{SÇ}$, Y_{BT} , Y_{AV} ve Y_{KV}) tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Modellere ait veriler aşağıda verilmektedir.

Oluşturulan modellerin Anova tabloları Tablo 6.28-6.31'da verilmektedir. Tozların fiziksel



özelliklerini veren Anova tabloları ise 6.36-6.39'da verilmektedir. Yine bu tablolara ait model denklemleri tabloların altında verilmektedir. Ayrıca model ve gerçek deneylerden üretilen lineer saçılma grafikleri de ilgili tablonun altında sırası ile verilmektedir.

Tablo 6.28. Kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının (elmas geri kazanımının) optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	14	1.00	0.071	12.47	< 0.0001	Anamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	0.070	0.070	12.20	0.0033	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.10	0.10	18.22	0.0007	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	2.569E-004	2.569E-004	0.045	0.8351	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	0.49	0.49	84.76	< 0.0001	
AB	1	0.030	0.030	5.23	0.0372	
AC	1	5.184E-003	5.184E-003	0.91	0.3563	
AD	1	1.892E-003	1.892E-003	0.33	0.5738	
BC	1	1.089E-003	1.089E-003	0.19	0.6689	
BD	1	0.21	0.21	36.41	< 0.0001	
CD	1	3.192E-003	3.192E-003	0.56	0.4667	
A ²	1	5.474E-004	5.474E-004	0.096	0.7614	
B ²	1	0.016	0.016	2.75	0.1179	
C ²	1	8.362E-004	8.362E-004	0.15	0.7077	
D ²	1	0.063	0.063	10.95	0.0048	
Artık	15	0.086	5.724E-003			
Uyumsuzluk	10	0.074	7.433E-003	3.22	0.1042	Anlamsız
Teorik hata	5	0.012	2.306E-003			
Toplam	29	1.09				
R ²	0.92					
R ² _{adj}	0.84					
Pred R-Squared	0.65					
Doğru kesinlik	14.517					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemi aşağıda verilmektedir.

$$Y_{S\check{C}} (\%) = +0.36729 + (0.019263 * X_1) - (0.084252 * X_2) + (6.55958E-005 * X_3) + (0.42391 * X_4) - (8.65000E-004 * X_1 * X_2) - (9.00000E-006 * X_1 * X_3) + (1.45000E-003 * X_1 * X_4) + (8.25000E-006 * X_2 * X_3) + (0.030433 * X_2 * X_4) - (9.41667E-005 * X_3 * X_4) - (1.45351E-004 * X_1^2) + (3.11860E-003 * X_2^2) + (4.49123E-007 * X_3^2) - (0.27651 * X_4^2)$$



Tablo 6.29. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrotu üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	9	0.49	0.055	23.01	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	5.618E-003	5.618E-003	2.36	0.1404	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.21	0.21	86.48	< 0.0001	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	8.889E-007	8.889E-007	3.730E-004	0.9848	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	0.12	0.12	49.69	< 0.0001	
AB	1	0.011	0.011	4.80	0.0404	
AC	1	4.410E-004	4.410E-004	0.19	0.6717	
AD	1	1.764E-003	1.764E-003	0.74	0.3998	
BD	1	0.13	0.13	53.63	< 0.0001	
D ²	1	0.022	0.022	9.18	0.0066	
Artık	20	0.048	2.383E-003			
Uyumsuzluk	15	0.044	2.958E-003	4.49	0.0530	Anlamsız
Teorik hata	5	3.296E-003	6.592E-004			
Toplam	29	0.54				
R ²	0.91					
R ² _{adj}	0.87					
Pred R-Squared	0.82					
Doğru kesinlik	16.349					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemini aşağıda verilmektedir

$$Y_{BT}(\mathbf{g}) = -8.22994E-003 + (8.79583E-003 * X_1) + (0.013008 * X_2) + (1.03889E-004 * X_3) + (0.051586 * X_4) - (5.35000E-004 * X_1 * X_2) - (2.62500E-006 * X_1 * X_2) - (1.40000E-003 * X_1 * X_4) + (0.023833 * X_2 * X_4) - (0.097975 * X_4^2)$$



Tablo 6.30. Kobalt esaslı soketin anodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	12	17843.01	1486.92	13.56	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1423.95	1423.95	12.99	0.0022	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	3417.58	3417.58	31.17	< 0.0001	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	6.98	6.98	0.064	0.8038	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	9011.34	9011.34	82.19	< 0.0001	
AB	1	269.98	269.98	2.46	0.1350	
AC	1	92.68	92.68	0.85	0.3708	
AD	1	15.23	15.23	0.14	0.7140	
BC	1	33.54	33.54	0.31	0.5874	
BD	1	1908.76	1908.76	17.41	0.0006	
CD	1	26.09	26.09	0.24	0.6319	
B ^{^2}	1	850.97	850.97	7.76	0.0127	
D ^{^2}	1	1636.89	1636.89	14.93	0.0012	
Artık	17	1863.94	109.64			
Uyumsuzluk	12	1466.87	122.24	1.54	0.3326	Anlamsız
Teorik hata	5	397.07	79.41			
Toplam	29	19706.95				
R ²	0.90					
R ² _{adj}	0.83					
Pred R-Squared	0.72					
Doğru kesinlik	14.063					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemini aşağıda verilmektedir.

$$Y_{AV} (\%) = +203.06177 + (0.54131 * X_1) - (22.40636 * X_2) + (0.033944 * X_3) + (80.38202 * X_4) - (0.082155 * X_1 * X_2) - (1.20335E-003 * X_2 * X_3) + (0.13007 * X_1 * X_4) + (1.44784E-003 * X_2 * X_3) + (2.91262 * X_2 * X_4) - (8.51310E-003 * X_3 * X_4) + (0.62872 * X_2^2) - (38.75495 * X_1^2)$$

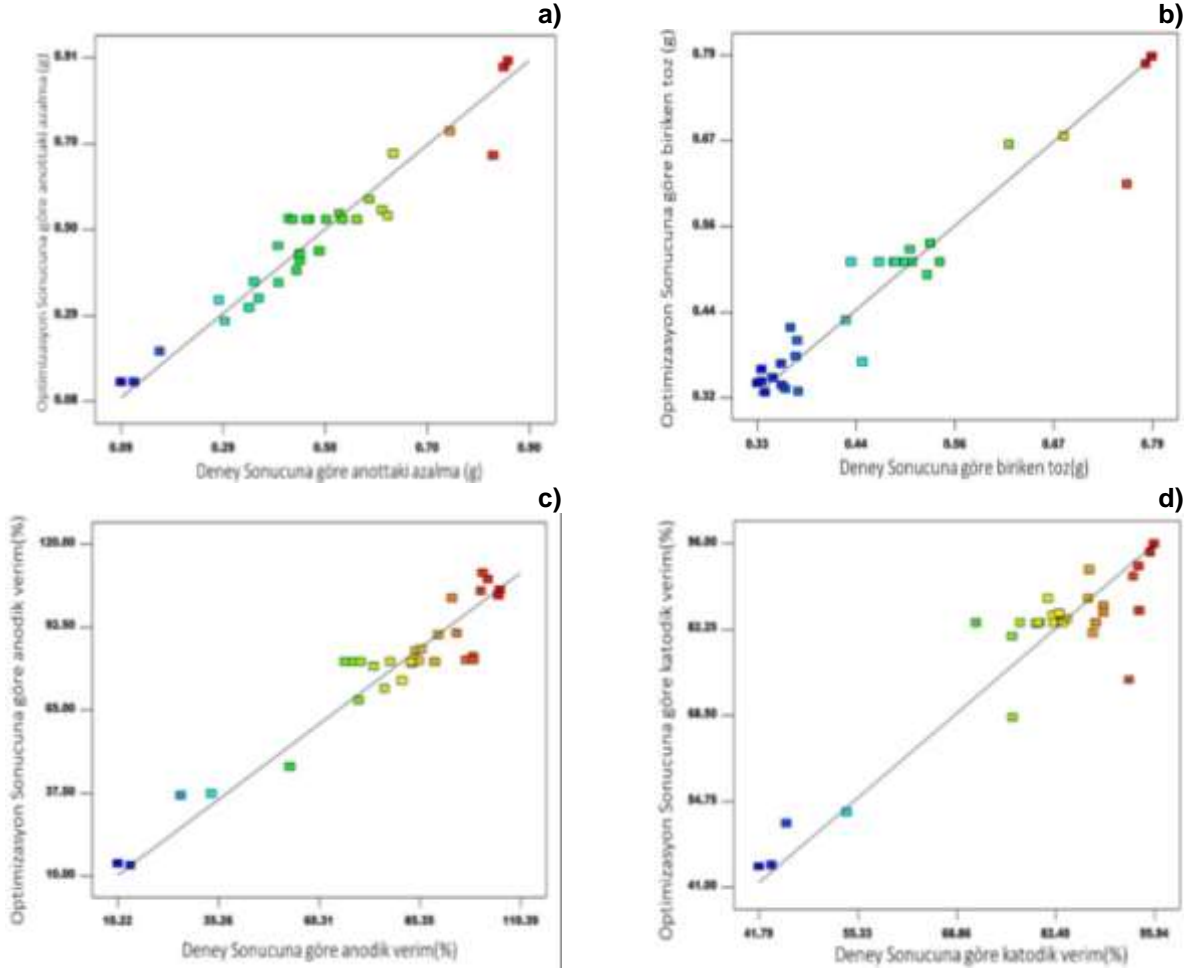


Tablo 6.31. Kobalt esaslı soketin katodik verim optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	5486.51	498.77	10.02	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	44.08	44.08	0.89	0.3591	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	1482.02	1482.02	29.77	< 0.0001	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	0.052	0.052	1.041E-003	0.9746	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	1628.99	1628.99	32.72	< 0.0001	
AB	1	201.94	201.94	4.06	0.0592	
AC	1	2.12	2.12	0.043	0.8389	
AD	1	25.74	25.74	0.52	0.4813	
BC	1	0.64	0.64	0.013	0.9111	
BD	1	1868.47	1868.47	37.53	< 0.0001	
CD	1	9.19	9.19	0.18	0.6725	
D ²	1	223.26	223.26	4.48	0.0484	
Artık	18	896.06	49.78			
Uyumsuzluk	13	806.93	62.07	3.48	0.0882	Anlamsız
Teorik hata	5	89.12	17.82			
Toplam	29	6382.56				
R ²	0.85					
R ² _{adj}	0.77					
Pred R-Squared	0.56					
Doğru kesinlik	11.578					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemini aşağıda verilmektedir

$$Y_{KV} (\%) = +83.43499 + (1.17528 * X_1) - (2.51488 * X_2) + (0.016317 * X_3) + (2.48824 * X_4) - (0.071054 * X_1 * X_2) - (1.81867E-004 * X_1 * X_3) - (0.16913 * X_1 * X_4) - (1.99651E-004 * X_2 * X_3) + (2.88172 * X_2 * X_4) - (5.05256E-003 * X_3 * X_4) - (9.89960 * X_4^2)$$



Şekil 6.23. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre a) Anottaki azalma, b) biriken toz, c) anotik verim, d) katodik verim

Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre lineer saçılım grafikleri Şekil 6.23’de verilmiştir. Bu grafiklerde belirli noktalarda saçılmalar olmasına rağmen genel olarak deney sonuçları ile model sonuçlarının birbirleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Tablo 6.32. Kobalt esaslı soketin Dv10 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	12	6.572E+005	54763.43	4.85	0.0017	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1.355E+005	1.355E+005	12.00	0.0030	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	7929.60	7929.60	0.70	0.4137	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	15085.85	15085.85	1.34	0.2637	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	1.920E+005	1.920E+005	17.00	0.0007	
AB	1	18468.81	18468.81	1.64	0.2181	
AC	1	16179.84	16179.84	1.43	0.2477	
AD	1	79552.20	79552.20	7.04	0.0167	
BD	1	20721.60	20721.60	1.84	0.1933	
CD	1	30817.80	30817.80	2.73	0.1169	
B ^{^2}	1	21041.17	21041.17	1.86	0.1900	
C ^{^2}	1	24787.16	24787.16	2.20	0.1568	
D ^{^2}	1	1.406E+005	1.406E+005	12.45	0.0026	
Artık	17	1.920E+005	11292.19			
Uyumsuzluk	12	1.586E+005	13220.43	1.98	0.2321	Anlamsız
Teorik hata	5	33322.15	6664.43			
Toplam	29	8.491E+005				
R ²	0.77					
R ² _{adj}	0.61					
Pred R-Squared	0.12					
Doğru kesinlik	9.597					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemi aşağıda verilmektedir

$$Y_{D10} (\mu\text{m}) = -723.25946 + (5.46458 * X_1) + (92.32679 * X_2) + (1.27614 * X_3) - (519.04099 * X_4) + (0.67950 * X_1 * X_2) + (0.015900 * X_1 * X_3) - (9.40167 * X_1 * X_4) - (9.59667 * X_2 * X_4) - (0.29258 * X_3 * X_4) - (3.44377 * X_2^2) - (2.33611E-003 * X_3^2) + (395.65455 * X_4^2)$$



Tablo 6.33. Kobalt esaslı soketin D50 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	14	1.846E+006	1.319E+005	3.96	0.0061	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	5.263E+005	5.263E+005	15.79	0.0012	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	30422.22	30422.22	0.91	0.3545	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	1.514E+005	1.514E+005	4.54	0.0500	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	4.453E+005	4.453E+005	13.36	0.0023	
AB	1	54172.56	54172.56	1.63	0.2217	
AC	1	25360.56	25360.56	0.76	0.3968	
AD	1	56525.06	56525.06	1.70	0.2125	
BC	1	1540.56	1540.56	0.046	0.8327	
BD	1	24727.56	24727.56	0.74	0.4026	
CD	1	99698.06	99698.06	2.99	0.1042	
A ²	1	23400.23	23400.23	0.70	0.4152	
B ²	1	81138.41	81138.41	2.43	0.1395	
C ²	1	1.031E+005	1.031E+005	3.09	0.0990	
D ²	1	3.184E+005	3.184E+005	9.55	0.0075	
Artık	15	4.999E+005	33328.76			
Uyumsuzluk	10	2.445E+005	24453.45	0.48	0.8495	Anlamsız
Teorik hata	5	2.554E+005	51079.37			
Toplam	29	2.346E+006				
R ²	0.78					
R ² _{adj}	0.58					
Pred R-Squared	0.30					
Doğru kesinlik	8.436					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemleri aşağıda verilmektedir
$$Y_{D50} (\mu\text{m}) = +204.46430 - (72.44995 * X_1) + (190.07803 * X_2) + (3.45933 * X_3) - (1135.51243 * X_4) + (1.16375 * X_1 * X_2) + (0.019906 * X_1 * X_3) - (7.92500 * X_1 * X_4) - (9.81250E-003 * X_2 * X_3) - (10.48333 * X_2 * X_4) - (0.52625 * X_3 * X_4) + (0.95035 * X_1^2) - (7.07860 * X_2^2) - (4.98662E-003 * X_3^2) + (623.17349 * X_4^2)$$



Tablo 6.34. Kobalt esaslı soketin D90 optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	4.375E+006	3.977E+005	4.14	0.0038	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1.667E+006	1.667E+006	17.34	0.0006	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	280.06	280.06	2.914E-003	0.9575	
C-Karıştırma Hizi (rpm)	1	5.807E+005	5.807E+005	6.04	0.0243	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	3.442E+005	3.442E+005	3.58	0.0747	
AB	1	78961.00	78961.00	0.82	0.3767	
AC	1	2.637E+005	2.637E+005	2.74	0.1150	
AD	1	1.014E+005	1.014E+005	1.06	0.3179	
BD	1	2.830E+005	2.830E+005	2.94	0.1033	
CD	1	1.229E+005	1.229E+005	1.28	0.2731	
C ^{^2}	1	3.640E+005	3.640E+005	3.79	0.0674	
D ^{^2}	1	9.168E+005	9.168E+005	9.54	0.0063	
Artık	18	1.730E+006	96119.88			
Uyumsuzluk	13	1.224E+006	94160.69	0.93	0.5818	Anlamsız
Teorik hata	5	5.061E+005	1.012E+005			
Toplam	29	6.105E+006				
R ²	0.71					
R ² _{adj}	0.54					
Pred R-Squared	0.16					
Doğru kesinlik	9.244					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemleri aşağıda verilmektedir

$$Y_{D90} (\mu\text{m}) = +454.40226 + (3.36736 * X_1) - (12.65556 * X_2) + (3.93722 * X_3) - (1345.35693 * X_4) + (1.40500 * X_1 * X_2) + (0.064188 * X_1 * X_3) - (10.61667 * X_1 * X_4) - (35.46667 * X_2 * X_4) - (0.58417 * X_3 * X_4) - (8.12742E-003 * X_3^2) + (917.16129 * X_4^2)$$



Tablo 6.35. Kobalt esaslı soketin Yüzey Alanı optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	10	50929.72	5092.97	6.12	0.0004	Anlamlı
A-Co ⁺² Derisimi (g/L)	1	19885.23	19885.23	23.90	0.0001	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	1644.21	1644.21	1.98	0.1760	
C-Karistirma Hizi (rpm)	1	1072.99	1072.99	1.29	0.2703	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	8145.98	8145.98	9.79	0.0055	
AB	1	529.07	529.07	0.64	0.4351	
BC	1	1375.19	1375.19	1.65	0.2141	
CD	1	163.24	163.24	0.20	0.6628	
A ²	1	2844.35	2844.35	3.42	0.0801	
C ²	1	12208.85	12208.85	14.67	0.0011	
D ²	1	7972.79	7972.79	9.58	0.0060	
Artık	19	15811.12	832.16			
Uyumsuzluk	14	11272.00	805.14	0.89	0.6094	Anlamsız
Teorik hata	5	4539.13	907.83			
Toplam	29	66740.84				
R ²	0.76					
R ² _{adj}	0.63					
Pred R-Squared	0.43					
Doğru kesinlik	8.981					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemi aşağıda verilmektedir.

$$Y_{Y.A.}(m^2/kg) = -375.96271 + (23.72470 * X_1) + (3.73053 * X_2) - (1.11079 * X_3) + (257.51478 * X_4) - (0.11501 * X_1 * X_2) + (9.27087E-003 * X_2 * X_3) + (0.021294 * X_3 * X_4) - (0.31654 * X_1^2) + (1.63952E-003 * X_3^2) - (94.21543 * X_4^2)$$



Tablo 6.36. Metalik tozun % Co içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	3531.96	321.09	10.01	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	193.39	193.39	6.03	0.0245	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	1575.85	1575.85	49.10	< 0.0001	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	504.14	504.14	15.71	0.0009	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	643.81	643.81	20.06	0.0003	
AB	1	23.21	23.21	0.72	0.4063	
AC	1	24.78	24.78	0.77	0.3912	
AD	1	31.39	31.39	0.98	0.3358	
BC	1	116.80	116.80	3.64	0.0725	
BD	1	195.09	195.09	6.08	0.0240	
CD	1	13.34	13.34	0.42	0.5272	
D ²	1	210.17	210.17	6.55	0.0197	
Artık	18	577.66	32.09			
Uyumsuzluk	13	324.45	24.96	0.49	0.8589	Anlamsız
Teorik hata	5	253.21	50.64			
Toplam	29	4109.62				
R ²	0.85					
R ² _{adj}	0.77					
Pred R-Squared	0.42					
Doğru kesinlik	13.345					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemini aşağıda verilmektedir.

$$Y_{Co} \quad (\%) = +73.02482 + (0.73587 * X_1) + (1.06669 * X_2) - (3.21111E-003 * X_3) - (8.72267 * X_4) - (0.024087 * X_1 * X_2) + (6.22188E-004 * X_1 * X_3) - (0.18675 * X_1 * X_4) - (2.70187E-003 * X_2 * X_3) - (0.93117 * X_2 * X_4) - (6.08750E-003 * X_3 * X_4) + (9.60494 * X_4^2)$$



Tablo 6.37. Metalik tozun % Cu içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	3056.84	277.89	9.32	< 0.0001	Anlamlı
A-Co ⁺² Derisimi (g/L)	1	184.90	184.90	6.20	0.0228	
B-Akim Yogunluğu (A/dm ²)	1	1357.90	1357.90	45.52	< 0.0001	
C-Karistirma Hizi (rpm)	1	373.65	373.65	12.53	0.0023	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	581.29	581.29	19.49	0.0003	
AB	1	26.01	26.01	0.87	0.3628	
AC	1	29.70	29.70	1.00	0.3316	
AD	1	31.30	31.30	1.05	0.3192	
BC	1	103.94	103.94	3.48	0.0783	
BD	1	164.61	164.61	5.52	0.0304	
CD	1	14.82	14.82	0.50	0.4899	
D ²	1	188.72	188.72	6.33	0.0216	
Artık	18	536.92	29.83			
Uyumsuzluk	13	292.12	22.47	0.46	0.8802	Anlamsız
Teorik hata	5	244.80	48.96			
Toplam	29	3593.76				
R ²	0.85					
R ² _{adj}	0.75					
Pred R-Squared	0.41					
Doğru kesinlik	12.997					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemi aşağıda verilmektedir.

$$Y_{Cu(\%)} = +25.42871 - (0.73175 * X_1) - (1.11668 * X_2) + (3.77847E-003 * X_3) + (8.11636 * X_4) + (0.025500 * X_1 * X_2) - (6.81250E-004 * X_1 * X_3) + (0.18650 * X_1 * X_4) + (2.54875E-003 * X_2 * X_3) + (0.85533 * X_2 * X_4) + (6.41667E-003 * X_3 * X_4) - (9.10173 * X_4^2)$$



Tablo 6.38. Metalik tozun % Fe içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	12	5.49	0.46	7.16	0.0002	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	0.84	0.84	13.16	0.0021	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.071	0.071	1.11	0.3067	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	0.33	0.33	5.22	0.0354	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	1.50	1.50	23.52	0.0002	
AB	1	0.30	0.30	4.74	0.0439	
AC	1	0.20	0.20	3.10	0.0962	
AD	1	0.13	0.13	2.09	0.1668	
BC	1	0.034	0.034	0.54	0.4741	
BD	1	1.20	1.20	18.77	0.0005	
CD	1	0.28	0.28	4.40	0.0512	
C ²	1	0.46	0.46	7.24	0.0155	
D ²	1	0.55	0.55	8.57	0.0094	
Artık	17	1.09	0.064			
Uyumsuzluk	12	0.80	0.067	1.18	0.4594	Anlamsız
Teorik hata	5	0.28	0.057			
Toplam	29	6.57				
R ²	0.83					
R ² _{adj}	0.71					
Pred R-Squared	0.41					
Doğru kesinlik	13.946					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemini aşağıda verilmektedir.

$$Y_{Fe} (\%) = +0.15875 + (0.018160 \cdot X_1) + (0.045181 \cdot X_2) - (5.24088E-003 \cdot X_3) + (1.81389 \cdot X_4) - (2.75000E-003 \cdot X_1 \cdot X_2) + (5.56250E-005 \cdot X_1 \cdot X_3) - (0.012167 \cdot X_1 \cdot X_4) - (4.62500E-005 \cdot X_2 \cdot X_3) + (0.073000 \cdot X_2 \cdot X_4) - (8.83333E-004 \cdot X_3 \cdot X_4) + (9.15726E-006 \cdot X_3^2) - (0.70882 \cdot X_4^2)$$



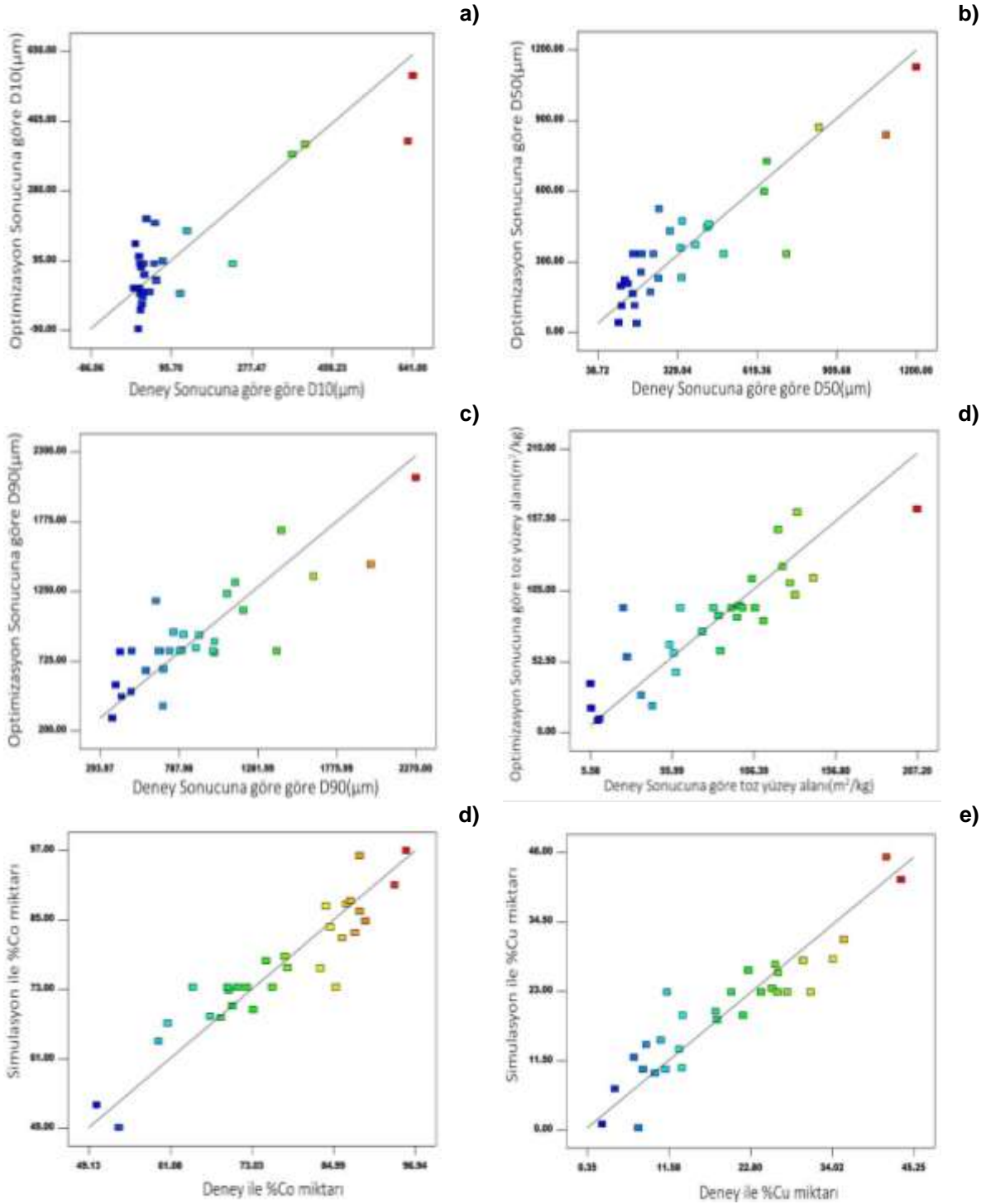
Tablo 6.39. Metalik tozun % Sn içeriğinin optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

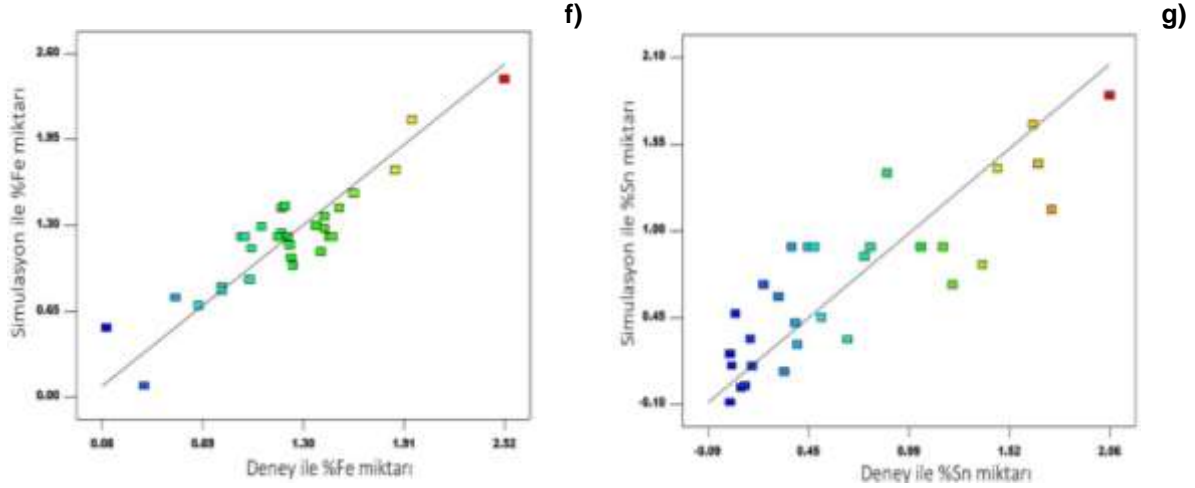
	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	11	7.65	0.70	4.26	0.0033	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	4.356E-003	4.356E-003	0.027	0.8721	
B-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1	1.02	1.02	6.26	0.0222	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	0.85	0.85	5.20	0.0350	
D- NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	1	1.18	1.18	7.23	0.0150	
AB	1	0.20	0.20	1.20	0.2881	
AC	1	0.064	0.064	0.39	0.5400	
AD	1	0.092	0.092	0.56	0.4639	
BD	1	1.27	1.27	7.78	0.0121	
A ²	1	1.03	1.03	6.28	0.0221	
C ²	1	1.57	1.57	9.62	0.0062	
D ²	1	0.70	0.70	4.27	0.0534	
Artık	18	2.94	0.16			
Uyumsuzluk	13	2.37	0.18	1.58	0.3208	Anlamsız
Teorik hata	5	0.57	0.11			
Toplam	29	10.59				
R ²	0.72					
R ² _{adj}	0.55					
Pred R-Squared	0.22					
Doğru kesinlik	7.607					

Yukarıdaki tabloda verilen Anova tablosuna ait model denklemleri aşağıda verilmektedir.

$$Y_{Sn}(\%) = -9.87309 + (0.51559 \cdot X_1) + (0.042208 \cdot X_2) - (0.011336 \cdot X_3) + (1.82186 \cdot X_4) - (2.21250E-003 \cdot X_1 \cdot X_2) + (3.15625E-005 \cdot X_1 \cdot X_3) - (0.010083 \cdot X_1 \cdot X_4) + (0.075167 \cdot X_2 \cdot X_4) - (6.01023E-003 \cdot X_1^2) + (1.85994E-005 \cdot X_3^2) - (0.88182 \cdot X_4^2)$$

Şekil 6.34. Simülasyon sonuçları ile deney sonuçlarına arasındaki ilişki (Metalik tozun % Sn içeriği).





Şekil 6.24. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre gösterimi a) D10, b)D50, c)D90, d)Toz Yüzey Alanı, e) Üretilen tozun Co kompozisyonu, e) Cu Kompozisyonu, f) Fe kompozisyonu, g) Sn kompozisyonu

Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre lineer saçılım grafikleri Şekil 6.24'de verilmiştir. Genel olarak deney sonuçlarının model sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

6.3.4 Co^{+2} içeren su esaslı elektrolitlerdeki çözünme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametreleri

Co^{+2} içeren soketlerde su esaslı elektrolitlerdeki soket çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken toz miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektro çözündürme-biriktirme parametreleri Tablo 6.40'da verilmiştir. Simülasyon grafikleri değişkenlerin amaç fonksiyonlarını nasıl etkilediğini gösterse de bütün değişkenlerin bir arada dikkate alınarak amaç fonksiyonlarını maksimum yaptığı değişkenlerin optimum değerlerinin bulunması açısından yetersiz olabilir. Design Expert yazılımı ile amaç fonksiyonları (soket çözünme miktarı, katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ve anodik verim) maksimum yapan optimum değişken değerleri Tablo 6.40'da görüldüğü gibidir. Projenin amacı birim zamanda enerji kullanma veriminin maksimum, aynı zamanda hurda soketten çözünme dolayısıyla elmas kazanımının maksimum ve hurdadan maksimum miktarda toz metal geri kazanımı olduğundan bu aşama ile projenin nihai amacına ulaşılmaktadır. Bu tabloda önerilen parametreler ile amaca %99 (Desirability) oranında ulaşılabileceği öngörülmektedir. Başka bir ifadeyle maksimum anodik verim (enerjinin verimli kullanımı) ile maksimum oranda hurda soketin çözünmesi yani elmas geri kazanımı ve maksimum miktarda metalik toz üretimi için bu tablodaki proses parametreleri kullanılabilir. Daha yüksek akım yoğunluklarında daha fazla metal tozu üretimi ve daha fazla soket çözünmesi yani elmas geri kazanımı olabilir

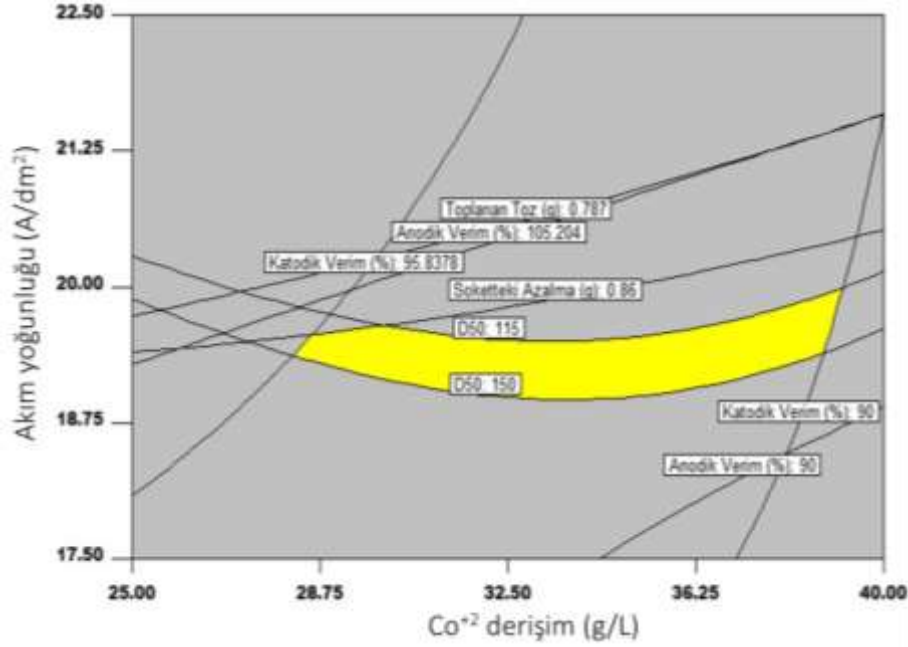


ancak bu durumda anodik verim yani enerjinin verimli kullanımı düşer. Burada en kritik noktalardan birisi bu verilerin prototip elektro kazanım cihazına aktarıldığı zaman ne gibi bir sapmaların meydana geleceği veya proses parametrelerinin ne kadar sapacağıdır. Ancak bu kritik noktadaki korkularımız bu tablo ile yerini olumlu bir görüşe bırakmıştır. Nitekim sitemde $[Co^{+2}]$ (g/L)Akım Yoğunluğu (A/dm^2), NH_4Cl (g/L) basit bir şekilde kontrol edilebilir. Buradaki en kritik nokta Karıştırma Hızının etkisidir. Zira hücresel kaplama banyolarında karıştırma bir manyetik balık ile yapılmaktaydı. Prototipte ise karıştırmaya gerek yoktu, zira özgül değeri anlatırken bu hususun teknik detayları olumlu bir etki yapacağı konusunda detaylandırmıştır. Bu model sonuçlarına göre de karıştırma hızının yüksek olması (478 rpm) Desirability değerini artırmakta, öte yandan 100 rpm de dahi iyi sonuçlar elde edilmektedir. Dolayısı ile manyetik balığın yapacağı etkiden çok daha olumlu bir katkı sağlayacak ve sitemdeki toz kazanım hızı mevcut kaplama hücrelerine oranla katlanarak artacaktır.

Tablo 6.40. Co^{+2} içeren soketlerde su esaslı elektrolitlerdeki çözünme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

	$[Co^{+2}]$ (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	Karıştırma Hızı, (rpm)	NH_4Cl (g/L)	Biriken Toz (g)	Soket Çözünme (g)	Anodik Verim, (%)	Desirability
1	30.00	20.00	478.58	2.00	0.78	0.89	108.09	0.99
2	30.00	20.00	100.06	2.00	0.77	0.88	104.38	0.99
3	32.69	20.00	500.00	2.00	0.77	0.87	104.43	0.98
4	30.00	20.00	205.34	1.83	0.76	0.87	106.73	0.97
5	40.21	20.00	100.00	2.00	0.72	0.82	94.57	0.91

Ayrıca soketin çözünme miktarını (dolayısıyla elmas geri kazanımını) ve katot elektrot üzerinde biriken toz miktarını maksimum yapan akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişim değerlerinin neler olduğunu gösteren bir grafik program yardımı ile çizilmiş ve Şekil 6.35'de sunulmuştur. Bu grafik çizilirken deney tasarımındaki orta nokta (0) değerleri karıştırma hızı ve NH_4Cl derişimi için sabit alınmıştır. Bu grafikteki sarı bölge olacak şekilde akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişim seçilir ise katodik ve anodik verimin %90'nın üzerinde olacağı anlaşılmaktadır. Ayrıca metalik tozun $Dv50$ tane boyutunun $115 \leq Dv50 \leq 150 \mu m$ aralığında olacağı görülmektedir.



Şekil 6.35. Simülasyon optimizasyon ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.

Bu grafiğe göre grafik içinde verilen tüm parametrelerin yukarıda bahsedildiği gibi sınırlandırılması durumunda Co^{+2} derişimi ve Akım yoğunluğu değerlerinin sarı alan içinde kalacak şekilde seçilmesi ile D50 boyutu 115-150 mikron arasında kalacaktır. Aynı zamanda katodik verim %90-95.837 arası olacak, anodik verim %90-105.204 arası olacak, soketteki azalma 0.86 g, toplanan toz 0.787 olacak, D50 115-150 arasında olacak bir ürün hedefi için, çalışılması gereken alan sarı renk ile boyanmıştır.

6.3.5 Co esaslı soketlerin su esaslı elektrolitlerdeki optimum elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi

Önceki bölümlerde sunulan matematiksel modeller kullanılarak prosesin optimum durumda çalışmasını sağlayacak optimum bağımsız proses parametrelerinin belirlenmesi bu bölümde sunulmuştur. Bu amaç için yine Design Expert programı kullanılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tablo 6.41'de Design Expert programı kullanılarak kobalt esaslı soketin birim zamanda (1 saat) su esaslı elektrolitlerdeki çözünme miktarını ve prosesin anodik verimini maksimum yapan, katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarını ve katodik verimi maksimum yapan, ayrıca elde edilen metalik tozun Dv50 partikül boyutunun 150 μm olmasının sağlayan proses parametrelerinin değerleri sunulmuştur. Bunlara ilaveten katot elektro üzerinde oluşan metalik tozun % Co içeriğinin maksimum olması kistası da yüklenmiştir. Program bu tablodaki gibi 30 öneride sunmaktadır. Bu tabloda bunlardan sadece 4 tanesi sunulmuştur. Bunlardan ilk üçü programın sunduğu amaca uygun en iyi ilk 3 öneridir. Bu tablodaki son iki



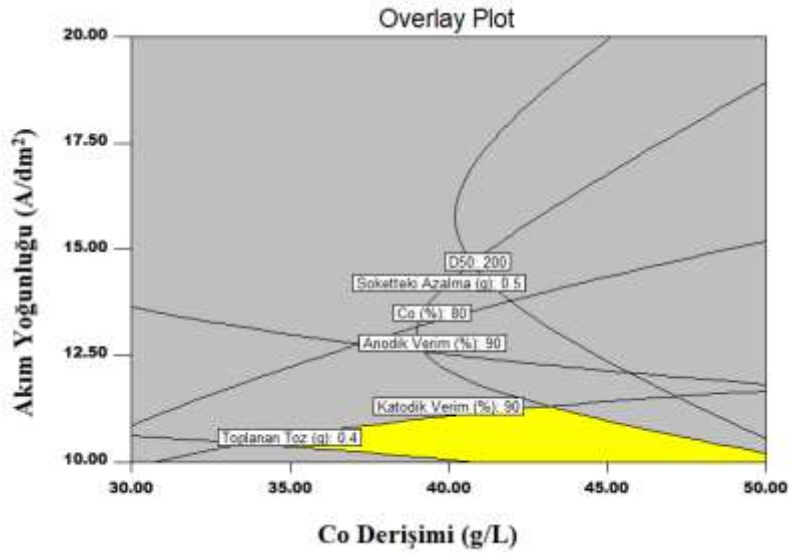
(29 ve 30) öneri ise programın sunduğu son iki öneridir. Bu tablodaki ilk öneri açıklanacak olur ise elektro çözündürme-biriktirme prosesi bağımsız değişkenlerinden akım yoğunluğu 10 A/dm², elektrolit kobalt derişimi 50g/L, elektrolit karıştırma hızı 163,16 rpm ve NH₄Cl Derişimi 1,16 (g/L) olarak seçilir ise birim zamanda (1 saat) soket çözünme miktarı (aynı zamanda elmas geri kazanımı) ve prosesin anodik verim maksimum, katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarı ve katodik verim maksimum olacak ve bunların sırasıyla değerleri 0,506 g, %106,861g ve 0,412g, %94,599 olacaktır. Ayrıca proses bu şartlarda gerçekleştirilir ise metalik tozu Dv50 tane boyutu 149,999 µm olacaktır. Çünkü Design expert programına bu kıstasta eklenmiştir. Metalik tozun Dv50 tane boyutunun 149,999 µm seçilmesinin nedeni bazı soket yapımında kullanılan metalik tozların Dv50 tane boyutunun 149,999 µm civarında olmasından dolayıdır. Ayrıca bu tablodan hedeflenen amaca % 0,664 oranında yaklaşıldığı (desirability=istenirlik: 0,664) anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak istenen tane boyutunu elde etmek için proses parametrelerinin ne seçilmesinin gerektiği önceki bölümlerde sunulan matematiksel modeller ve Design Expert programı kullanılarak kolaylıkla tespit edilebileceği ortaya konmuştur. Ayrıca bu bağımsız proses değişkenlerinin (akım yoğunluğu, vb.) program tarafından önerilen bu değerlerinde diğer bağımlı değişkenlerin (soket çözüme miktarı, vb.) değerleri de tahmin edilebilecektir. Böylece proses amaca göre kolaylıkla kontrol edilebilecektir. Tablo 6.41'de ayrıca Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve Sıcaklık değerleri "in target" yani maksimum ve minimum olan aralık seçildi. Anotta azalma, biriken toz, anodik verim ve katodik verim maksimum seçildi. Dv50 değeri ise ≤150 µm aralığı seçilmiştir. Çünkü burada kıstas tek bir değer değil bir aralık olmaktadır. Ayrıca bu amaca yüksek akım yoğunluk ile ulaşılabileceği ortaya çıktığından daha fazla soket çözünme ve toz elde etme olanağının oluştuğunu göstermektedir. Elde edilecek tozların analizleri de tabloya eklenmiştir.

Tablo 6.41. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını, anodik ve katodik verimi, toz metal % Co içeriğini maksimum, ve Dv50 ≤ 150 µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

	[Co ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Karıştırma Hızı, (rpm)	NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	Soket çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (µm)	%Co	%Cu	%Fe	%Sn	Desirability
1	50	10	163	1,16	0,506	0,41	106,8	94,59	149,9	88	8,7	1,03	0,31	0,664
2	50	10	161	1,15	0,505	0,41	106,6	94,60	149,9	88	8,7	1,03	0,31	0,664
3	50	10	165	1,18	0,508	0,41	107,2	94,57	149,9	88	8,9	1,03	0,30	0,664
29	31	10,74	477	0,95	0,497	0,39	101,1	88,79	149,9	75	20	1,53	0,74	0,525
30	30	11,95	496	1,82	0,513	0,44	100,1	88,01	149,9	70	25	1,54	0,80	0,524

Ayrıca simülasyon optimizasyon sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği Şekil 2.9.1 de verilmektedir. Bu grafik elektro çözündürme-biriktirme prosesini en çok etkileyen iki bağımsız değişken olan akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişimi değişkenlerine bağlı olarak çizilmiştir. Diğer bağımsız değişkenlerin değerleri de Tablo 6.41 de 1. öneride verilen optimum değerler sabit olarak alınmıştır. Başka bir ifadeyle bu grafik oluşturulurken elektrolit karıştırma hızı 163 rpm ve NH_4Cl derişim 1,16 g/L olarak sabit alınmış, akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişimi değişken olarak seçilmiştir. Ayrıca bu grafik çizilirken şu kısıtlamalarda; partikül D_{v50} boyutu $\leq 200\mu\text{m}$, metalik tozun % Co içeriği ≥ 80 , katodik verim $\geq \%90$, anodik verim $\geq \%90$, soket çözünme miktarı (g) $\geq 0,5$ ve katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarı (g) $\geq 0,4$ olarak programa yüklenmiştir. Bu kısıtlamalara göre aşağıdaki grafik elde edilmiştir. Bu grafiğe göre elektro çözündürme-biriktirme prosesinde akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişim grafikteki sarı bölgenin içerisinde kalacak şekilde seçilir ise yukarıda bahsedilen şartları sağlayacak şekilde kobalt esaslı soketin çözüneceğini (dolayısıyla elmasın geri kazanılacağını) ve katot elektrot üzerinde biriken metalik tozunda yine yukarıda bahsedilen şartları sağlayacağını göstermektedir. Sonuç olarak böylece iyonik sıvı içerikli elektrolit kullanılarak kobalt esaslı soketin elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin proje amacına göre optimizasyonu tamamlanmıştır.



Şekil 6.36. Simülasyon optimizasyon ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.

Ayrıca farklı durumlar içinde çeşitli optimizasyon sonuçları elde edilmiş ve bunların sonuçları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

Aşağıdaki Tablo 6.42’de ise Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve Sıcaklık değerleri “in target” yani maksimum ve minimum olan aralık seçildi. Anotta azalma, biriken toz, anodik verim ve katodik verim maksimum seçildi. D_{v50} değeri ise sadece $150\mu\text{m}$ (D_{v50}

=150 µm) toz boyutu elde edilecek şekilde bir kısıtlama ise seçilmiştir. Elde edilen tozların analizleri tabloya eklenmiştir. Metalik tozun kimyasal içeriği de dikkate alınarak belirlenen optimum proses parametreleri de sunulmuştur. Burada programa ayrıca metalik tozun kobalt içeriğinin maksimum diğer metallerin tozda bulunma oranlarının minimum olma kistası yüklenmiştir.

Tablo 6.42. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH₄Cl Derişimi “in target” yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu sadece 150 µm olacak)

	[Co ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Karıştırma Hızı, (rpm)	NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (µm)	%Co	%Cu	%Fe	%Sn	Desirability
1	32,5	12,83	187,2	1,52	0,5	0,47	98,3	88,5	150	77	19,6	1,437	0,584	0,636
2	36,4	10,61	296,	1,58	0,5	0,4	108	89,7	150	80	16,7	1,149	0,501	0,628
3	47,0	18,57	100	1,28	0,57	0,56	73,2	74,9	150	74	22,2	1,242	1,199	0,58

Tablo 2.9.3’ de ise üretilen tozların kimyasal kompozisyonundan bağımsız olarak, Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH₄Cl Derişimi parametrelerinin, Soket Çözünme (g), Biriken Toz (g), Anodik Verim (%), Katodik Verim (%) değerlerinin maksimum ve Dv50 ≤ 150 µm değerlerini elde edebilecek istenebilirlik incelenmiştir. Ayrıca bu amaca üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız olması kistası yüklenmiştir. Burada Tablo 2.9.2. den farklı olarak istenebilirlik 0,993 değerine kadar yükselmiştir. Çünkü burada Dv50 = 150 (µm) kistası değil Dv50 ≤ 150 (µm) kistası kullanılmıştır.

Tablo 6.43. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH₄Cl Derişimi (g/L) “in target” yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu Dv50 ≤ 150 (µm) ve üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız parametreler)

	[Co ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Karıştırma Hızı, (rpm)	NH ₄ Cl Derişimi (g/L)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (µm)	Desirability
1	30	20	123,35	2	0,882	0,778	104,65	95,82	149,99	0,993
2	30,25	20	120,12	2	0,881	0,777	104,35	95,72	145,46	0,991
3	30,06	19,97	100,41	2	0,883	0,776	104,17	95,87	115,00	0,991
29	30,18	11,35	259,06	1,3	0,524	0,426	105,79	88,92	149,99	0,573
30	46,68	10	134,12	0,83	0,446	0,399	95,982	92,80	149,99	0,501

Tablo 6.43’ de üretilen tozların kimyasal kompozisyonundan bağımsız olarak, Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve NH₄Cl Derişimi parametrelerinin , Soket Çözünme (g) Biriken Toz (g) Anodik Verim, (%), Katodik Verim (%), d50 (µm), değerlerine göre istenebilirlik incelenmiş ancak toz boyutu sadece 150 µm olacak şekilde ve üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız olarak hesaplama yapılmıştır. Ancak burada düşük [Co⁺²] (g/L)



değişimlerinde istenebilirlik 0,979 değerine kadar yükselmesine karşın istenirlik 0.657 ye gerilemiş sokette çözünme ve biriken toz miktarı sırası ile 0,519 ve 0,471 g değerlerine gerilemiştir. Kısaca daha az toz üretilmiştir.

Tablo 6.44. Akım yoğunluğu, Kobalt derişimi, Karıştırma ve Sıcaklık değerleri "in target" yani maksimum ve minimum olan, istenirlik tablosu (toz boyutu $Dv50 = 150$ (μm) ve üretilen tozların kompozisyonundan bağımsız parametreler).

	[Co ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Karıştırma Hızı, (rpm)	NH ₄ Cl Derişimi	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (μm)	Desirability
1	32,65	19,96	448,33	2	0,867	0,769	103,911	93,018	150,001	0,979
2	44,61	13,22	136,58	1,36	0,519	0,471	88,746	87,184	150,001	0,657

Tablo 6.42-44 genel olarak değerlendirilecek olursa, hedef parametreler olan Soket Çözünme (g), Biriken Toz (g), Anodik Verim, (%) Katodik Verim (%), d50 (μm) değerlerinin hepsi veya bir kaçı modelden talep edilmekte, modelde bu kıstaslara göre bir istenirlik (Desirability) değeri belirlemektedir. Bu değere göre istenilen kompozisyon veya toz boyutu gibi değerleri sağlayacak olan optimum değerler verilmektedir. Bu durumu ise deneme ve yanılma süreçlerinde yapılacak olan binlerce deneyin yerine sadece birkaç opsiyon sunmaktadır. Dolayısı ile model bu verileri kullanacak her kişiye yüksek seviyede hassas parametreler sağlamaktadır.

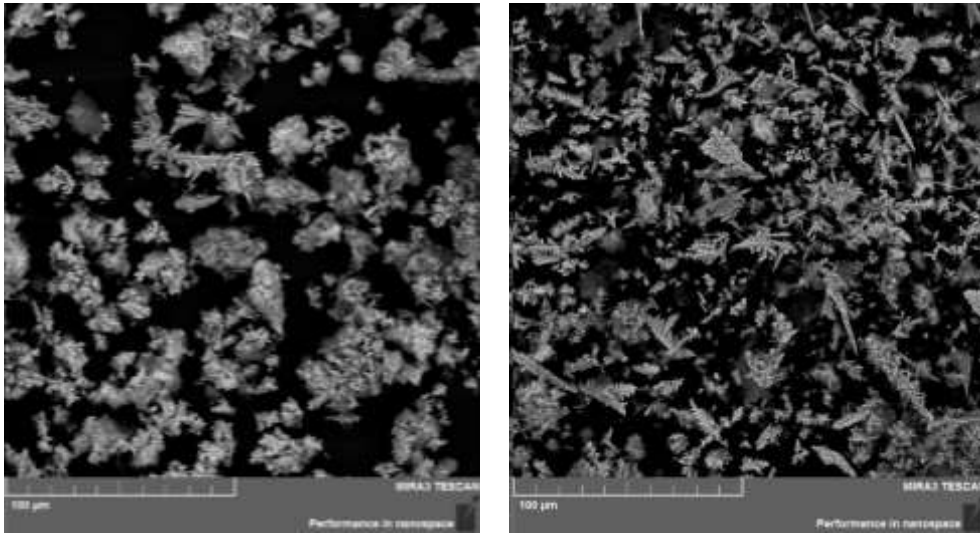
6.3.6. Üretilen Tozların Karakterizasyonu

Tablo 6.40'da verilen optimum noktalardan 1. Sırada yer alan deney koşullarında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyleri hücrede 1 saat ve prototipte 3 saat sürdürülmüştür. Deney sonuçları Tablo 6.45'de verilmiştir. Prototip çalışmalarında deneylerde kullanılan kobalt soketler kullanılarak yapılmıştır. Hurda soketler seçilirken kobalt kompozisyonu %15'ten yüksek olan soketler seçilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere deney soketleri ile yapılan deneylerde ANOVA analizi anlamlı olan soket çözünme miktarı ve anodik verim değerlerinin modelin tahmini sonuçlarına yakın sonuçlara ulaşılmıştır. Hurda soketler ile yapılan deneyde ise soket çözünme miktarı benzer sonuçlar göstermekteyken, katodik verim ve sokette biriken toz değerleri ise prototip çalışmalarında ve hurda soketlerle hücre içinde yapılan deneylerin sonuçlarında farklılıklar görülmektedir. Özellikle hurda soketin çözünme davranışının deney soketinden farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi deney soketlerinin hurda soketlerden farklı kompozisyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Prototip çalışmalarında karıştırma mekanizmasının olmaması da sonuçları etkilemektedir.

Tablo 6.45. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri

	Akım Y. (A/dm ²)	Cu ⁺² (g/L)	NH ₄ Cl (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)
Model	20	30	2	478,58	0,78	0,89	108,09	76,59
Prototip 3 saat	20	30	2	0	28,81	31,63	69,96	61,33
Deney soket hücre 1 saat	20	30	2	480	0,77	0,703	88,65	80,93
Hurda soket hücre 1 saat	20	30	2	480	0,703	0,411	88,65	50,68

Tablo

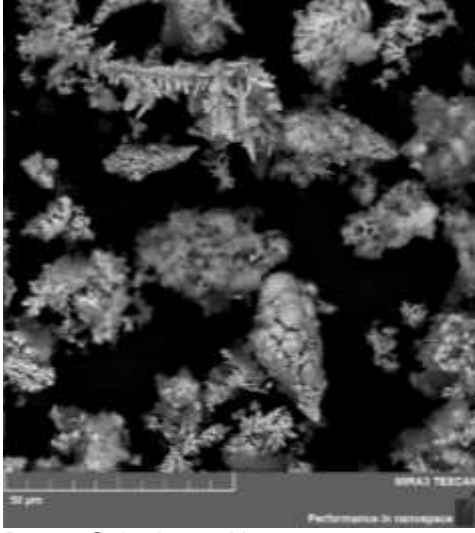


6.46.

Optimum koşullarda üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri

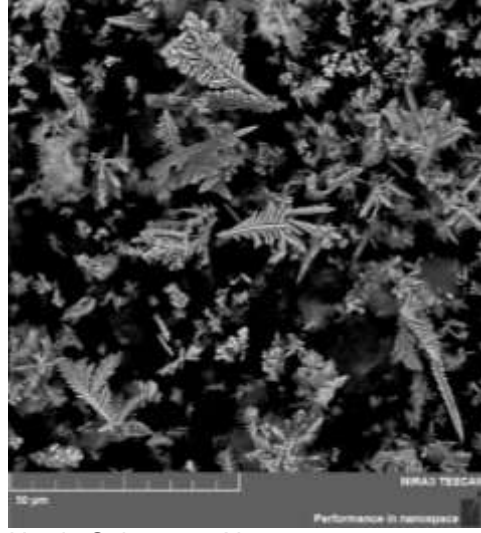
	%Co	%Cu	%Fe	%Sn
Prototip 3 saat	87,37	7,19	4,64	
Deney soket hücre 1 saat	55,16	38,19	1,43	3,61
Hurda soket hücre 1 saat	36,39	60,27	1,35	

Deney Soketi 1000X



Deney Soketi 2000X

Hurda Soket 1000X

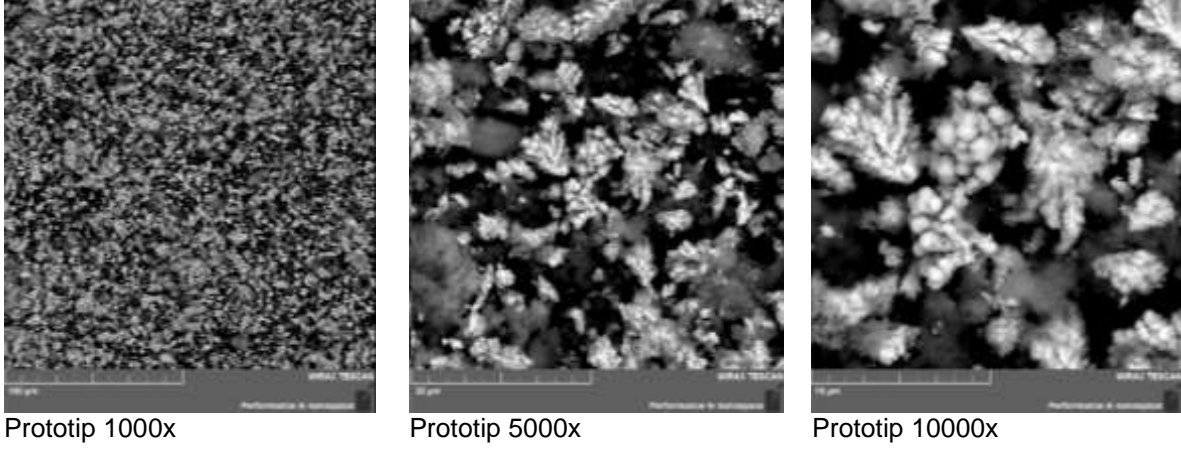


Hurda Soket 2000X

Şekil 6.37. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.

Şekil 6.37’de deney soketi ve hurda soket ile yapılan deneylerden sonra üretilen tozların SEM fotoğrafları görülmektedir. Genel olarak iki soketle üretilen tozun morfolojisinin benzer

olduğu görülmektedir. Fakat hurda sokette dentritik formda tozların daha fazla olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Tablo 6.46 incelendiğinde hurda soketin bakır kompozisyonunun daha fazla olduğu görülmektedir. Bu dentritik tozların daha fazla olması bakır kompozisyonunun yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

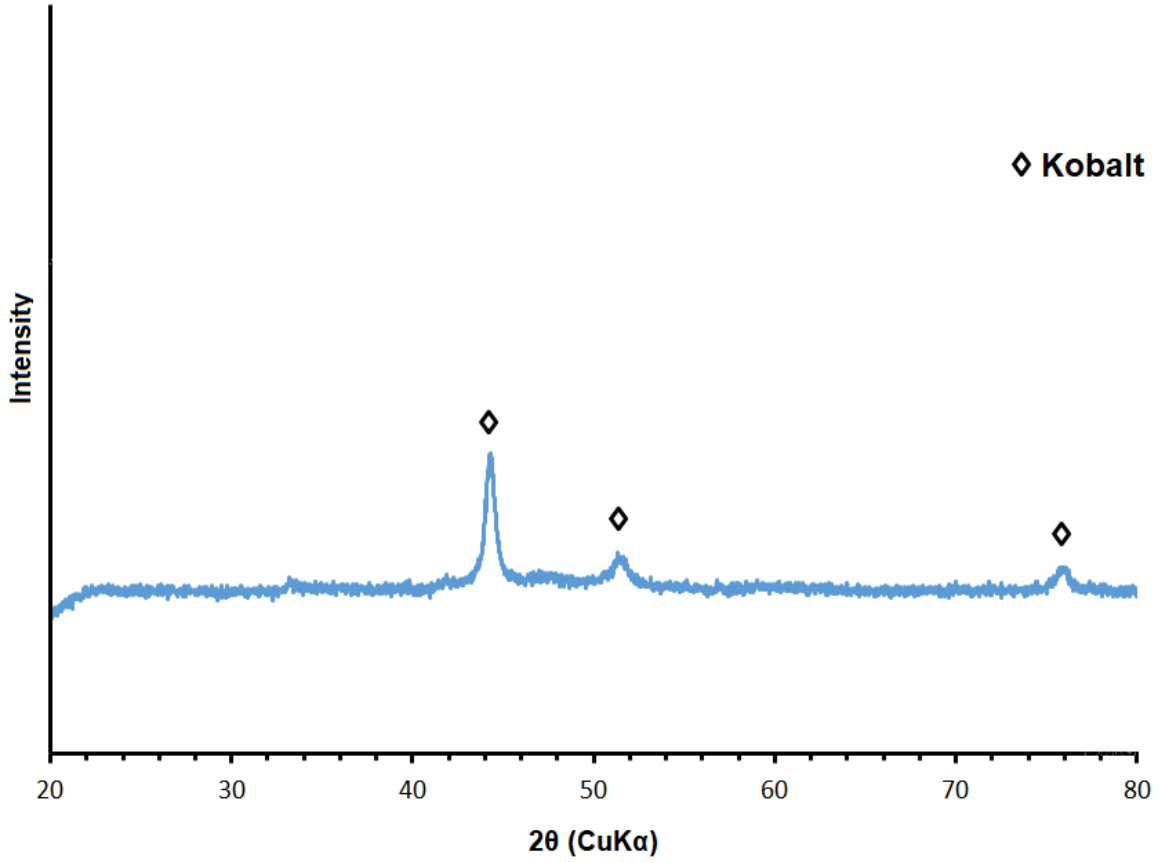


Şekil 6.38. Prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafları

Şekil 6.38’de ise prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğraflardan anlaşılacağı üzere deney hücresinde üretilen tozdan daha küçük tane boyutuna sahip tozlar üretilmiştir. Prototip çalışmalarında deney hücresinde kullanılan elektrolit kullanılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu ve anot katot arası mesafe hücre ile prototip deneyinde aynı şekilde tutulmuştur. Prototip çalışmalarında hücrede yapılan deneylerden tek farklılık karıştırma hızıdır. Prototipte elektrolitin karıştırılması için anot ve katot yüzeyindeki elektroliti yenilemek için peristatik pompa kullanılmıştır. Anot ve katot yüzeyindeki reaksiyonların kinetiği değiştiği için tane morfolojisinde ve tane boyut analizi Şekil 6.38 ve Tablo 6.47’de verilmiştir.

Tablo 6.47. Prototipten üretilen tozun tane boyut analizi

	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
Kobalt (Prototip)	3,87	15,0	71,6	681,5



Şekil 6.39. Üretilen tozun XRD analizi

Prototipten üretilen tozun XRD analizi Şekil 6.39’de verilmiştir. XRD analizinden anlaşılacağı üzere üretilen tozda oksitli bileşen bulunmamaktadır. Bu nedenle kobalt tozlarına indirgeme işlemine gerek olmadığı anlaşılmıştır.

7. İYONİK ÇÖZELTİLERDE KOBALT ÇALIŞMALARI

7.1 İyonik Çözeltilerde Kobalt Esaslı Soketler İçin Polarizasyon Çalışmaları

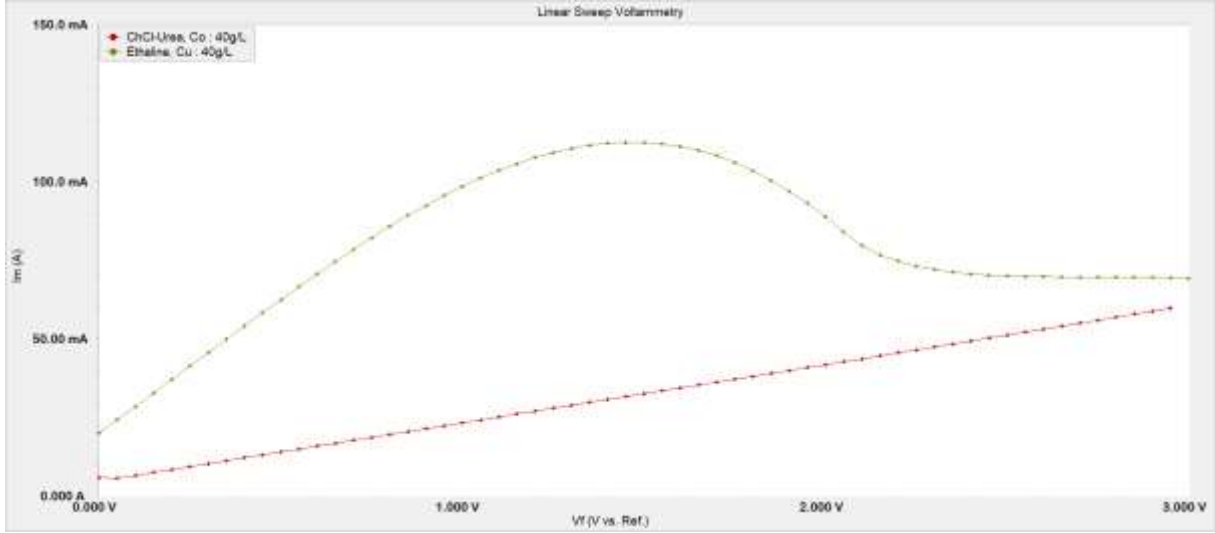
Kobalt esaslı soketlerle ilgili çalışmalar yapılırken bakır esaslı soketlere benzer olarak yine saf ethaline ve ChCl-urea ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara yönelik veriler Tablo 7.1’de verilmiştir. Ethaline ve ChCl-urea ile yapılan çalışmalarda elektrolit derişimi 20g/L Co^{+2} olarak seçildiğinde soket çözünmesine rağmen katot yüzeyinde kaplama oluşmuştur ve toz metal biriktirememiştir. Elektrolit Co^{+2} derişimi 40g/L’ye çıkartıldığında ise soketin çözünme miktarı artmıştır, ethaline ve ChCl-urea için sırasıyla 0,460 g ve 0,284 g olarak tartılmıştır. Bunun yanı sıra 1 saatlik deney sonunda elektrolit Co^{+2} derişiminin artmasıyla toplanan toz miktarında da artış olmuştur. Deneylerde 15 A/dm² uygulamak için gerekli olan voltaj değerlerine bakıldığında 20 V’un üstünde olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında başlatılan bu deneylerin uygulanan yüksek voltaj nedeniyle deney sonunda elektrolit sıcaklıkları

yükselmektedir. Bu nedenle deney sonunda voltaj değerlerinin düştüğü görülmektedir. ChCl-üre elektroliti ile yine 80 °C'de deney yapılmıştır deney başlangıç voltajı 10 V'a kadar düşmüştür. Fakat bu deneyde de elektrolit köpürme problemi ile karşılaşmıştır. Elektrolite eklenen tuz miktarının artmasıyla elektrolit iletkenliği artmıştır ve elektro çözündürme ve biriktirme prosesine katkı sağlamıştır. Fakat kobalt esaslı soketler ile yapılan çalışmalarda karşılaşılan prosesin yüksek voltaj gereksinimi ve katotta düşük miktarlarda toz üretimi, projede hedeflenen toz üretim prosesi için uygun bir proses olarak görülmemektedir.

Tablo 7.1. Kobalt esaslı soketlere yönelik ethaline ve ChCl-urea çalışmaları (Deney Süresi 1 saat)

Elektrolit	Elektrolit [Co ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Başlangıç Voltajı (V)	Bitiş Voltajı (V)	Çözünen Soket (g)	Biriken Toz Toz (g)	Katodik Verim (%)	Anodik Verim (%)
Ethaline	20	15	24,7	11,3	0,360	0	0	55,8
Ethaline	20	30	29,2	10,0	0,594	0	0	50,2
Ethaline	40	15	20,3	11,1	0,460	0,007	1,1	71,3
Ethaline	20 CoCl+ 20 CuCl	15	21,9	11,2	0,396	0,045	7,0	61,4
ChCl-Urea	20	15	29,2	10,9	0,194	0	0	43,3
ChCl-Urea	20	30	23,0	18,0	0,279	0	0	23,6
ChCl-Üre (70 °C)	40	15	10,1	7,1	0,284	0,097	15,0	44,0

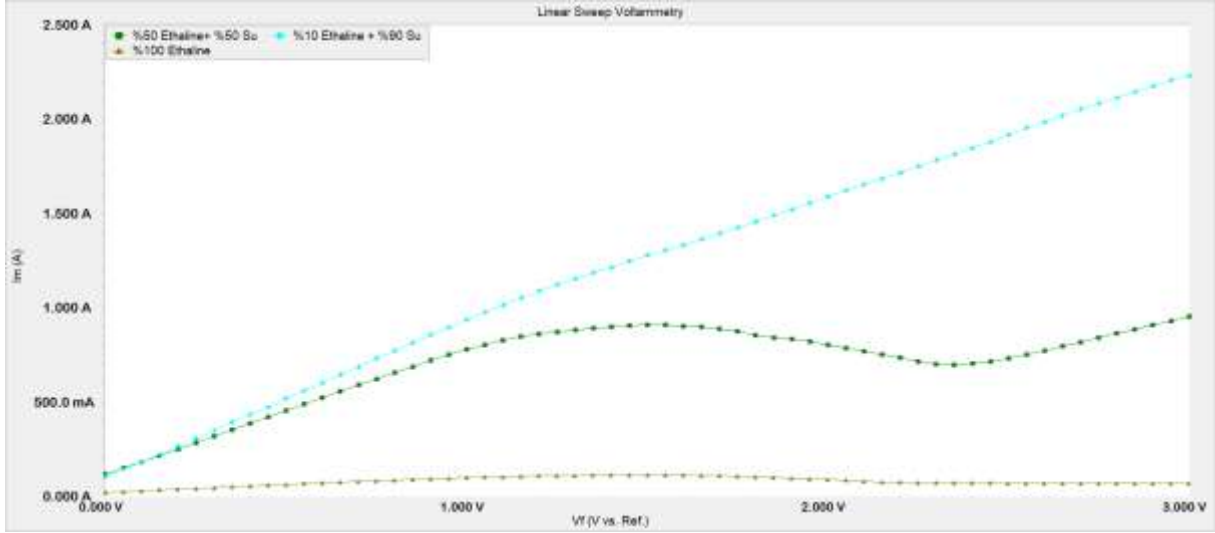
Şekil 7.1'de 40 g/L Co⁺² derişimine sahip % 100 ethaline ve ChCl-üre iyonik sıvılarının polarizasyon eğrileri görülmektedir. Bu grafik ChCl-üre iyonik sıvısının iletkenliğinin ethaline göre çok düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürmesi için ethaline iyonik sıvısının uygun olduğu belirlenmiştir. Bu şartlardaki limit akım yoğunluğunun 2,8 A/dm² (110 mA) olduğu yine doğrusal voltametri eğrisinden görülmektedir.



Şekil 7.1. Kobalt esaslı soketlerde ethaline ve ChCl-Urea iyonik sıvısının anodik polarizasyon eğrileri (Co^{+2} : 40g/L, Scan Rate :50mV/s)

Bakır esaslı soketlerin polarizasyon çalışmalarında iyonik sıvıların viskozitesinin yüksek olduğu, bu nedenle deneylerde gerekli olan akımı elde etmek için çok yüksek gerilime ihtiyaç olduğu ancak bu yüksek gerilimlerde toz metalin üretilebileceği açıklanmıştı. Bu nedenle elektrolitlere su eklenerek çalışmalar yapılmıştı. ChCl-urea ve ethaline elektrolitlerine su eklendiğinde elektrolit viskozitesi düşmüş ve deneyler daha düşük voltajlarda başlamış ve devam etmişti. İyonik sıvıya su eklendiğinde deneyler sırasında elektrolitte ısınma veya köpürme gibi olumsuzluklarla karşılaşılmamıştı. Bu nedenle %100 ethaline, %50 ethaline+%50 su ve %10 ethaline+%90 su içeren elektrolitler ile polarizasyon çalışmaları yapılmış ve sonuçları Şekil 7.2'de grafiksel olarak verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi aratan su oranıyla elektrolitin iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Bu nedenle saf ethaline yerine su-ethaline içeren elektrolit kullanılmasının uygun olacağı anlaşılmıştır.

Ayrıca ChCl-urea ile yapılan çalışmalarda yine filtre kağıdında artıklar kalmakta üretilen toz su ve ethanol ile ultrasonik banyoda temizlenmesine rağmen kirlilikler giderilememişti. Ethaline ile yapılan çalışmalarda da benzer sorunlar yaşansa da ChCl-urea elektrolitine göre tozlar daha iyi temizlenmektedir. Tablo 7.2'de ethaline ve ChCl-urea ile yapılan deneyler verilmiştir. Anodun çözünme ve katotta toplanan tozların miktarı incelendiğinde değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Katodik, anodik verimde ve voltaj değerlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle ethaline iyonik sıvısı ile çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 7.2. Kobalt esaslı soketlerde ethaline iyonik sıvısına su eklenerek çekilen anodik polarizasyon eğrileri (Co^{+2} : 40g/L, Scan Rate :50mV/s)

Bakır esaslı soketlerde ethaline iyonik elektrolitinin viskozitesinden kaynaklı yüksek voltajlarda deneylerin yapıldığına dair deney verileri paylaşılmıştı. Kobalt esaslı soketlerde de ethaline ile yapılan çalışmalarda toz oluşumu ve soket çözündürme deneylerinde yüksek voltajlara gereksinim duyulduğu için ethaline iyonik sıvısına su eklenerek çalışmalara devam edilmiştir. Şekil 7.2'de ethaline iyonik sıvısına saf su eklenerek polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda görüldüğü üzere saf ethaline elektrolitine 1000mV potansiyel uygulandığında devreden 98mA akım geçmekte olduğu görülmektedir. 1000mV potansiyeli %50 su eklenen elektrolite uygulandığında ise devreden 778mA geçerken %90 su içeren elektrolite uygulandığında ise 935mA akım devreden geçmektedir. Bu ise düşük voltajlarda deneyler yapıldığında daha düşük enerji sarfiyatı anlamına gelmektedir. Polarizasyon çalışmaları doğrultusunda Ethaline ve ChCl-urea iyonik sıvısına su eklenerek yapılan çalışmalar Tablo 7.2'de verilmiştir. Bu çalışmalarda iyonik çözeltiliye eklenen su miktarı arttıkça anodik, katodik verim artmakta olduğu Tablo 7.2'de görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında bakır esaslı soket çalışmalarda iyonik sıvıya su eklenerek yapılan çalışmalara benzer şekilde kobalt esaslı soketlere de yine ethaline su karışımı ile çalışmalara devam edilecektir.

Tablo 7.2. Kobalt esaslı soketlere yönelik su eklenerek yapılan ethaline ve ChCl-urea çalışmaları (Deney Süresi 1 saat, Co^{+2} derişimi : 40g/L, Akım yoğunluğu : 15A/dm²)

Elektrolit	Su Miktarı (%)	Başlangıç Voltajı (V)	Bitiş Voltajı (V)	Sokette Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Katodik Verim (%)	Anodik Verim (%)
Ethaline	15	20,3	11,1	0,460	0,007	1,1	71,3
Ethaline	50	4,7	4,5	0,675	0,781	121,008	104,6
Üre	50	4,2	4,6	0,634	0,743	115,121	98,2
Ethaline	90	3,2	2,5	0,698	0,660	102,260	108,1



Üre	90	3,2	3,0	0,683	0,688	106,599	105,8
-----	----	-----	-----	-------	-------	---------	-------

7.2 Co MATRİSLİ SOKETLER İLE İYONİK SIVI İÇERİKLİ ELEKTROLİTLER KULLANILARAK ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME ÖN ÇALIŞMALARI

Deneylerde Turanoğlu Diamond Tools firmasının üretilen en çok sattığı kobalt esaslı soketler kullanılmıştır. Reçetesi üretici firmaya ait bu soketlerin XRF ile yapılan analiz sonucu ağırlıkça % 38,43 Co, % 40,03 Cu, %14,28 Fe, % 5,64 Sn, %1,08 Al ve % 0,35 Si içerdiği belirlenmiştir. Elektrolit olarak ise %10 Ethaline %90 Su ile hazırlanmış elektrolit kullanılmıştır.

7.2.1 Kobalt Esaslı Soketlerde Elektrolit Kobalt Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektrolit kobalt derişiminin katodik toz metal üretimine ve anodik soket çözünme proseslerine etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Deneylerde elektrolit kobalt derişimi 0-40 g/L arasında değiştirilirken diğer koşullar Akım yoğunluğu: 15 A/dm², Sıcaklık: 25 °C ve Karıştırma Hızı: 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 7.3'de sunulmuştur. Bu tablodaki verilerin grafiksel sonuçları da Şekil 7.3'de grafiksel olarak verilmiştir.

Bu tablo ve şekildeki veriler incelendiğinde anodik verimin elektrolit kobalt derişiminden pek etkilenmediği anlaşılmaktadır. Katodik verimin ise düşük kobalt derişimlerinde yüksek olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 7.4 ve 7.5'de görüldüğü üzere düşük kobalt derişimlerinde kobalt toz metal formunda elde edilememekte, elektrolitteki kobalt iyonları çamur formunda hidroksitler olarak çökelmektedir. Katodik verim hesabı da deney sonrası elde edilen toplam katı üzerinden yapıldığından yani bu hidroksit çamurun toplam kütlesi üzerinden katodik verim hesabı yapıldığından düşük kobalt derişimlerinde katodik verim yüksek çıkmaktadır. Eğer elde edilen metalik kobalt tozu üzerinden katodik verim hesaplanırsa idi bu düşük kobalt derişimlerinde katodik verim sıfır çıkacaktı ki gerçek doğru sonuç budur.

Tablo 7.3. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

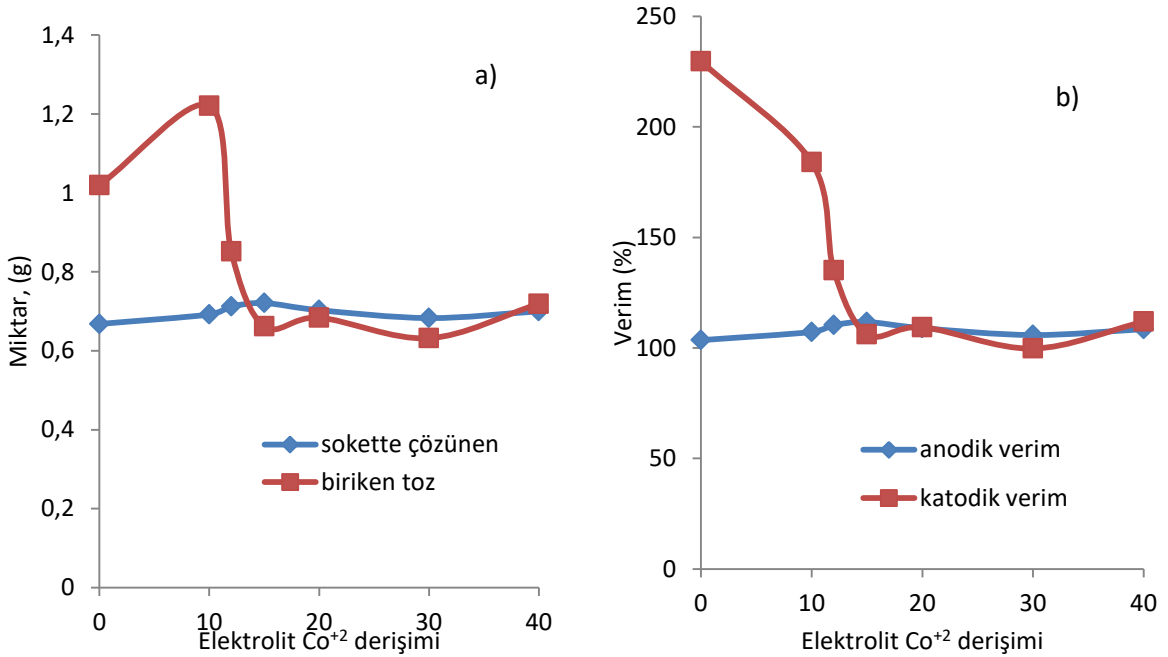
Elektrolit [Co ⁺²] (g/L)	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit Δ[Co ⁺²] (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
0	0,668	1,020	103,52	229,67	-578	422	885	1640	8.705
10	0,692	1,221	107,23	183,99	-1962				
12	0,712	0,852	110,34	135,071	-3621				
15	0,721	0,662	111,73	106,198	+2813				

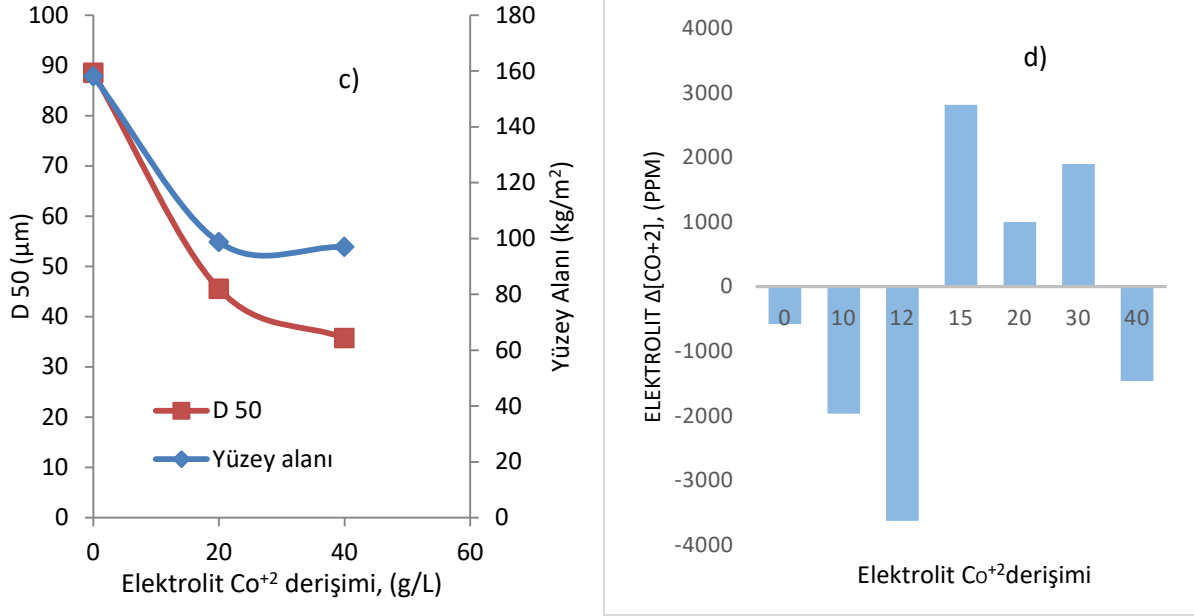
20	0,703	0,684	108,94	109,38	+1000	9,33	45,5	234	282.4
30	0,683	0,632	105,84	99,718	+1900				
40	0,700	0,719	108,47	111,88	-1459	29,8	35,7	983	96.98

Sonuç olarak metalik formda kobalt tozu üretebilmek için elektrolit kobalt derişiminin 12 g/L'nin üzerinde olması gerektiği ortaya çıkmıştır. Eğer bu derişimin altında elektro çözüldürme-biriktirme işlemleri yapılır ise kobalt esaslı soketin çözüneceği ve doğal olarak elmasın geri kazanılabileceği, ancak metalik kobalt tozunun katot elektrot üzerinde birikmeyeceği, kobaltın hidroksit olarak çamur formunda çökeleceği belirlenmiştir.

Elektrolit kobalt derişiminin katot elektrot üzerinde biriken toz metalin boyutuna etkisi Şekil 7.3-c'deki grafikte ve Şekil 7.6'daki SEM fotoğraflarında görölmektedir. 0 g/L kobalt derişimli elektrolit kullanılarak elde edilen ürünün (çamurun) kurulduktan sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 7.6'da görölmektedir. Bunlar incelendiğinde, hidroksit çamurun kuruma sonrası iri masif aglomere bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Bu nedenle bu örneğin tane boyutu analizi yapıldığında (Şekil 7.3-c) bu iri topaklaşmış yapının büyük tane boyutuna sahip olduğu görölmektedir. 20 g/L ve 40 g/L kobalt derişimli elektrolitler ile yapılan deneylerin sonucunda katot elektrot üzerinde biriken metalik tozların boyutlarının (sırasıyla D_v 45,5 μm ve 35,7 μm) birbirine yakın (Şekil 7.3-c) ve morfolojilerinin (Şekil 7.6'daki SEM fotoğrafları) de benzer olduğu tespit edilmiştir.

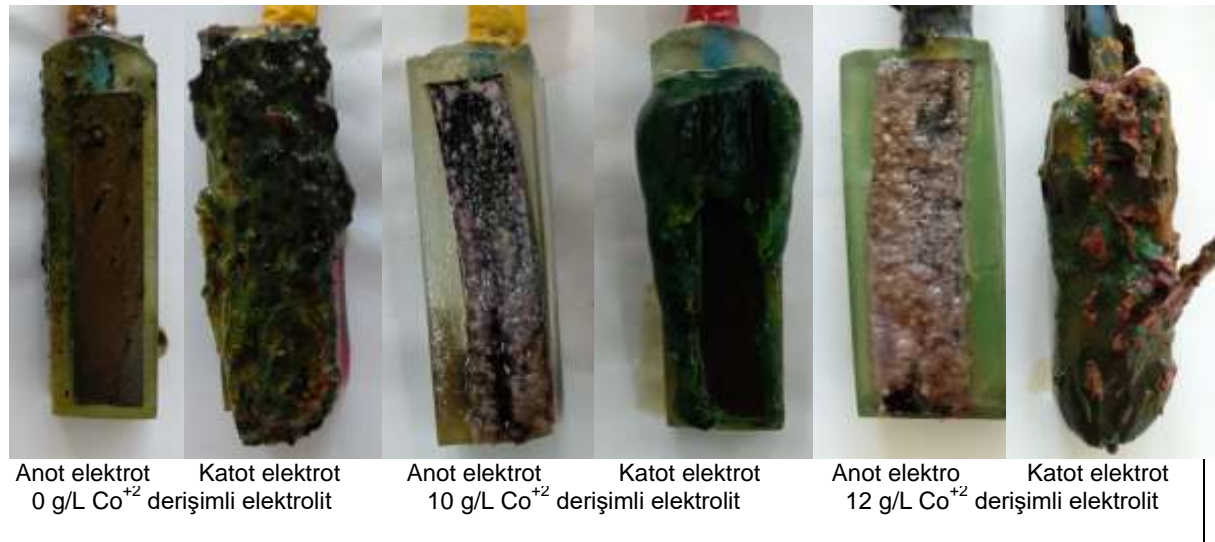
Sonuç olarak yüksek kobalt derişiminde üretilen metalik tozların boyutlarının ticari kullanımlar için uygun olduğu ve morfolojilerinin de benzer olduğu söylenebilir.

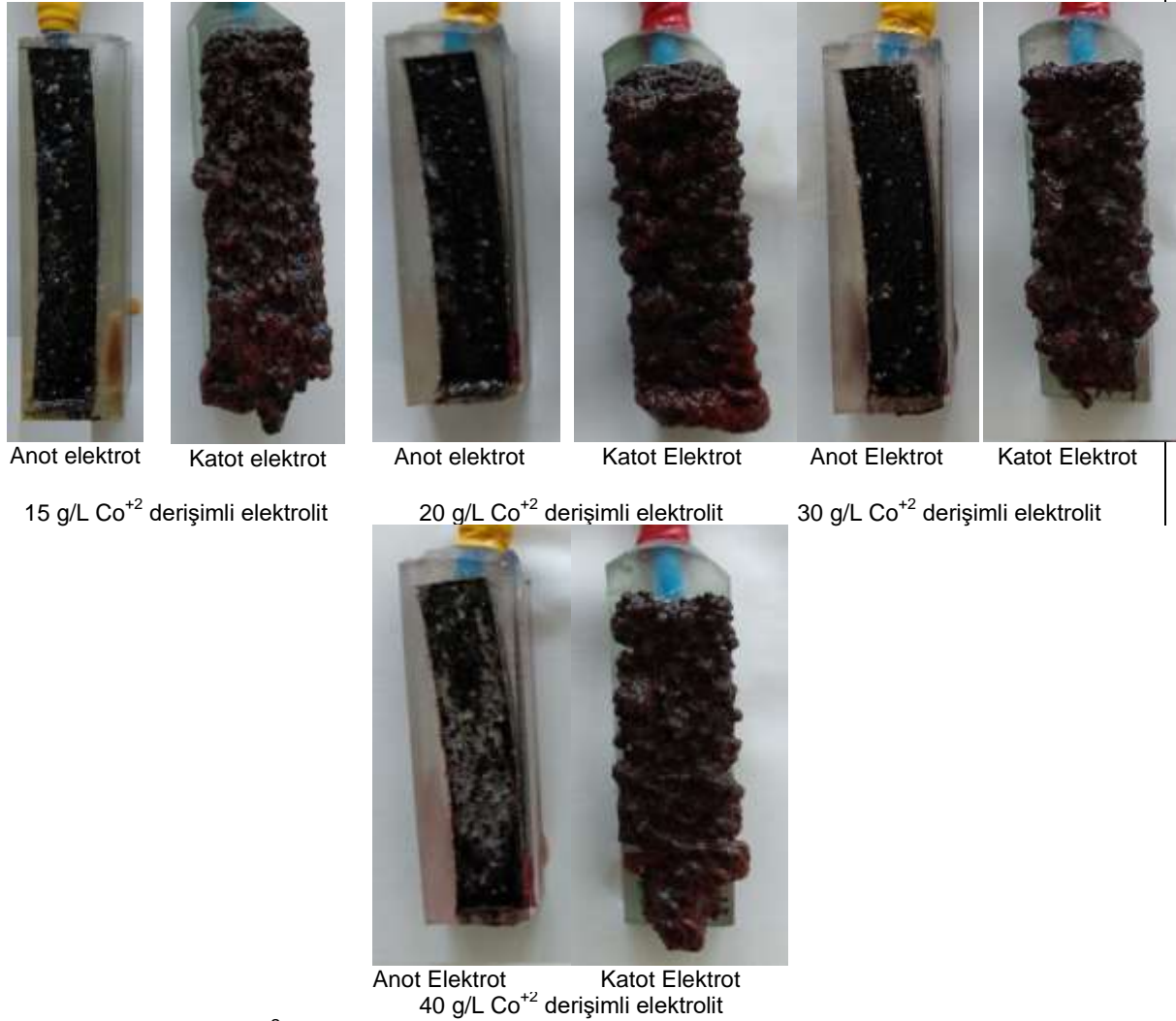




Şekil 7.3. Elektrolit kobalt derişiminin elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Elektrolitin deney öncesi ve sonrası kobalt derişimleri XRF ile belirlenerek bu değerler arasındaki fark Şekil 7.3-d'de grafiksel olarak sunulmuştur. Bu çalışma ile katotta biriken metalik tozun elektrolite eklenen kobaltdan mı yoksa çözünen soketteki kobaltdan mı oluştuğu tespit edilmeye çalışılmıştır.





Şekil 7.4. Farklı $[Co^{+2}]$ elektrolitleri ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.

Eğer fark negatif olur ise katotta biriken metalik kobalt tozunun bir kısmının elektrolite eklenen kobaltdan oluştuğu, tersi durumda ise soketten çözünen kobaltdan olduğu düşünülmektedir. Bu değer biraz pozitif çıkması prosesin sağlıklı yürümesini sağlayacaktır. Bu nedenle 0 g/L kobalt derişimini uygun olduğu bu grafiğe bakılarak düşünülebilir, ancak önceki bölümlerde belirtildiği gibi bu derişimde metalik toz oluşmadığı ve hidroksit çamur oluştuğundan 20 g/L kobalt derişiminin uygun olacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Şekil 7.5'de deney sonrası anot ve katot elektrotlarının fotoğrafları görülmektedir. 0, 10 ve 12 g/L kobalt derişimli elektrolitler ile yapılan deneyler sonucunda katot elektro üzerinde metal hidroksitlerin oluşturduğu çamurlar görülmektedir. Başka bir ifadeyle düşük kobalt derişimli elektrolitler ile elektro çözüldürme-biriktirme prosesi ile metalik toz üretimi mümkün olmamaktadır. Yüksek derişimli elektrolitler ile yapılan deneylerde katot elektrot üzerinde metalik tozların oluştuğu ve makro boyutta birbirlerine benzediği anlaşılmaktadır. 10 ve 40



g/L Co^{+2} derişimli anot soket elektrotların üzerinde tuz veya hidroksit türü yapıların oluştuğu görülmektedir. Bunlar pasif tabaka oluşumuna neden olarak soketin çözünmesini ve elmasın geri kazanımını engelleyebilir. Bu nedenle aşırı yüksek Co^{+2} derişimi de olumsuz bir sonuca neden olabilir.

0 g/L Co^{+2} , 10 g/L Co^{+2} ve 12 g/L Co^{+2} derişiminde anodik verim ve katodik verimin yüksek ve katot elektrot üzerinde biriken toz miktarının büyük olması Şekil 7.5.'de ve Şekil 7.6.'da görüldüğü gibi elektrolitik bir metal tozunun oluşmamasından kaynaklı olmuştur. Elektrolitik bir toz metal üretilmediğinden dolayı aslında verim hesabı yapılması uygun değildir. Ancak biz bu hesapları yapıp anlamsız olduğunu fotoğraflar ile destekleyip grafiğe koyduk. Şekil 7.5'deki fotoğraflar incelendiğinde düşük Co^{+2} derişimli (≤ 12 g/L Co^{+2}) elektrolit kullanmanın metalik toz üretiminin mümkün olamayacağını, elektrolitin çamura dönüştüğünü, soketin çözünmesi sonucu oluşan metal iyonlarının hidroksit vb. bileşiklere dönüşerek çamur formunda çöktüğünü göstermektedir. Eğer amaç sadece soketteki elmasın geri kazanımı olur ve elektrolitik toz metal üretimi amaçlanmaz ise düşük Co^{+2} derişimli elektrolitte kullanılabilir. Çünkü soket bu şartlarda da oldukça iyi çözünmekte ve doğal olarak çözünen soketteki elmaslar hücrenin tabanında toplanmaktadır. Elektro çözündürme sonrası uygun bir elek kullanılarak çamurlu elektrolit bu elekten geçirilirse elmaslar geri kazanılmış olur.



Deney sonrası elektrolit



Deney sonrası elektrotlar



Filtre kağıdında elektrolit

0 g/L Co^{+2} derişimli elektrolit ile yapılan deney sonrası durum



Deney sonrası elektrotlar



Filtre kağıdında kalan çamur

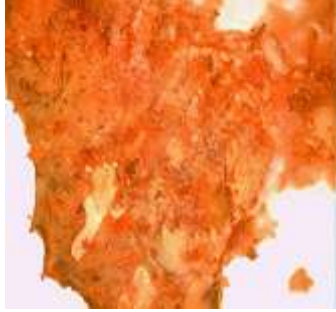


Çamurun kurumuş hali

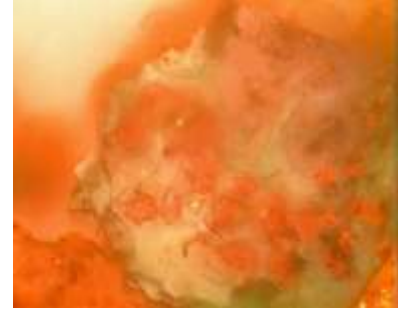
10 g/L Co^{+2} derişimli elektrolit ile yapılan deney sonrası durum



Deney sonrası elektrotlar



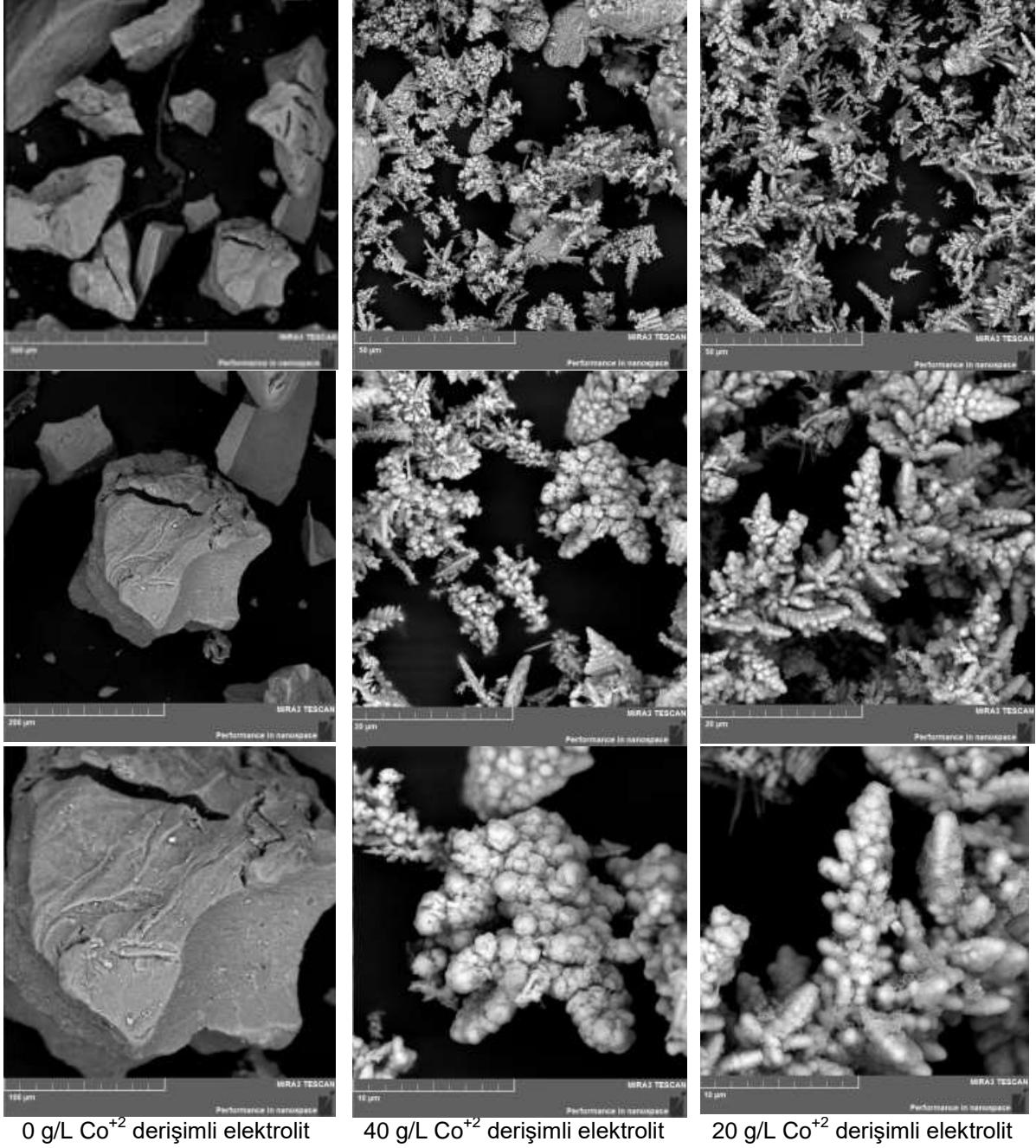
Kurumuş çamurun optik mikroskop fotoğrafları



12 g/L Co^{+2} derişimli elektrolit ile yapılan deney sonrası durum

Şekil 7.5. Deney sonrası oluşan kirliliklerin (çamurların) makro fotoğrafları.

Şekil 7.5.'de 0 g/L Co^{+2} derişiminde oluşan çamurun kuruduktan sonraki SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar 0 g/L Co^{+2} derişiminde elektrolit kullanıldığında elektrolitik metal tozlarının oluşmadığını göstermektedir. Yüksek Co^{+2} derişiminde (20 ve 40 g/L) elektrolit kullanıldığında elektrolitik metal tozlarının oluştuğu aşağıdaki SEM fotoğraflarında görülmektedir. Bu iki farklı elektrolit derişimi kullanılarak elde edilen metalik tozların morfolojilerinin ve boyutlarının benzer olduğu da bu fotoğraflardan anlaşılmaktadır.



Şekil 7.6. Deney sonrası oluşan tozların SEM fotoğrafları.

Tablo 7.4'de elektrolit Co^{+2} derişiminin elektrolitik metal tozunun kimyasal kompozisyonuna etkisi görülmektedir. 0 ve 10 g/L Co^{+2} derişiminde oluşan çamurun da kuruduktan sonra çok miktarda kobalt içerdiği bu tablodan anlaşılmaktadır. Yüksek derişimli Co^{+2} (15 – 40 g/L) elektrolit kullanılarak üretilen elektrolitik metalik tozların büyük oranda kobalt biraz bakır ve az miktarda demir ve kalay içerdiği tespit edilmiştir. Kobalt esaslı soket % 40 civarında kobalt ve bakır içerdiğinden bu sonuçlar normaldir. Her ne kadar hazırlanan elektrolitler bakır içermese de soketin deney sırasında çözünmesinden dolayı elektrolitte bakır iyon derişimi

artmakta ve bakır iyonlarının indirgenme potansiyelinin diğer iyonlardan yüksek olmasından dolayı toz metal bu nedenle bu yüksek oranlarda bakır içermektedir. Ancak metallerin geri kazanımı açısından bu durum problem teşkil etmemektedir. Çünkü zaten soket imalatında bu tozlar ve elmas karıştırılarak soketler imal edilmektedir. Sonuç olarak bu tablodaki verilerden elde edilen metal tozunun elektrolit derişiminden pek fazla etkilenmediği yargısına ulaşılabilir.

Tablo 7.4. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.

Co ⁺² Derişimi, (g/L)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn
0	37,77	29,68	18,77	13,02
10	52,08	27,85	9,70	9,73
12	77,12	17,46	4,65	0,22
15	73,86	19,93	3,34	2,60
20	75,78	17,37	3,05	3,30
30	63,71	29,83	2,12	3,87
40	70,90	19,96	1,49	6,56

Sonuç olarak yukarı ki bölümlerde açıklanan nedenlerden dolayı ön çalışmalara 20 g/L Co⁺² derişimine sahip elektrolitler ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bu derişimde iki adet deney daha yapılarak deney tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir. Bu deneylerin sonuçları da Tablo 7.5'de sunulmuştur. Bu tablo incelendiğinde deney tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu ve elektrolitik metal tozlarının bileşiminin oldukça benzer olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 7.5. Deney tekrarlanabilirliği.

Elektrolit [Co ⁺²] (g/L)	Anotta çözünme, (g)	Katotta biriken toz, (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim, (%)	Metal tozunun ağırlıkça % kompozisyonu			
					Co	Cu	Fe	Sn
20	0,744	0,788	115,29	126,43	73,79	17,68	3,72	4,02
20	0,764	0,789	118,39	125,70	75,73	16,29	3,24	4,09
20	0,703	0,684	108,94	109,10	75,78	17,37	3,05	3,30

7.2.2 Kobalt Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Önceki çalışmalar sonucunda elektrolit kobalt derişiminin 20 g/L olmasına karar verilmişti. Bu derişimde akım yoğunluğunun elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisinin araştırılması için akım yoğunluğunun 3 ile 40 A/dm² arasında değiştirilen deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 7.6 ve Şekil 7.7'de sunulmuştur. Bu deneylerde elektrolit sıcaklığı 25 °C ve karıştırma hızı 200 dev./dk. olarak sabit tutulmuştur.

Şekil 7.7-b'de görüldüğü gibi faraday kanuna göre çözünen soketin (anot elektrot) miktarı ve katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun miktarı 20 A/dm² akım yoğunluğuna kadar lineer olarak artmaktadır. Bu değerden sonra H₂(g) oluşumu gibi elektron tüketen reaksiyonlar

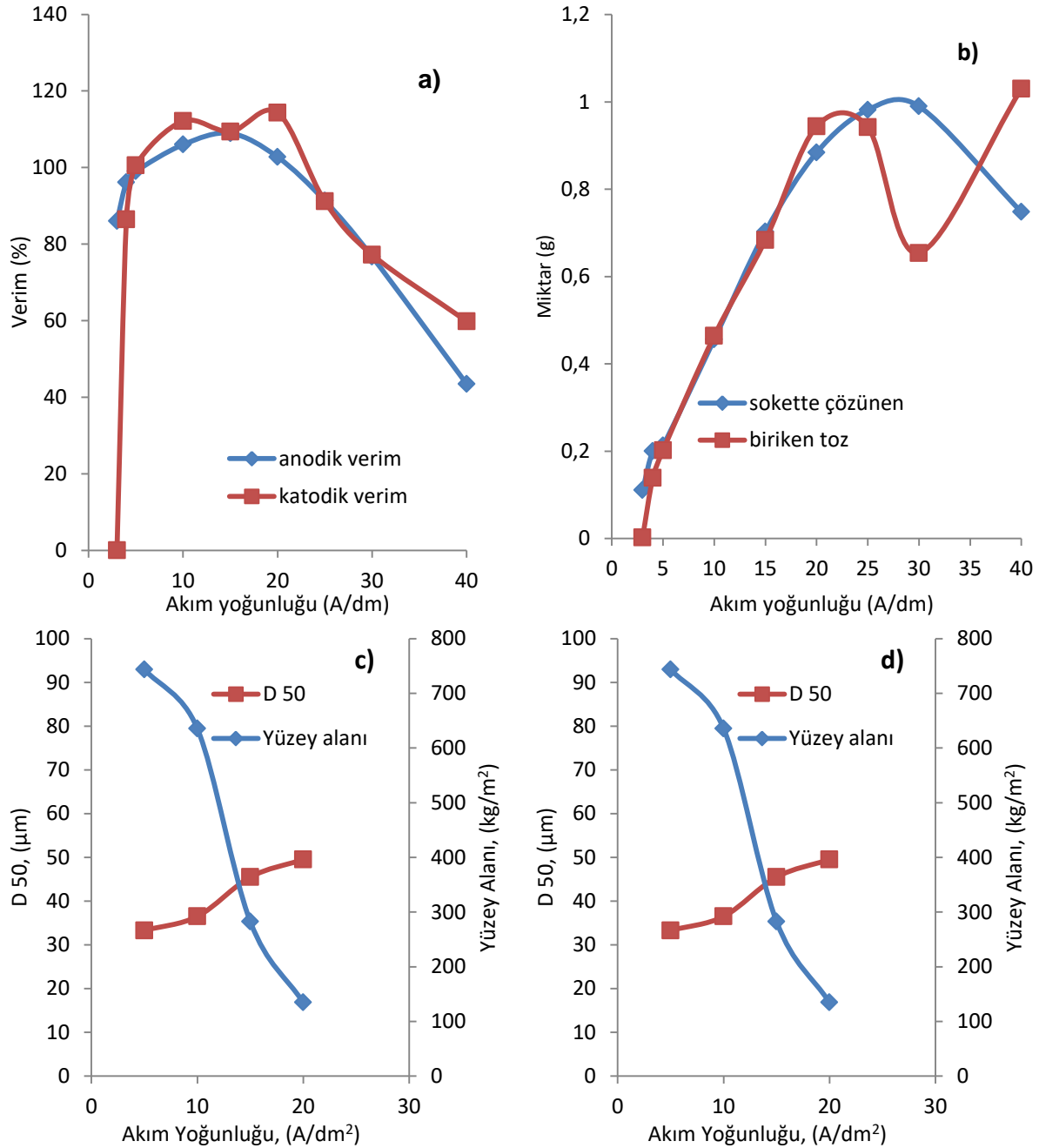


devreye girdiğinden bu lineer artış bozulmakta ve akım yoğunluğundaki aşırı artış çözünen soket miktarını pek etkilememekte, dolayısıyla birim zamanda geri kazanılan elmas miktarını da pek değiştirmemektedir.

Tablo 7.6. Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Akım yoğunluğu (A/dm ²)	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken toz (g)	Anodik verim (%)	Katodik verim (%)	Elektrolit $\Delta[Co^{+2}]$ (ppm)	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
3	0,111	0,002	86,01	0	79				
4	0,201	0,139	96,15	86,45	142				
5	0,213	0,202	99,03	100,56	45	5,86	33,3	115	743,7
10	0,456	0,464	106,00	112,13	640	3,81	36,5	71,9	635,6
15	0,703	0,684	108,94	109,39	892	9,33	45,5	234	282,4
20	0,884	0,944	102,75	114,34	-1142	4,50	49,5	1990	1346
25	0,982	0,942	91,31	91,16	1257				
30	0,990	0,654	76,71	77,23	8440				
40	0,748	1,03	43,47	59,85	-9010				

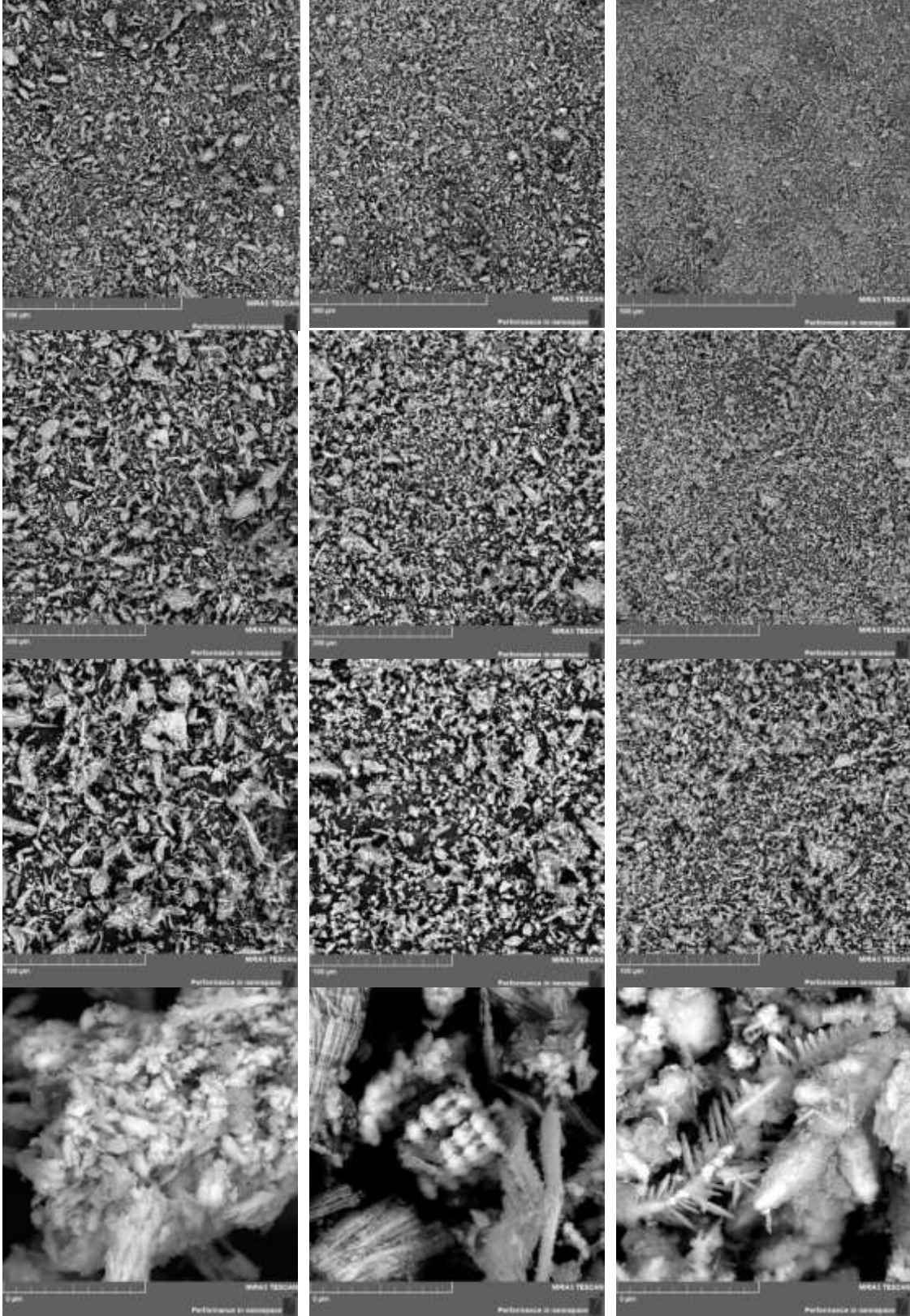
Şekil 7.7-a'de görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu ile katodik ve anodik verim 15 A/dm² akım yoğunluğuna kadar artmakta sonra artış yavaşlayarak düşmektedir. Katodik verimdeki düşüşün nedeni çözeltideki H⁺ iyonlarının indirgenerek hidrojen gazına dönüşmesidir. Aşırı yüksek akım yoğunluklarında (25-40 A/dm²) anot elektrot (soket) üzerinde tuz formunda pasivasyon tabakasının oluştuğu Şekil 2.3'deki fotoğraflarda görülmektedir. Bu pasif tabaka soketin çözünmesini engelleyerek verimi düşürmüş olabilir. Şekil 7.7-a ve b'den görüldüğü üzere 3 A/dm² akım yoğunluğunda katot elektrot üzerinde metalik toz oluşmadığından katodik verim sıfır çıkmıştır. Bu grafiklerden görüldüğü üzere metalik toz üretebilmek için hücreye en az 4 A/dm² akım yoğunluğu uygulanmalıdır. Ancak bu akım yoğunluğunda birim zamanda (1 saat) çok az metalik toz ve elmas elde edileceğinden bu çalışmada elde edilen verilere göre 15 A/dm² akım yoğunluğunun ideal olduğu görülmektedir.

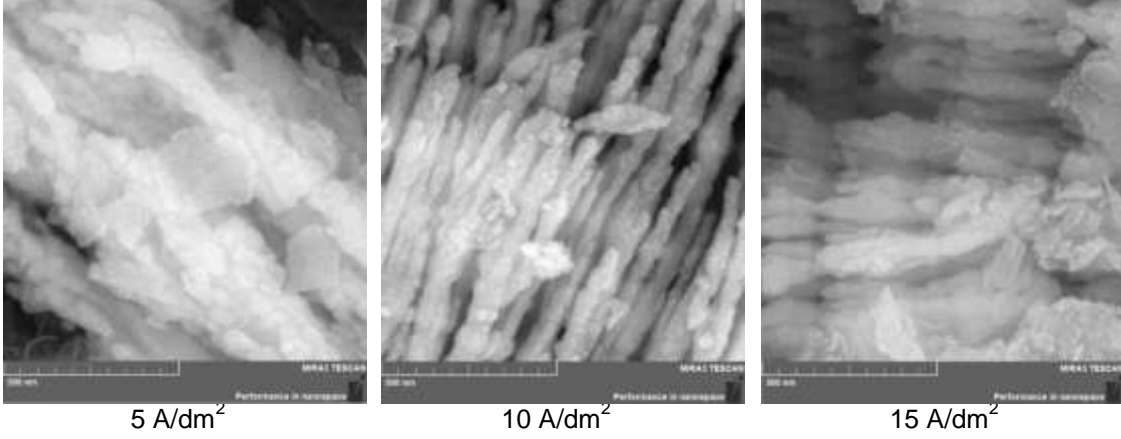


Şekil 7.7. Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Şekil 7.7-c'de artan akım yoğunluğu ile elektrolitik metal tozlarının boyutunun bir miktar arttığı görülmektedir. Aslında artan akım yoğunluğu ile metal tozunun boyutunun düşmesi beklenir, bu durumu Şekil 7.8'deki elektrolitik metal tozlarının SEM fotoğrafları desteklemektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile toz metal boyutunun azaldığı görülmektedir. Fakat toz morfolojileri birbirlerine çok benzemektedir. Şekil 7.7-d'de ise elektrolit Co^{+2} derişimininin akım yoğunluğuna bağlı değişimi görülmektedir. Bu değer biraz

pozitif olması istendiğinden 15 A/dm² akım yoğunluğunun bu açıdan iyi olduğu anlaşılmaktadır.



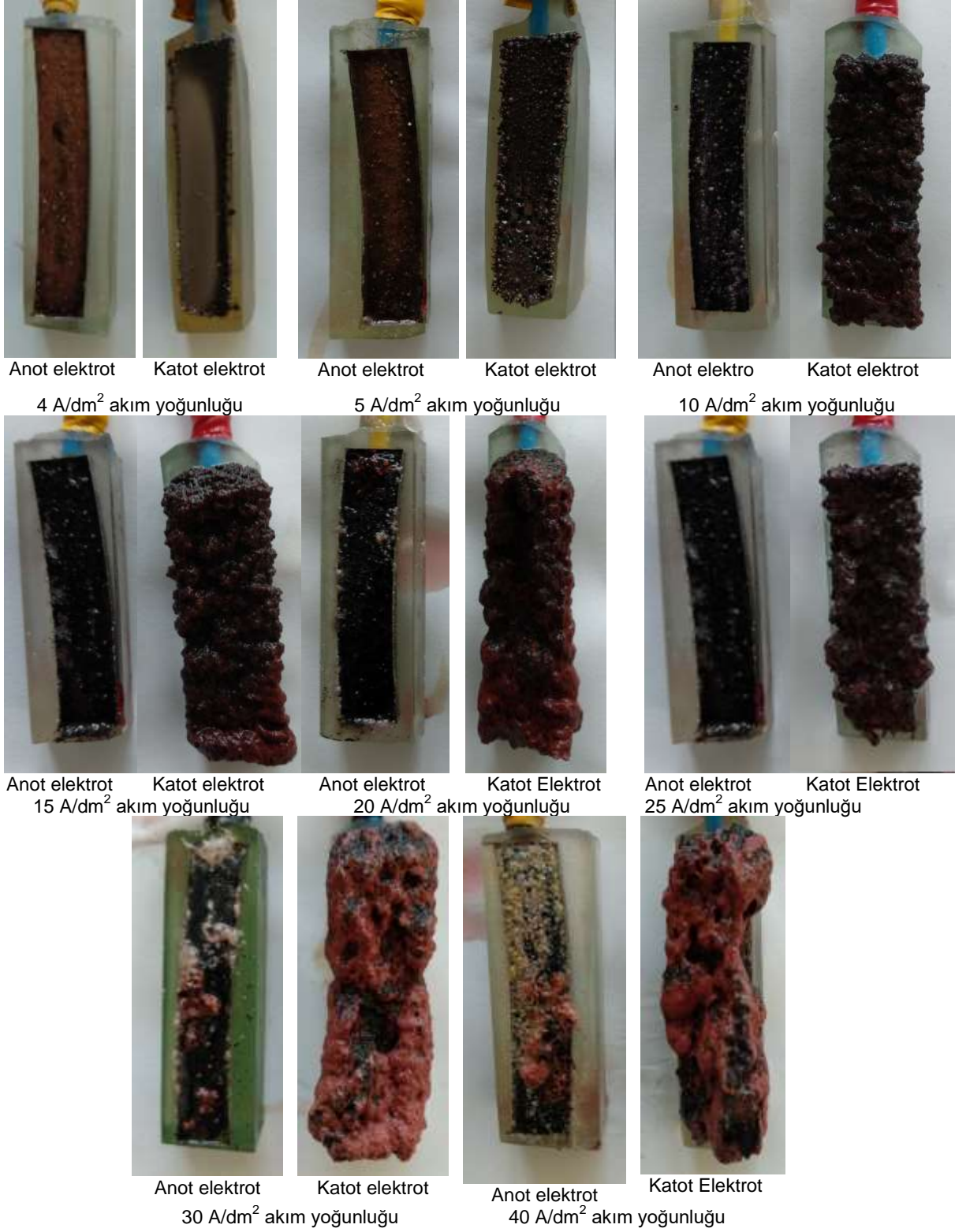


Şekil 7.8. Deney sonrası oluşan metalik tozların SEM fotoğrafları.

Deney sonrası anot ve katot elektrotların fotoğrafları Şekil 7.9'da sunulmuştur. Bu fotoğraflardan birim zamanda artan akım yoğunluğu ile katot elektrot üzerinde oluşan elektrolitik metal tozlarının arttığı görülmektedir. Ayrıca bu fotoğraflardan görüldüğü gibi katot elektrot üzerinde hidroksit formunda çamur oluşmadığı da tespit edilmiştir.

Akım yoğunluğunun elektrolitik metal tozlarının etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 7.7'de sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan akım yoğunluğu ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir. Bu durum Şekil 7.9'daki fotoğraflardan da gözlenmektedir.

Sonuç olarak akım yoğunluğunun 10 ile 25 A/dm² arasında olmasının hem akım verimleri hem de birim zamanda elmas geri kazanımı ve elektrolitik metal tozu üretimi için uygun olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 7.9. Farklı [Co²⁺] elektrolitler ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları

Tablo 7.7. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.

Akım yoğunluğu, (A/dm ²)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn
3 (toz oluşmadı)	0	0	0	0
4	91,41	4,80	2,51	0,052
5	94,88	2,07	2,22	0,034
10	75,41	12,97	2,12	2,710
15	75,78	17,37	3,05	3,300
20	73,46	19,94	3,72	2,270
25	71,91	18,56	4,21	3,63
30	64,53	30,38	2,09	2,76
40	55,80	39,86	2,97	1,15

Aynı şartlarda yapılan deneylerden aynı sonuçların elde edilebilirliğinin testi için deneyler yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 7.8'de sunulmuştur. Bu veriler incelendiğinde elektrolitik metal tozlarının içeriğinin birbirine yakın olduğu gözükmemektedir. Verimlerde oldukça birbirine yakındır.

Tablo 7.8. Deney tekrarlanabilirliği.

Akım yoğunluğu, (A/dm ²)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun ağırlıkça % kompozisyonu			
					Co	Cu	Fe	Sn
15	0,703	0,684	108,943	109,385	75,78	17,37	3,05	3,30
15	0,664	0,629	102,900	99,790	74,93	15,29	3,04	3,84
15	0,725	0,712	112,353	113,8634	76,42	16,25	3,09	3,45

7.2.3 Kobalt Esaslı Soketlerde Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisini incelemek için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde karıştırma hızı 0 ile 700 dev./dk. arasında değiştirilirken elektrolit kobalt derişimi 20 g/L, akım yoğunluğu 15 A/dm² ve elektrolit sıcaklığı 25 °C olarak sabit tutulmuştur. Bu deneylerin sonuçları Tablo 7.9 ve Şekil 7.10'da sunulmuştur.

Bu tablodaki veriler ve Şekil 7.10-a'daki grafikler incelendiğinde karıştırma hızının katodik verime dolayısıyla katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik metal tozunun miktarına pek bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum katodik prosesin difüzyon kontrollü olmadığını tepkime kontrollü olduğunu göstermektedir. Yani aktivasyon polarizasyonunun etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum 300 dev./dk. karıştırma hızına kadar anodik verim ve soketin birim zamanda çözünme miktarı dolayısıyla elmas geri kazanım oranı içinde geçerlidir. Ancak 500 ile 700 dev./dk. karıştırma hızlarında soketin çok daha hızlı çözündüğü dolayısıyla elmasın



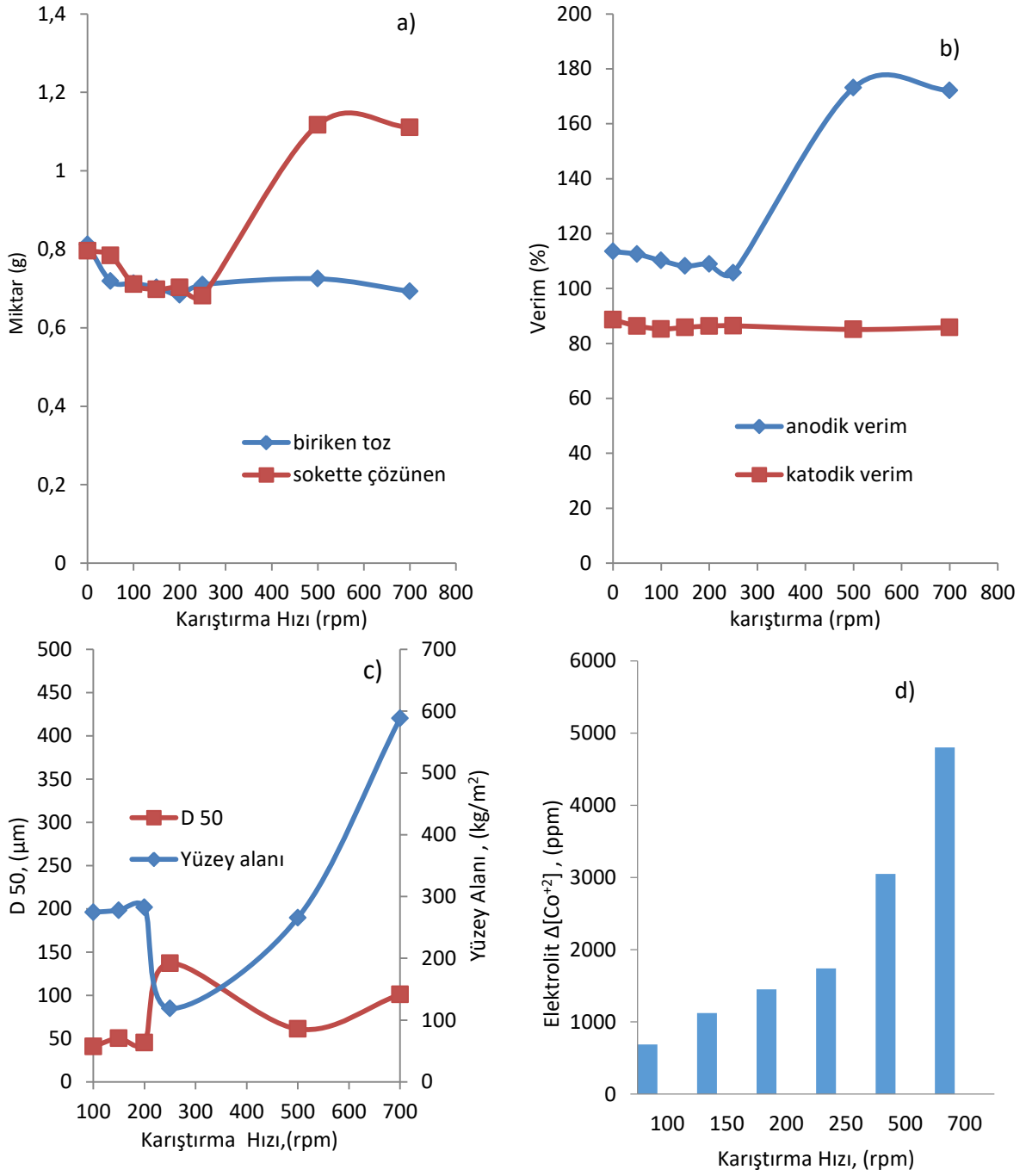
çok daha hızlı geri kazanabileceği bu grafiklerden anlaşılmaktadır. soketin yüksek hızlarda daha hızlı çözünmesi beklenir, çünkü soketin yüzeyini yüksek akış hızına sahip elektrolit devamlı temizlemekte ve yüzeydeki sınır tabakasını incelterek soketteki metallerin daha hızlı çözünmesini sağlayarak elmas geri kazanımını artırmaktadır. Ayrıca çözünen soketin yüzeyine yakın bölgedeki metal iyonlarını uzaklaştırarak yüksek bir derişim farkı (gradyanı) oluşturarak soketteki metallerin çözünmesi için ek bir itici güç oluşturmaktadır.

Tablo 7.9. Karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

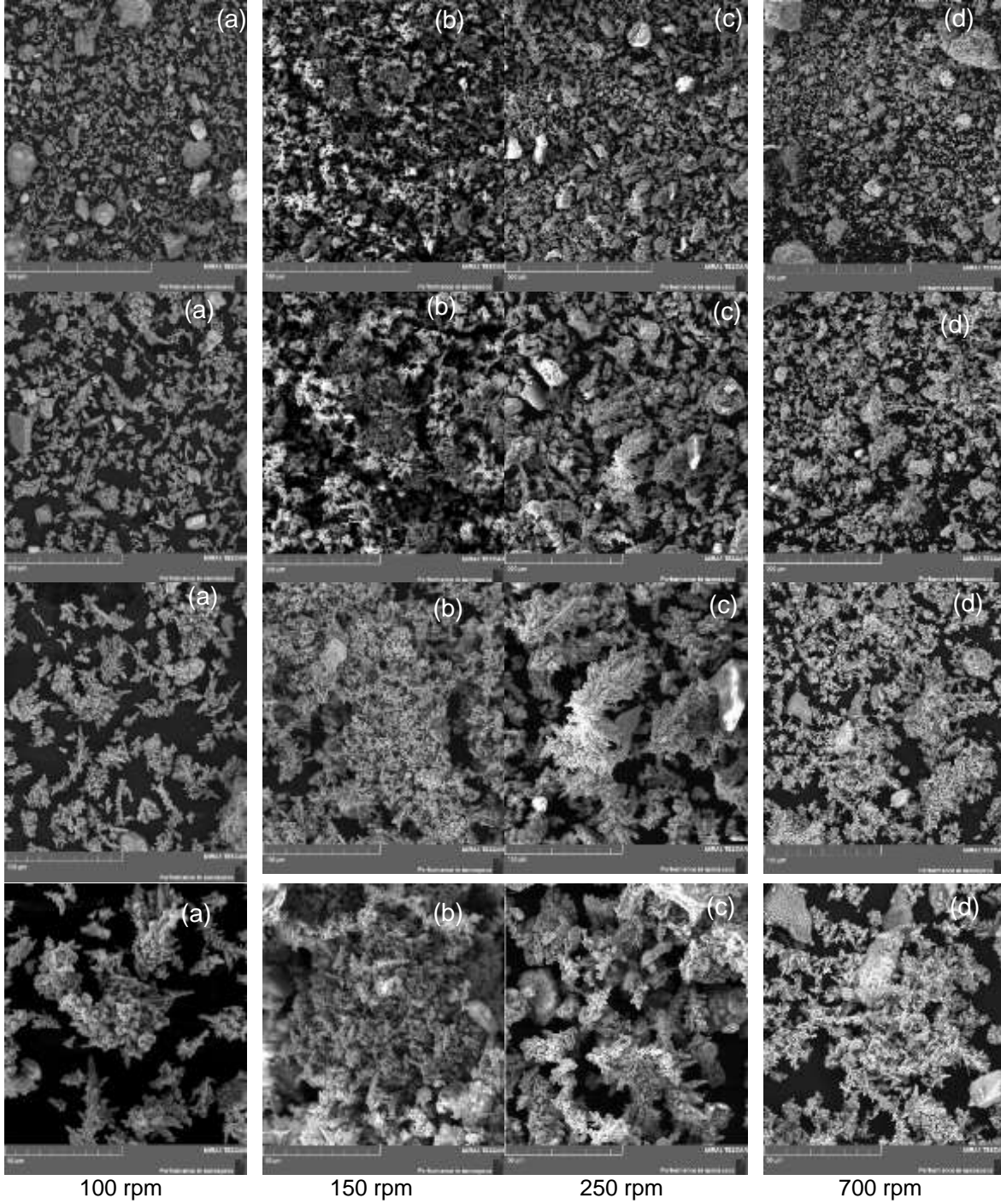
Karıştırma hızı (dev./dk.)	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken toz (g)	Anodik verim (%)	Katodik verim (%)	Elektrolit $\Delta[Co^{+2}]$ (ppm)	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
0	0,796	0,812	113,49	88,63	-950				
50	0,784	0,719	112,49	86,35	-1000				
100	0,711	0,713	110,18	85,26	-690	10,3	40,9	219	274,6
150	0,698	0,703	108,17	85,85	-1060	14,8	50,5	1500	177,5
200	0,703	0,684	108,94	86,36	480	4,50	45,5	1990	1346
250	0,682	0,710	105,69	86,46	-1500	20	137	2020	118,9
500	1,117	0,725	173,10	85,10	3050	10,6	61,2	163	265,5
700	1,111	0,693	172,17	85,81	2575	6,05	101	710	988,2

Şekil 7.10-c'de karıştırma hızının elektrolitik metal tozunun tane boyutuna etkisi görülmektedir. 100, 150 ve 200 dev./dk. karıştırma hızlarında toz tane boyutunun 40 ile 50 μm aralığında olduğu bu grafikten anlaşılmaktadır. Ancak 250 dev./dk karıştırma hızında toz tane boyutunun arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 7.11'deki SEM fotoğraflarından da görülmektedir. Bu durumun nedeni artan karıştırma hızı ile iyon transferinin artması ve bu sayede büyüme hızının artmasıdır. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında elektrolit oluşan dentrit kollarını kırabilir bu nedenle tane boyutu daha küçük olabilir.

Şekil 7.10-d'de karıştırma hızının elektrolit derişimine etkisi incelenmiştir. Düşük karıştırma hızlarında anot elektrota (soket) çözünen metaller iyon olarak katot elektrota yeterli hızda taşınmadığından elektrolite eklenen kobalt katot elektrolit üzerinde indirgenmekte ve bu nedenle elektrolitteki kobalt derişimi deney sonunda düşmektedir. Bu nedenle elektrolitin başlangıç ve deney sonu kobalt derişimi negatif çıkmaktadır. Fakat yüksek karıştırma hızlarında soket çözünme hızı arttığından elektrolit derişim farkı pozitif olmaktadır. Bu nedenle elektrolit karıştırma hızının 300 ile 600 rpm olmasının uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

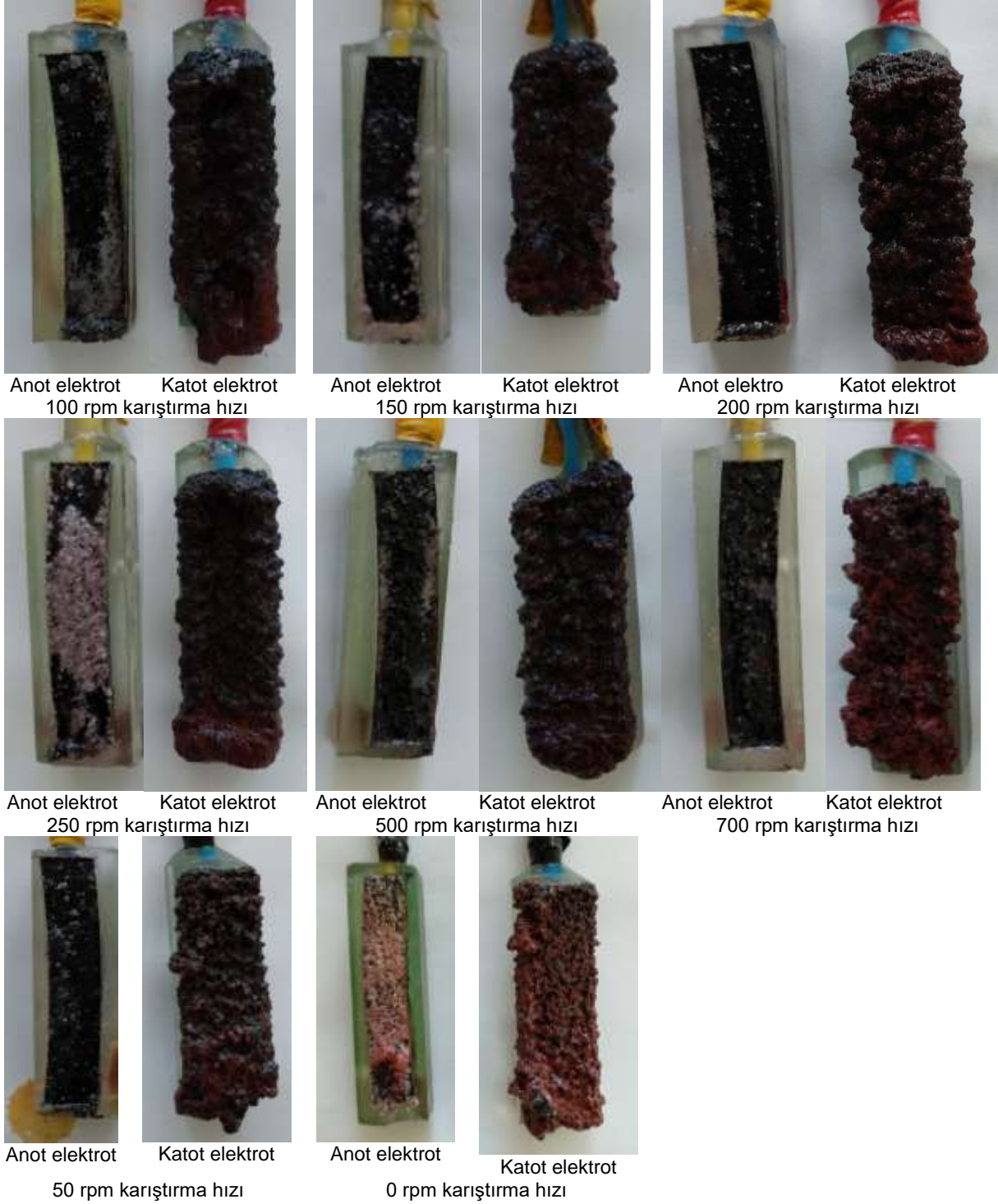


Şekil 7.10. Karıştırma hızının elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.



Şekil 7.11. Deney sonrası oluşan elektrolitik metal tozlarının SEM fotoğrafları.

Şekil 7.11'de farklı karıştırma hızlarının oluşan elektrolitik metal tozlarının boyutuna ve morfolojisine etkisinin görüldüğü SEM fotoğrafları sunulmuştur. Bu fotoğraflar incelendiğinde toz morfolojilerinin birbirlerine çok benzediği görülmektedir. Bu fotoğraflar aynı zamanda tozların boyutlarının da oldukça farklılık gösterdiğini göstermektedir.



Şekil 7.12. Farklı karıştırma hızları ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları

Şekil 7.12'de deney sonrası anot (soket) ve katot elektrotun makro fotoğrafları verilmiştir. Karıştırma olmadan (0 dev./dk.) yapılan deneyde anot elektrot (soket) üzerinde tuz oluşumu gözlenmekte, karıştırma ile bu tuz oluşumlarının olmadığı diğer fotoğraflardan görülmektedir.



700 rpm karıştırma hızında soketin yüzeyinin hızlı bir şekilde çözündüğü yüzeyden dışarı doğru çıkan elmas çikintilerinden anlaşılmaktadır.

Elektrolit karıştırma hızının elektrolitik metal tozlarına etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 7.10'da sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan karıştırma hızı ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan karıştırma hızı ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir. Bu durum Şekil 7.12'deki fotoğraflardan da gözlenmektedir.

Sonuç olarak karıştırma hızının 300 ile 600 rpm arasında olmasının hem akım verimleri hem de birim zamanda elmas geri kazanımı ve elektrolitik metal tozu üretimi için uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Tablo 7.10. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.

Karıştırma hızı, (dev./dk.)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn
0	83,11	13,91	1,58	0,801
50	78,53	12,59	4,3	4,14
100	70,23	21,86	2,44	4,66
150	72,84	20,19	2,44	3,87
200	75,78	17,37	3,05	3,30
250	76,20	15,68	3,77	3,58
500	70,98	20,60	3,02	4,78
700	51,13	43,75	2,25	2,33

7.2.4 Kobalt Esaslı Soketlerde Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

İyonik sıvı (%10 ethaline) içerikli elektrolit sıcaklığının yüksek kobalt içerikli soketin elektro çözündürmesine ve dolayısıyla elmas geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Bu amaç için elektrolit sıcaklığı 25 ile 70 °C arasında değiştirilirken akım yoğunluğu 15 A/dm², elektrolit Co⁺² derişimi 20 g/L ve karıştırma hızı 200 dev./dk. olarak sabit tutulmuştur. Elektrolit sıcaklığının birim zamanda (1saat) soketin (anot elektrot) çözünme miktarına etkisi araştırılmıştır. Böylece aynı zamanda elektrolit sıcaklığının birim zamanda elmas geri kazanımına da etkisi araştırılmış olmaktadır. Çünkü soketin çözünmesi sırasında elmas çözünme işleminden etkilenmemekte, sadece elmasın etrafını saran metal matris yapı çözündüğünden ve bu durumda etrafı boşalan elmas hücrenin tabanına dökülmekte böylece de elmas geri kazanılmaktadır. Yani birim zamanda anot elektrotta (soket) ne kadar çok

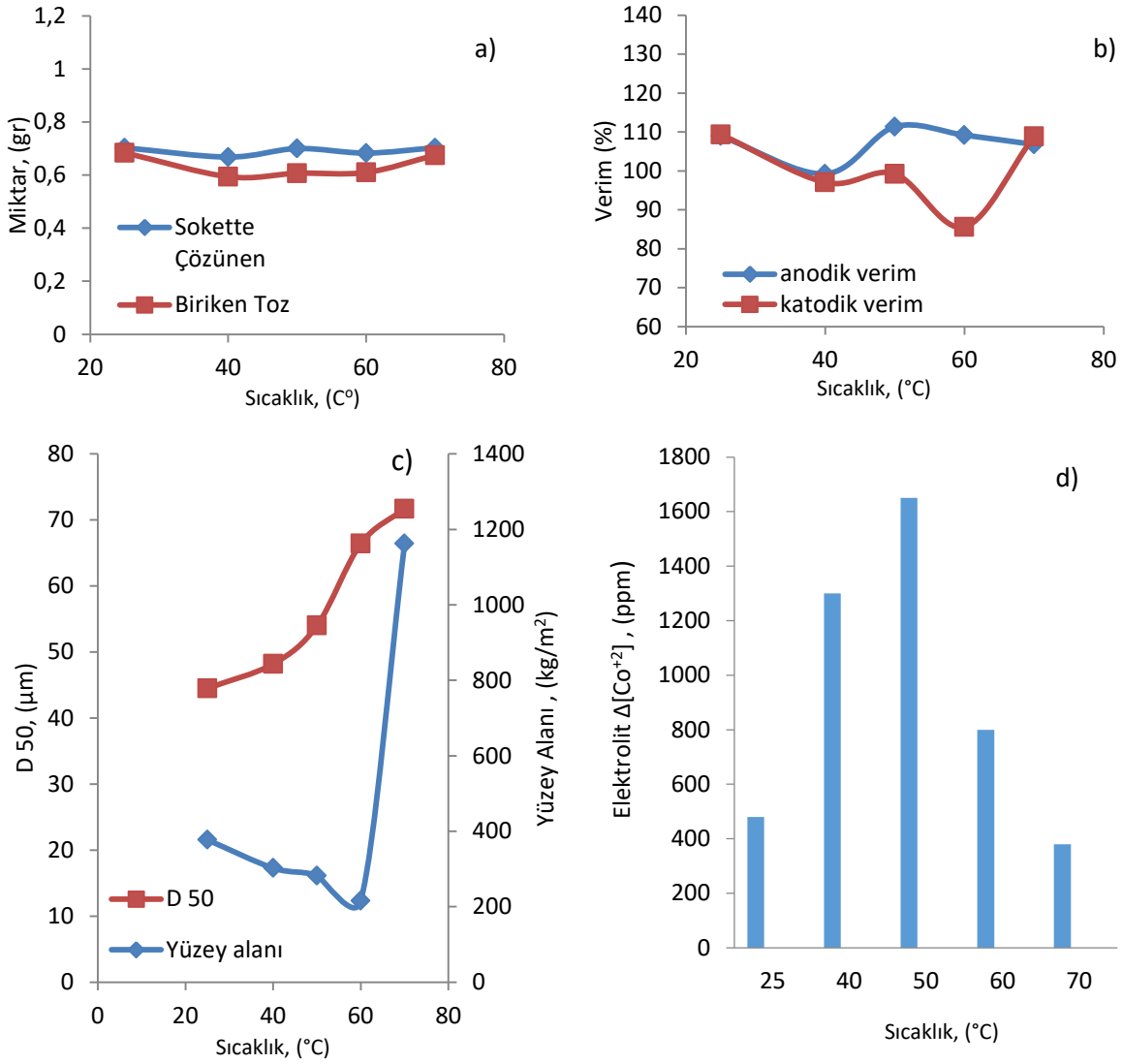


çözünme oluşur ise o kadar çok elmas geri kazanımı olmaktadır. Diğer taraftan çözünme işlemi için kullanılan elektrik enerjisinin verimi de anodik verim ile tespit edildiğinden elektrolit sıcaklığına bağlı olarak anodik verimlerde hesaplanarak sonuçları aşağıdaki tablo ve grafiklerde sunulmuştur. Araştırmanın amacı sadece soketin çözüldürülerek optimum elmas geri kazanım şartlarının belirlenmesi değil, aynı zamanda soketten çözünen metallerin katot elektrot üzerinde indirgenerek metalik toz formunda üretimi olduğundan birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik metal tozunun miktarı belirlenmiştir. Bu veriden de yine enerjinin kullanım verimini gösteren katodik verim değerleri hesaplanmış ve bu verilerde aşağıdaki tablo ve grafiklerde sunulmuştur. Ayrıca işlem parametresinin (sıcaklık) elektrotik metal tozunun boyutuna, morfolojisine ve yüzey alanına etkisi de tespit edilerek aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

Tablo 7.11'de veriler ve Şekil 7.13-a ve b'deki grafikler incelendiğinde elektrolit sıcaklığının birim zamanda soketin çözünme miktarına ve anodik verime pek etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Aynı durum birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik metal tozu miktarı ve katodik verim içinde söz konusudur. Şekil 7.13-c'deki grafikte artan elektrolit sıcaklığı ile toz metal boyutunun arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 7.14'deki SEM fotoğrafları ile çelişmektedir. Artan sıcaklık ile iyon hareketliliği ve çekirdeklenme arttığından küçük boyutlu birçok tanecik oluşmaktadır.

Tablo 7.11. Elektrolit sıcaklığının elektro çözüldürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

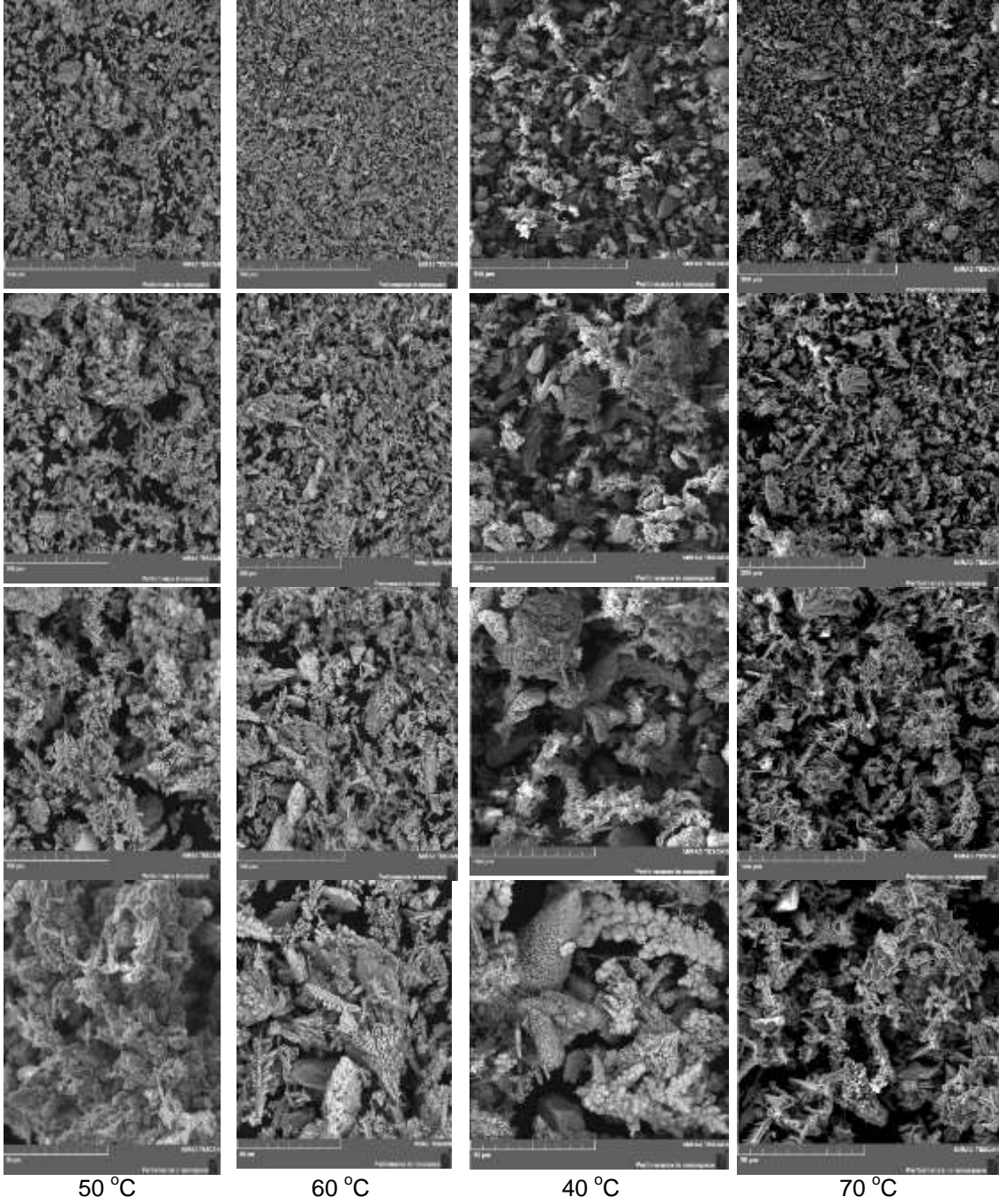
Sıcaklık (°C)	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken toz (g)	Anodik verim (%)	Katodik verim (%)	Elektrolit $\Delta[Co^{+2}]$ (ppm)	Dv10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	Yüzey Alanı (m^2/kg)
25	0,703	0,684	108,94	86,36	480	4,50	40,9	1990	1346
40	0,668	0,594	99,25	97,05	1300				
50	0,700	0,607	111,34	99,24	1650				
60	0,683	0,610	109,21	85,60	800				
70	0,703	0,675	106,79	108,87	380				



Şekil 7.13. Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

Şekil 7.13-d'den de katot elektrot üzerinde biriken kobalt tozu miktarının soketten çözünen kobalt miktarından daha az olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü elektrolitteki kobalt derişimi deneylerin sonunda artarak elektrolit $\Delta[Co^{+2}]$ değerleri pozitif değer çıkmıştır.

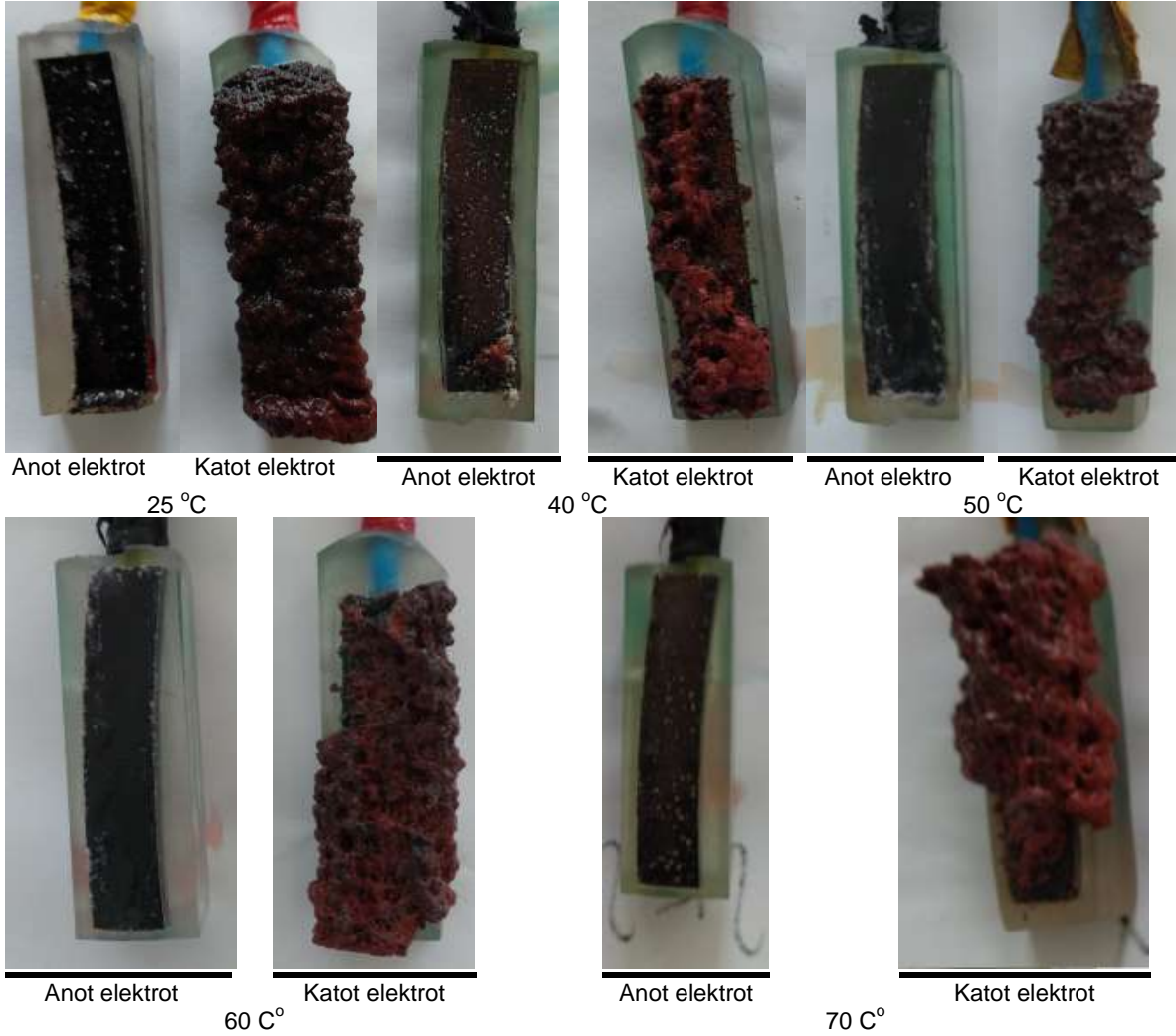
Şekil 7.14'deki SEM fotoğrafları incelendiğinde elektrolit sıcaklığının elektrolitik metal tozunun boyutunu ve morfolojisini etkilediği görülmektedir. Örneğin elektrolit sıcaklığı 40 °C olduğunda daha iri toz parçacıklarının oluştuğu fakat 60°C'de daha ince toz oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda genelde küçük boyutlu dentritik tozlar oluşurken düşük sıcaklıklarda bunların yanında iri masif toz partiküllerinin de oluştuğu gözlenmektedir. Katot elektro üzerinde biriken tozların kimyasal kompozisyonu Tablo 7.11'de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde elektrolit sıcaklığı 70 °C olduğunda biriken tozun bakır içeriğinin maksimum olduğu görülmektedir. Bakır tozları genel olarak dentritik büyüdüğünden bu örnekte küçük boyutlu dentritik ile iri masif kobalt tanelerinin oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 7.14 Deney sonrası oluşan elektrolitik metal tozlarının SEM fotoğrafları.

Şekil 7.15’de farklı elektrolit sıcaklıkları ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları görülmektedir. Elektrotlar üzerinde çamur oluşmadığı ve elektrolitik metal tozlarının oluştuğu gözlenmektedir. En temiz elektrotun sıcaklığın 70 °C olduğu zaman elde edileceği anlaşılmaktadır. Sıcaklık çözünürlüğü artırdığından anot elektrot (soket) daha temiz olmaktadır. Soketlerde oluşan siyah oksit tabakasının çözünmeyi etkilemediği anodik

verimden anlaşılmaktadır. Ayrıca bu oksit tabakası soketin üzerinden suyla kolaylıkla giderilmektedir.



Şekil 7.15. Farklı elektrolit sıcaklıkları ile yapılan deneylerin sonunda elektrotların makro fotoğrafları.

Elektrolit sıcaklığının elektrolitik metal tozlarına etkisini belirlemek için metalik tozların XRF ile analizi yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 7.12'de sunulmuştur. Bu tablodaki veriler incelendiğinde artan sıcaklık (70 °C hariç) ile elektrolitik metal tozunun kobalt içeriğinin pek değişmediği görülmektedir. 70 °C de ise kobalt içeriğinin düştüğü bakır içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü artan sıcaklık ile soketteki metallerin çözünme hızı artmakta ve bu metallerden bakırın indirgenme potansiyeli en yüksek olduğundan bu metal öncelikle indirgenerek toz bileşiminin bakır içeriğini artırırken kobalt içeriğini de doğal olarak düşürmektedir. Bu durum Şekil 7.15'deki fotoğraflardan da gözlenmektedir.

Sonuç olarak optimizasyon çalışmalarında elektrolit sıcaklığının oda sıcaklığı ile 60 C arasında olmasına böylece sıcaklığın tane boyutu ve morfolojisine etkisinin incelenmesinin gerektiği kararına varılmıştır.

Tablo 7.12. Elektrolitik metal tozlarının ağırlıkça % kimyasal bileşimi.

Sıcaklık (C°)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn
25	70,23	21,86	2,44	4,66
40	73,45	22,89	1,97	0,92
50	76,11	18,63	3,13	1,28
60	74,25	20,63	3,55	0,94
70	58,79	37,17	2,08	1,29

7.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu

7.3.1 Ön optimizasyon çalışmaları

Optimizasyon çalışmalarına az sayıda proses parametresini içeren bir ön çalışma ile başlanmıştır. Çok sayıda işlem parametresi ile optimizasyon yapıldığında doğal olarak deney sayısı artmaktadır. Eğer elektrolitik metal toz boyutunun ANOVA verileri anlamlı çıkmaz ise bu çok sayıda deney sonrası elde edilen örneğin tane boyutu analizi için ödenen para boşa gitmektedir. Bu nedenle az sayıda proses parametresini içeren bir ön çalışma ile optimizasyona başlamanın ekonomik olacağı düşünülerek bir ön optimizasyon çalışması planlanarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 5.1’de merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler verilmiştir. Seviyeler, 0 merkez noktası olmak üzere -1, 0, +1’dir. Bu çalışmalarda hacimce %10 ethaline-%90 saf su karışımı elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Yani bu çözelti oranı sabit tutulmuştur. Deney süreleri 1 saattir.

Tablo 7.13. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Co ⁺² Derişimi (g/L)	A	15	20	25
Akım Yoğunluğu, (A/dm ²)	B	10	15	20
Karıştırma Hızı (rpm)	C	100	200	300

Tablo 7.14’de ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Design Expert (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen anodik ve katodik verimleri, soketin birim zamanda çözünme miktarı ve birikme miktarı, metal tozunun tane boyutu da Tablo 7.15’de sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler deneyden elde edilen veriler ile kısmen uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Tablo 7.14. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.

				Deney Sonuçları				Model Sonuçları			
	A	B	C	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken toz (g)	Anodik verim (%)	Katodik verim (%)	Anotta çözünme (g)	Katotta biriken toz (g)	Anodik verim (%)	Katodik verim (%)
1	25	20	100	0,90	1,00	101,64	121,97	0,89	1,01	101,42	126,56
2	25	10	300	0,45	0,37	100,83	92,13	0,44	0,38	100,61	96,72
3	15	20	300	0,86	0,90	98,03	100,00	0,86	0,91	97,81	104,59
4	15	10	100	0,50	0,41	117,29	101,00	0,50	0,42	117,07	105,59
5	15	15	200	0,70	0,81	106,88	104,00	0,67	0,80	105,17	105,03
6	25	15	200	0,70	0,67	105,00	110,66	0,67	0,66	103,29	111,69
7	20	10	200	0,46	0,46	110,00	115,09	0,52	0,45	112,52	106,66
8	20	20	200	0,75	0,98	93,41	118,49	0,82	0,97	95,93	110,06
9	20	15	100	0,74	0,69	112,86	114,64	0,74	0,68	115,02	108,27
10	20	15	300	0,60	0,72	91,27	114,82	0,61	0,71	93,43	108,45
11	20	15	200	0,72	0,71	108,00	99,25	0,67	0,73	104,23	108,36
12	20	15	200	0,70	0,70	105,54	108,27	0,67	0,73	104,23	108,36

Tablo 7.13'de ise yine geliştirilen model için yapılan deney tasarımı, bu deneyler sonucunda elde edilen elektrolitik metal tozlarının tane boyutu ve spesifik yüzey alanı sonuçları sunulmaktadır. Ayrıca geliştirilen matematiksel model denklemlerden elde edilen tahmini değerler de model sonuçları olarak bu tabloda verilmiştir. Bu tablodaki deney sonuçları ile matematiksel modelden elde edilen tahmini sonuçların büyük oranda farklılık gösterdiği görülmektedir. Yani proses parametrelerine bağlı olarak toz metalin partikül boyutunu tahmin etmek için geliştirilen matematiksel modellerin bu amaç için kullanılmayacağı görülmektedir. Bu durum zaten modellerin uygunluğunun analizinde kullanılan ANOVA tablolarından açıkça anlaşılmaktadır.



Tablo 7.15. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların tane boyutu ve spesifik yüzey alanı.

NO	A	B	C	Deney Sonuçları				Model Sonuçları			
				Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)
1	25	20	100	8,21	68,4	1380	322	7,36	59,43	1467,1	635,13
2	25	10	300	9,89	104	1780	262	9,04	108,39	1867,1	305,33
3	15	20	300	12,2	49,6	124	289,9	11,35	58,99	211,08	426,59
4	15	10	100	10,6	56,9	452	275	9,75	60,49	539,08	566,59
5	15	15	200	6,12	42,3	161	429	8,24	59,74	286,58	496,59
6	25	15	200	8,4	48,9	1630	330,8	10,52	83,91	1755,6	470,23
7	20	10	200	14	78,7	1460	200	13,32	84,44	1201,1	435,96
8	20	20	200	6,11	45,9	1100	409,8	5,43	59,21	841,08	530,86
9	20	15	100	7,93	71,1	649	850,1	6,19	59,96	620,58	600,86
10	20	15	300	14,3	114	1450	190,5	12,56	83,69	1421,6	365,96
11	20	15	200	3,84	39,1	187	2012	9,38	71,83	1021,1	483,41
12	20	15	200	10,9	143	1880	229,8	9,38	71,83	1021,1	483,41

7.3.2 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi söz konusu yazılım kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 7.16-23'de verilmiştir.

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Başka bir ifadeyle ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, uyumsuzluğun ise anlamsız çıkması modelin prosesi açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Bu bilgiler ışığında Tablo 7.16-23'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde kobalt esaslı socketin birim zamanda çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını ve anodik verimi gösteren modellerin (Tablo 7.16 - 19), socket çözünme prosesini, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını ve anodik verimi açıklayan bir model olduğu görülmektedir. Ancak Tablo 7.19 – 23'de Katodik verimi ve toz metalin partikül boyut modellerini gösteren ANOVA tabloları incelendiğinde modellerin anlamsız olduğu görülmekte, yani oluşturulan katodik verim ve toz metalin partikül boyut modellerini istatistiksel olarak anlamlı olmadığını simulasyon için kullanılamayacağını göstermektedir. Bu durum Tablo 7.14 ve 15'deki deney sonuçları ile modellerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında da açıkça görülmektedir. Yani deneyler sonunda elde edilen veriler ile modelden elde edilen sonuçlar oldukça farklılık göstermektedir.



Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2_{adj} değeri ise R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir. R^2_{adj} değeri R^2 değerine eşit veya küçüktür.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını gösteren Modelde R^2 değerinin 0,9395, R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) 0,8337 olarak bulunmuştur (Tablo 7.16). Bu durumda elde edilen model birim zamanda çözünme miktarı prosesinin % 93,9'unu açıklayabilmektedir. Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri ise 9,24 olarak bulunmuştur. Bu ise modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Benzer şekilde Tablo 7.17 ve 18' deki verilerde yorumlanır. Kısaca yazılacak olursa anodik verim için oluşturulan model, anodik verim prosesinin % 85'ini biriken toz miktarı ise %98'ini açıklayabilmektedir. Tablo 7.17'deki katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ANOVA tablosu da modelin prosesi % 98 (R^2_{adj} : 0,982848) oranında açıklayabildiğini aynı zamanda güvenilirliğinin de yüksek olduğunu göstermektedir. Diğer tablolardaki ANOVA tabloları incelendiğinde, R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin çok düşük olması parametrelerin tahmini için geliştirilen modelin, tahmin ve optimizasyon amaçlı kullanılamayacağını göstermektedir. Bu durum Tablo 7.14 ve 7.15'deki deney sonuçları ile modellerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında da açıkça görülmektedir. Yani deneyler sonunda elde edilen veriler ile modelden elde edilen sonuçlar oldukça farklılık göstermektedir.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anot (soket) Çözünme (elmas geri kazanımı) (gr)} = 0.60967 + 0.050150 * A + 0.065800 * B + 1.38083E-003 * C - 1.87000E-003 * A * B - 1.13500E-004 * A * C + 4.50000E-006 * B * C + 3.66667E-007 * C^2$$

Bu denklem aynı zamanda elmas geri kazanımını temsil etmektedir. Çünkü soket birim zamanda ne kadar hızlı çözünür ise o kadar fazla elmas geri kazanımı olacaktır. Elmas geri kazanımına yönelik sayısal değer verilememektedir. Sayısal verinin verilebilmesi için soket içindeki elmas tanelerinin sayısı veya miktarı (g) bilinmesi gerekir. Deneylerde ticari soket kullanıldığı için sokette kullanılan elmas miktarı ile ilgili veri elimizde mevcut değildir. Dolayısıyla anot (soket) çözünme miktarı ile elmas kazanım miktarı tam olarak paraleldir (doğru orantılıdır).



Tablo 7.16. Kobalt esaslı anotun (soketin) birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	7	0.22	0.031	8.88	0.026	Anlamlı
A-Co ⁺² Derişimi (g/L)	1	1.80E-05	1.80E-05	5.10E-03	0.9465	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0.043	0.043	12.17	0.0252	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	9.11E-03	9.11E-03	2.58	0.1833	
AB	1	2.91E-03	2.91E-03	0.83	0.4148	
AC	1	4.29E-03	4.29E-03	1.22	0.3318	
BC	1	6.75E-06	6.75E-06	1.91E-03	0.9672	
C ²	1	4.03E-05	4.03E-05	0.011	0.92	
Artık	4	0.014	3.53E-03			
Uyumsuzluk	3	0.014	4.58E-03	12.57	0.2038	Anlamsız
Teorik hata	1	3.65E-04	3.65E-04			
Toplam	11	0.23				
R ²	0.9395					
R ² _{adj}	0.8337					
Pred R-Squared	0.5455					
Doğru kesinlik	9.238					

Birim zamanda (1 saat) katot elektrot üzerinde biriken metal tozunun miktarını tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir. Bu model denklemden elde edilen sonuçlar ile deneyler sonunda elde edilen sonuçların birbirlerine çok yakın olduğu Tablo 7.14'de görülmektedir.

$$\text{Katotta Biriken Toz (gr)} = -0.18900 - 0.035400 \cdot A + 0.069000 \cdot B + 4.96500E-003 \cdot C + 1.96000E-003 \cdot A \cdot B - 2.00000E-005 \cdot A \cdot C - 1.74000E-004 \cdot B \cdot C - 7.20000E-004 \cdot B^2 - 3.45000E-006 \cdot C^2$$

Anodik verimi tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir. Bu model denklem aynı zamanda elmas geri kazanımında kullanılan elektrik enerjisinin hangi oranda verimli kullanıldığını göstermektedir.

$$\text{Anodik Verim (\%)} = +69.27592 + 4.75260 \cdot A + 2.05640 \cdot B - 0.028745 \cdot C - 0.23118 \cdot A \cdot B - 7.36600E-003 \cdot A \cdot C + 4.54100E-003 \cdot B \cdot C$$



Tablo 7.17. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katotta toplanan tozun miktarının hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	8	0,47022	0,058778	79,7885	0.0021	Anlamlı
A-Co Derişimi (g/L)	1	0,010368	0,010368	14,07421	0.0331	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	0,134162	0,134162	182,1204	0.0009	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	0,000364	0,000364	0,494796	0.5325	
AB	1	0,003201	0,003201	4,345701	0.1284	
AC	1	0,000588	0,000588	0,79819	0.4375	
BC	1	0,010092	0,010092	13,69955	0.0342	
B ²	1	0,000864	0,000864	1,172851	0.3581	
C ²	1	0,003174	0,003174	4,308597	0.1295	
Artık	3	0,00221	0,000737			
Uyumsuzluk	2	0,00216	0,00108	21,6	0.1504	Anlamsız
Teorik hata	1	0,00005	0,00005			
Toplam	11	0,47243				
R ²		0,995322				
R ² _{adj}		0,982848				
Pred R-Squared		0,769313				
Doğru kesinlik		26,84499				

Tablo 7.18. Kobalt esaslı soketin birim zamanda anodik verim hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	6	599,4219	99,90364	11,32096	0.0088	Anlamlı
A-Co Derişimi (g/L)	1	1,772845	1,772845	0,200897	0.6728	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	137,6141	137,6141	15,59426	0.0109	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	233,0641	233,0641	26,41055	0.0036	
AB	1	44,53683	44,53683	5,046861	0.0746	
AC	1	18,08599	18,08599	2,049483	0.2117	
BC	1	6,87356	6,87356	0,778904	0.4179	
Artık	5	44,12329	8,824658			
Uyumsuzluk	4	41,10732	10,27683	3,407473	0.3832	Anlamsız
Teorik hata	1	3,015968	3,015968			
Toplam	11	643,55	99,90364	11,32096	0.0088	
R ²		0.9314				
R ² _{adj}		0.8492				
Pred R-Squared		0.7093				
Doğru kesinlik		10.417				



Tablo 7.19. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katodik verim hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	6	516,593507	86,098918	1,096933008	0.4695	Anlamsız
A-Co Derişimi (g/L)	1	22,1527277	22,152728	0,282234189	0.6180	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	5,807019774	5,8070198	0,073983644	0.7965	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	0,014792718	0,0147927	0,000188465	0.9896	
AB	1	81,03682014	81,036820	1,032439955	0.3562	
AC	1	40,42180703	40,421807	0,514989218	0.5051	
BC	1	0,003740734	0,0037407	4,76584E-05	0.9948	
Artık	5	392,4529447	78,490589			
Uyumsuzluk	4	351,8006133	87,950153	2,163471329	0.4661	Anlamsız
Teorik hata	1	40,65233136	40,652331			
Toplam	11	909,0464517				
R ²	0.5683					
R ² _{adj}	0.0502					
Pred R-Squared	-38.673					
Doğru kesinlik	4.410					

Tablo 7.20. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D10 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	6	62,2274	10,37123	1,001504	0.5099	Anlamsız
A-Co Derişimi (g/L)	1	2,5992	2,5992	0,250993	0.6376	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	31,12605	31,12605	3,005704	0.1435	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	20,28845	20,28845	1,959165	0.2205	
AB	1	7,457633	7,457633	0,72015	0.4348	
AC	1	20,54083	20,54083	1,983537	0.2181	
BC	1	7,145633	7,145633	0,690022	0.4440	
Artık	5	51,7783	10,35566			
Uyumsuzluk	4	26,8565	6,714125	0,269408	0.8737	Anlamsız
Teorik hata	1	24,9218	24,9218			
Toplam	11	114,0057				
R ²	0,545827					
R ² _{adj}	0,00082					
Pred R-Squared	-1,06133					
Doğru kesinlik	3,210182					



Tablo 7.21. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D50 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	3	2676,03	892,01	0,782435	0.5363	Anlamsız
A-Co Derişimi (g/L)	1	876,0417	876,0417	0,768428	0.4063	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	955,0817	955,0817	0,837759	0.3868	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	844,9067	844,9067	0,741118	0.4144	
Artık	8	9120,353	1140,044			
Uyumsuzluk	7	3722,748	531,8211	0,098529	0.9846	Anlamsız
Teorik hata	1	5397,605	5397,605			
Toplam	11	11796,38				
R ²	0,226852					
R ² _{adj}	-0,06308					
Pred R-Squared	-0,13658					
Doğru kesinlik	2,534118					

Tablo 7.22. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların D90 partikül boyutunun hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	6	3267637	544606,2	1,669547	0.2952	Anlamsız
A-Co Derişimi (g/L)	1	1078981	1078981	3,307727	0.1286	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	64800	64800	0,198651	0.6744	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	320800,5	320800,5	0,983447	0.3669	
AB	1	195075	195075	0,598023	0.4743	
AC	1	5,333333	5,333333	1,63E-05	0.9969	
BC	1	10443	10443	0,032014	0.8650	
Artık	5	1631000	326200			
Uyumsuzluk	4	197875,4	49468,85	0,034518	0.9942	Anlamsız
Teorik hata	1	1433125	1433125			
Toplam	11	4898637				
R ²	0,66705					
R ² _{adj}	0,267511					
Pred R-Squared	0,232196					
Doğru kesinlik	3,796295					



Tablo 7.23. Kobalt esaslı soketten elde edilen tozların Özgül yüzey alanı (specific surface area) hesaplanmasında optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	3	97318,83	32439,61	0,092957	0.9618	Anlamsız
A-Co Derişimi (g/L)	1	1042,802	1042,802	0,002988	0.9577	
B-Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	1	13509,02	13509,02	0,038711	0.8489	
C-Karıştırma Hızı (rpm)	1	82767,02	82767,02	0,237173	0.6393	
Artık	8	2791791	348973,8			
Uyumsuzluk	7	1203672	171953,2	0,108275	0.9811	Anlamsız
Teorik hata	1	1588118	1588118			
Toplam	11	2889110				
R ²	0,033685					
R ² _{adj}	-0,32868					
Pred R-Squared	-0,51019					
Doğru kesinlik	0,966974					

Toz boyutunun kontrolü, oluşturulan modelle sağlanamayacağı tespit edilmiştir. ANOVA tabloları incelendiğinde (Tablo 7.20-23), R² ve R²_{adj} değerlerinin sırasıyla; D10 için %54,6 ve %0,08, D50 için %22,7 ve %-6,3, D90 için %66,7 ve %26,7, özgül yüzey alanı için %3,4 ve %-32,9 gibi çok düşük değerlere sahip olması, oluşturulan modelle kontrol edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

7.3.3 Soket Çözünme Miktarı, Toz Metal Miktarı ve Anodik Verim Maksimum yapan noktaların Optimizasyonu

Soket çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken toz miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinden ilk 5 adeti Tablo 7.24'de verilmiştir. Simülasyon grafikleri değişkenlerin amaç fonksiyonlarını nasıl etkilediğini gösterse de bütün değişkenlerin bir arada dikkate alınarak amaç fonksiyonlarını maksimum yaptığı değişkenlerin optimum değerlerinin bulunması açısından yetersiz olabilir. Design Expert yazılımı ile amaç fonksiyonları (soket çözünme miktarı, katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ve anodik verim) maksimum yapan optimum değişken değerleri Tablo 7.24'de görüldüğü gibidir. Projenin amacı birim zamanda enerji kullanma veriminin maksimum, aynı zamanda hurda soketten çözünme dolayısıyla elmas kazanımının maksimum ve hurdadan maksimum miktarda toz metal geri kazanımı olduğundan bu aşama ile projenin nihai amacına ulaşılmaktadır. Bu tabloda önerilen parametreler ile amaca %84 (Desirability) oranında ulaşılabileceği öngörülmektedir. Başka bir ifadeyle maksimum anodik verim (enerjinin verimli kullanımı) ile maksimum oranda hurda soketin çözünmesi yani elmas geri



kazanımı ve maksimum miktarda metalik toz üretimi için bu tablodaki proses parametreleri kullanılabilir. Daha yüksek akım yoğunluklarında daha fazla metal tozu üretimi ve daha fazla soket çözünmesi yani elmas geri kazanımı olabilir ancak bu durumda anodik verim yani enerjinin verimli kullanımı düşer.

Tablo 7.24. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Number	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	[Co ⁺²] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Biriken Toz (g)	Soket Çözünme (g)	Anodik Verim, (%)	Desirability
1	20	15	100	1,0110	0,8781	107,50	0,84350
2	19,94	15	100	1,0078	0,8757	107,56	0,84299
3	19,88	15	100	1,0049	0,8736	107,61	0,84251
4	19,95	15	100	1,0087	0,8761	107,49	0,84217
5	20	15	101,84	1,0113	0,8778	107,41	0,84178

7.3.4 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Kobalt Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Nihai Optimizasyon

Ön optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen matematiksel modellerin ANOVA tablolarının analizlerinin başarılı çıkması elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin genişleterek optimize edilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle önceki parametrelere sıcaklıkta eklenerek nihai optimizasyon çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir.

Ön çalışmalar ve ön optimizasyon verileri sonucunda Su + Ethaline elektrolit içeren elektroliz hücrelerine anot elektrot olarak bağlanan kobalt esaslı soketin elektroliz parametrelerine bağlı olarak nasıl çözüldüğünü (aynı zamanda elmas geri kazanımının nasıl etkilendiğini) gösteren modelin çözünme prosesini yüksek verimlilikle simule edebileceği bir önceki bölümde tartışılmıştır. Bu bölümde geliştirilen model sayesinde elektro çözündürme parametrelerinin “(Cu⁺² Derişimi (g/L), Akım Yoğunluğu (A/dm²), Karıştırma Hızı (rpm) ve Sıcaklık (°C)” soket çözünme miktarını (aynı zamanda elmas geri kazanımını) nasıl etkilediğini simule eden modeller ve deney sonuçları karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiş ve bir sonraki bölümde ise üç boyutlu grafikler halinde çizilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, Su + Ethaline elektrolitler ile kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürme - biriktirme parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan parametreler ve bunlara ait kısaltmalar, **A:**Cu⁺² Derişimi (g/L), **B:**Akım Yoğunluğu (A/dm²), **C:** Karıştırma Hızı (rpm), **D:**Sıcaklık (°C) şeklinde seçilmiş ve metin içerisinde ilgili kısaltmalara göre atıf verilmiştir (Tablo 7.25-26). Optimizasyon çalışmasının analizleri Tablo 7.27-30’ da verilmiştir.



Ön optimizasyon çalışmasında olduğu gibi deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 7.25'de merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler verilmiştir. Seviyeler, 0 merkez noktası olmak üzere -1, 0, +1'dir. Bu çalışmalarda hacimce %10 ethaline-%90 saf su karışımı elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Yani bu çözelti oranı sabit tutulmuştur. Deney süreleri 1 saattir.

Tablo 7.25. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit tasarım için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Co ⁺² Derişimi (g/L)	A	15	20	25
Akım Yoğunluğu, (A/dm ²)	B	10	15	20
Karıştırma Hızı (rpm)	C	100	200	300
Sıcaklık (°C)	D	25	40	55

Tablo 7.26'da ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Design Expert (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen anodik ve katodik verimleri, soketin birim zamanda çözünme ve birikme miktarı sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler deneyden elde edilen veriler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Tablo 7.26. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.

					Deney Sonuçları				Model Sonuçları			
	A	B	C	D	Çözünen Soket, (g)	Biriken Toz, (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	Çözünen Sokette (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)
1	15	10.0	300	25	0.41	0.42	96.28	107.11	0.41	0.47	104.08	108.93
2	15	25.0	300	25	1.02	0.9	94.53	89.30	0.95	0.92	88.89	91.04
3	25	10.0	300	25	0.51	0.41	117.26	105.02	0.50	0.48	117.55	102.01
4	25	25.0	300	25	1,00	1.11	92.60	109.02	1.03	1.11	104.46	107.65
5	15	10.0	600	25	0.37	0.41	87.52	101.67	0.42	0.42	90.23	98.44
6	15	25.0	600	25	0.81	0.9	76.41	88.33	0.96	0.98	84.50	91.38
7	25	10.0	600	25	0.41	0.34	97.05	84.01	0.51	0.33	95.81	84.45
8	25	25.0	600	25	1,03	1	92.86	98.76	1.04	1.06	92.17	100.92
9	15	10.0	300	55	0.43	0.40	98.61	100.25	0.44	0.39	97.92	97.43
10	15	25.0	300	55	0.70	0.8	63.96	77.20	0.98	0.90	74.95	78.61
11	25	10.0	300	55	0.47	0.42	110.12	102.29	0.52	0.42	111.78	101.09
12	25	25.0	300	55	1.04	1.07	95.00	103.23	1.06	1.11	90.90	105.80
13	15	10.0	600	55	0.49	0.39	112.09	95.06	0.45	0.48	109.98	98.28
14	15	25.0	600	55	1.08	1.11	98.15	87.95	0.99	1.09	96.48	90.30
15	25	10.0	600	55	0.49	0.39	111.69	97.25	0.53	0.41	115.95	94.86
16	25	25.0	600	55	1.12	1.16	102.58	110.38	1.07	1.20	104.53	110.41
17	20	10.0	450	40	0.45	0.38	103.86	94.97	0.47	0.42	105.41	102.16
18	20	25,0	450	40	1.08	1.15	98.66	112.87	1.01	1.05	92.11	100.99
19	15	17.5	450	40	0.75	0.74	97.00	104.57	0.70	0.71	93.38	97.05
20	25	17.5	450	40	0.79	0.72	102.27	100.82	0.78	0.77	104.14	103.65
21	20	17.5	300	40	0.77	0.77	100.27	107.81	0.74	0.72	98.82	108.72
22	20	17.5	600	40	0.68	0.80	89.28	111.38	0.75	0.75	98.71	105.78
23	20	17.5	450	25	0.82	0.79	108.99	109.29	0.73	0.72	97.21	107.74
24	20	17.5	450	55	0.75	0.8	99.22	109.87	0.75	0.75	100.31	106.74
25	20	17.5	450	40	0.82	0.78	106.70	109.46	0.74	0.74	98.76	106.27
26	20	17.5	450	40	0.76	0.75	97.90	96.03	0.74	0.74	98.76	106.27
27	20	17.5	450	40	0.72	0.81	101.99	103.69	0.74	0.74	98.76	106.27
28	20	17.5	450	40	0.82	0.71	105.84	100.61	0.74	0.74	98.76	106.27
29	20	17.5	450	40	0.80	0.72	101.97	102.29	0.74	0.74	98.76	106.27
30	20	17.5	450	40	0.78	0.79	102.01	111.42	0.74	0.74	98.76	106.27



7.3.5 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi MİNİTAB programı kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 7.27-30'da verilmiştir.

Birim zamanda çözünme ve birikme miktarı, anaodik ve katodik verim için oluşturulan 4 adet matematiksel modelin istatistiki anlamlılığı F-testi yapılarak belirlendi. Varyans analizinden elde edilen P değerlerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olduğu dolayısıyla modeller istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca her matematiksel model için ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, Uyumsuzluk ise anlamsız olarak çıktı. Bunun anlamı ise modelin prosesi açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Her matematiksel model için Doğru-Kesinlik (adequate precision) değerleri 4'ten büyük olup, modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Bu bilgiler ışığında Tablo 7.27-30'da sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını, anodik ve katodik verimi gösteren modeller olduğu anlaşılmaktadır.

Soketin birim zamanda (1 saat) soketin (anotun) çözünme miktarını gösteren Modelde R^2 değerinin 0,946329, R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) 0,918081 olarak bulunmuştur (Tablo 7.27). Bu durumda elde edilen model birim zamanda çözünme miktarı prosesinin % 94,6'sını açıklayabilmektedir. Benzer şekilde Tablo 7.28-30'daki veriler incelendiğinde; birim zamanda katotda biriken toz miktarı için oluşturulan model, toz birikme prosesinin %95,8'ini, anodik verim için oluşturulan model, katodik verim prosesinin % 68,8'ini, adodik verim için oluşturulan model ise %78,9'unu açıklayabilmektedir. Tablo 7.27 ve 7.28'deki sırasıyla sokette (anotta) çözünme miktarı ve katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ANOVA tablosu da modelin prosesi % 91,8 (R^2_{adj} : 0,918081) ve % 93,6 (R^2_{adj} : 0,936203) oranlarında açıklayabildiğini aynı zamanda güvenilirliğinin de yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak katodik ve anodik verimler için oluşturulan modellerde sırasıyla % 52,4 (R^2_{adj} : 0,524249) ve % 67,8 (R^2_{adj} : 0,677859) oranlarında açıklayabildiğini ve güvenilir olduğu söylenebilir.



Tablo 7.27. Kobalt esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1,425698	10	0,14257	33,50095	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	1,293308	1	1,293308	303,9007	< 0.0001	
B-Co Derişimi (g/L)	0,030844	1	0,030844	7,247682	0.0144	
C-Karıştırma (rpm)	0,000451	1	0,000451	0,106002	0.7483	
D-Sıcaklık (°C)	0,002899	1	0,002899	0,681265	0.4194	
AB	0,007827	1	0,007827	1,839261	0.1909	
AC	0,006396	1	0,006396	1,502823	0.2352	
AD	0,000195	1	0,000195	0,045873	0.8327	
BD	0,001054	1	0,001054	0,247773	0.6244	
CD	0,049717	1	0,049717	11,68237	0.0029	
C ²	0,033006	1	0,033006	7,755724	0.0118	
Artık	0,080858	19	0,004256			
Uyumsuzluk	0,073565	14	0,005255	3,602274	0.0822	Anlamsız
Teorik hata	0,007293	5	0,001459			
Toplam	1,506556	29				
R ²	0,946329					
R ² _{adj}	0,918081					
Pred R-Squared	0,753395					
Doğru kesinlik	20,14431					

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anot (soket) Çözünme (elmas geri kazanımı) (gr)} = +0,78 + (0,27*A) + (0,041*B) + (5,006e-003*C) + (0,013*D) + (0,022*A*B) + (0,020*A*C) - (3,493E-003*A*D) + (8,118E-003*B*D) + (0,056*C*D) - (0,068*C^2)$$



Tablo 7.28. Kobalt esaslı soketin birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1,840706	10	0,184071	43,55691	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	1,743467	1	1,743467	412,5594	< 0.0001	
B-Co Derişimi (g/L)	0,016745	1	0,016745	3,962278	0.0611	
C-Karıştırma (rpm)	0,002178	1	0,002178	0,515384	0.4816	
D-Sıcaklık (°C)	0,003931	1	0,003931	0,930173	0.3469	
AB	0,030976	1	0,030976	7,3299	0.0140	
AC	0,010201	1	0,010201	2,413879	0.1368	
AD	0,002652	1	0,002652	0,627606	0.4380	
BC	0,010506	1	0,010506	2,486111	0.1314	
BD	0,000729	1	0,000729	0,172504	0.6825	
CD	0,019321	1	0,019321	4,571959	0.0457	
Artık	0,080294	19	0,004226			
Uyumsuzluk	0,072968	14	0,005212	3,557174	0.0842	Anlamsız
Teorik hata	0,007326	5	0,001465			
Toplam	1,920999	29				
R ²	0,958202					
R ² _{adj}	0,936203					
Pred R-Squared	0,831074					
Doğru kesinlik	22,19032					

Birim zamanda (1 saat) katot elektrotta biriken toz miktarını tanımlayan modelin denklemini aşağıda verilmiştir.

$$\text{Katotta Biriken Toz (gr)} = 0,74 + (0,31*A) + 0,030*B) + (0,011*C) + (0,015*D) + (0,044*A*B) + (0,025*A*C) + (0,013*A*D) - (0,026*B*C) + (6,750E-003*B*D) + (0,035*C*D)$$

Tablo 7.29. Kobalt esaslı soketin katodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1580,454	10	158,0454	4,195629	0.0035	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	6,197096	1	6,197096	0,164514	0.6896	
B-Co Derişimi (g/L)	195,7062	1	195,7062	5,19541	0.0344	
C-Karıştırma (rpm)	38,89014	1	38,89014	1,032416	0.3224	
D-Sıcaklık (°C)	4,530895	1	4,530895	0,120282	0.7325	
AB	553,7188	1	553,7188	14,69957	0.0011	
AC	117,5134	1	117,5134	3,119628	0.0934	
BC	50,0478	1	50,0478	1,328618	0.2633	
BD	111,8359	1	111,8359	2,968905	0.1011	
A ²	51,83963	1	51,83963	1,376186	0.2552	
B ²	89,77937	1	89,77937	2,383372	0.1391	
Artık	715,712	19	37,66905			
Uyumsuzluk	552,9392	14	39,49565	1,213214	0.4472	Anlamsız
Teorik hata	162,7728	5	32,55457			
Toplam	2296,166	29				
R ²	0,688301					
R ² _{adj}	0,524249					
Pred R-Squared	0,197655					
Doğru kesinlik	7,314828					

Katodik verimi tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Katodik Verim (\%)} = 106,46 - (0,59 \cdot A) + (3,30 \cdot B) - (1,47 \cdot C) - (0,50 \cdot D) + (5,88 \cdot A \cdot B) + (2,71 \cdot A \cdot C) - (1,77 \cdot B \cdot C) + (2,64 \cdot B \cdot D) - (3,88 \cdot A^2) - (5,11 \cdot B^2)$$



Tablo 7.30. Kobalt esaslı socketin anodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2497,091	10	249,7091	7,10227	0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	796,2762	1	796,2762	22,64783	0.0001	
B-Co Derişimi (g/L)	521,3275	1	521,3275	14,82769	0.0011	
C-Karıştırma (rpm)	0,055653	1	0,055653	0,001583	0.9687	
D-Sıcaklık (°C)	43,25761	1	43,25761	1,230341	0.2812	
AC	89,41567	1	89,41567	2,543177	0.1273	
AD	60,44594	1	60,44594	1,719214	0.2054	
BC	62,32245	1	62,32245	1,772586	0.1988	
CD	671,747	1	671,747	19,10595	0.0003	
C ²	180,8672	1	180,8672	5,144256	0.0352	
D ²	14,97308	1	14,97308	0,425867	0.5218	
Artık	668,022	19	35,15905			
Uyumsuzluk	617,6948	14	44,12106	4,383424	0.0560	Anlamsız
Teorik hata	50,32716	5	10,06543			
Toplam	3165,113	29				
R ²	0,788942					
R ² _{adj}	0,677859					
Pred R-Squared	0,256997					
Doğru kesinlik	11,86451					

Anodik verimi tanımlayan modelin denklemini aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anodik Verim (\%)} = 101,86 - (6,65*A) + (5,38*B) - (0,056*C) + (1,55*D) + (2,36*A*C) - (1,94*A*D) - (1,97*B*C) + (6,48*C*D) - (7,25*C^2) + (2,08*D^2)$$

7.3.6 Elektro Çözündürme-Biriktirme Parametrelerinin Üretilen Metalik Tozun Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

Nihai optimizasyon çalışmaları sonucunda katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun fiziksel özelliklerini belirlemek için tozların partikül boyut analizi ve özgül yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde cihaz küresel olmayan (nonspheric) moda ayarlanmıştır. Başka bir ifade ile analizi yapan uzman uyarılarak doğru sonuçların alınması sağlanmıştır. Bu durum aşağıda sunulan varyans analizinin yapıldığı ANOVA tablolarında görülmektedir. Şöyle ki daha önce küresel (spherical) mod kullanılarak yapılan analiz sonuçlarına göre elde edilen ANOVA tabloları metalik tozların partikül boyutunu proses parametrelerine göre tahmin matematiksel modellerin anlamsız (yanlış) olduğunu



göstermekteydi. Bu durum önceki bölümlerde de açıklanmıştır. Bu küresel olmayan (nonspheric) modun çalışma prensibi küre olmayan bir parçacığın üzerinden yansıyan lazer ışığı detektörler tarafından algılanıp bir spektruma dönüştürülüyor ve bu spektruma göre parçacığın hacmi hesaplanıyor. Eğer bu hacimde bir küre olsaydı kürenin çapı ne olurdu sorusunun cevabı almaktayız. Bu yöntem “Eşdeğer Küreler Yöntemi” olarak bilinmektedir. Dolayısıyla Malvern Mastersize cihazının çıktısı olan Dv10, Dv50 ve Dv90 olarak verilen değerler hacimsel (volumetric) olarak analizini vermektedir. Nihai optimizasyon çalışmalarında elde edilen metalik tozun küresel olmayan (nonspheric) modda yapılan partikül boyut analiz sonuçlarına göre oluşturulan matematiksel modellerin toz metal boyutunu çok büyük bir doğrulukla tahmin ettiği Tablo 7.31’den görülmektedir. Bu tablo incelendiğinde matematiksel modellerden elde edilen tahmini toz partikül boyutunun deneyler sonucunda elde edilen metalik tozların boyutları ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum ANOVA tablolarından da görülmektedir. Özgül yüzey alanı için geliştirilen matematiksel model Dv10 ve Dv50 için geliştirilen modeller kadar mükemmel olmasa da metalik tozun özgül yüzey alanını tahmin etmede rahatlıkla kullanılabilceği hem Tablo 7.31’deki sonuçlardan hem de ANOVA tablolarından görülmektedir.

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv10 değerinin Tablo 7.32’deki ANOVA tablosu incelendiğinde tozun Dv10 değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 7.31 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen Dv10 değerleri ile deneylerden elde edilen Dv10 değerlerinin çok büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Uyumsuzluğun F değerinin küçük olması gerekmektedir. Bu tabloda ise F değeri 141 dir, yani biraz yüksektir ancak aşırı yüksek değildir. Daha önceki bölümlerde sunulan modelin prosesi tanımlamadığı ANOVA tablolarında F değeri 2500 gibi yüksek değerler çıkmaktaydı. Fakat burada 141 buna göre oldukça küçük çıkmaktadır. R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,9993 ve 0,9987 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 7.31. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların tane boyutu ve spesifik yüzey alanı.

	Deney Sonuçları								Model Sonuçları			
	A	B	C	D	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)
1	10	15	300	25	14,2	123,5	247,0	145,9	14,4	125,2	306,6	179,7
2	25	15	300	25	36,7	293,1	321,0	62,1	36,3	292,2	275,3	70,6
3	10	25	300	25	6,1	32,7	423,0	296,9	6,1	32,3	561,8	258,2
4	25	25	300	25	17,0	122,1	647,0	168,0	17,2	121,8	530,5	212,4
5	10	15	600	25	3,9	36,1	438,0	403,2	3,9	36,6	463,7	371,8
6	25	15	600	25	14,6	115,5	612,0	254,2	14,7	114,5	682,1	262,7
7	10	25	600	25	7,7	61,3	566,0	209,7	7,7	59,6	533,6	296,0
8	25	25	600	25	7,9	57,8	671,0	249,3	7,8	60,1	752,1	250,3
9	10	15	300	55	6,6	47,6	698,0	253,0	6,6	46,0	690,7	243,1
10	25	15	300	55	19,1	141,7	568,0	238,2	19,3	143,4	519,6	172,0
11	10	25	300	55	2,6	14,1	1097	332,0	2,6	15,0	945,9	321,6
12	25	25	300	55	4,8	34,7	727,0	284,2	4,6	34,9	774,8	313,8
13	10	15	600	55	4,5	26,8	362,0	389,6	4,5	27,1	432,1	365,3
14	25	15	600	55	6,5	34,3	610,0	264,4	6,3	35,4	510,7	294,2
15	10	25	600	55	12,4	110,4	417,0	299,8	12,7	112,0	502,0	289,5
16	25	25	600	55	3,8	44,6	687,0	317,5	3,7	42,8	580,6	281,8
17	10	20	450	40	7,4	48,0	657,0	310,8	7,1	45,0	468,5	326,3
18	25	20	450	40	13,1	97,1	275,0	277,4	13,5	94,0	492,2	267,9
19	17.5	15	450	40	13,2	101,5	409,0	151,6	13,3	99,9	384,1	203,0
20	17.5	25	450	40	7,9	57,8	493,0	302,3	7,9	57,2	546,6	236,1
21	17.5	20	300	40	13,3	89,2	649,0	236,3	13,4	89,7	771,6	257,1
22	17.5	20	600	40	7,6	48,9	847,0	349,2	7,6	49,3	753,1	337,2
23	17.5	20	450	25	13,4	96,2	961,0	427,6	13,5	96,2	780,2	315,3
24	17.5	20	450	55	7,6	50,3	677,0	265,3	7,6	48,0	886,5	362,8
25	17.5	20	450	40	10,5	67,7	679,0	298,9	10,5	69,5	658,3	297,1
26	17.5	20	450	40	10,5	68,3	671,0	301,1	10,5	69,5	658,3	297,1
27	17.5	20	450	40	10,5	68,2	668,0	303,3	10,5	69,5	658,3	297,1
28	17.5	20	450	40	10,5	67,4	674,0	278,2	10,5	69,5	658,3	297,1
29	17.5	20	450	40	10,5	69,2	669,0	281,1	10,5	69,5	658,3	297,1
30	17.5	20	450	40	10,5	68,7	675,0	320,2	10,5	69,5	658,3	297,1



Kısaca Dv10 için oluşturulan model prosesin %99,9'unu açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 206,7 (>4) gibi yüksek bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

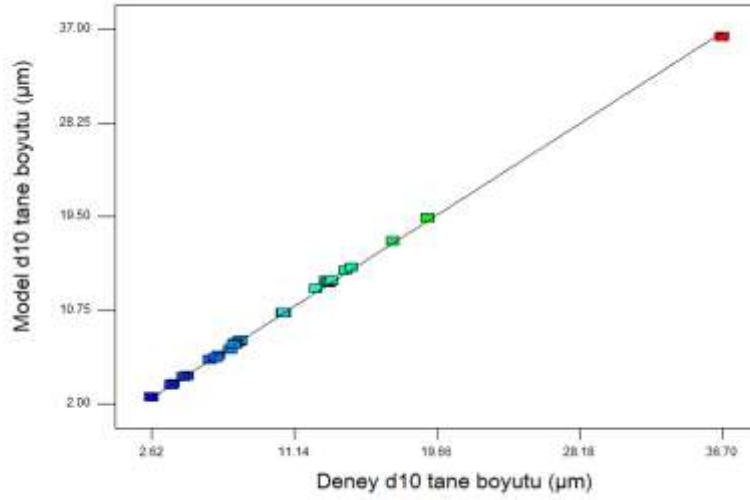
Model sonucunda Dv10 için elde edilen matematiksel model ise;

$$\text{Dv10 } (\mu\text{m}) = +10.46 + 3.22*A - 2.72*B - 2.86*C - 2.98*D - 2.69*A*B - 2.74*A*C - 2.26*A*D + 3.03*B*C + 1.09*B*D + 2.13*C*D - 0.19*A^2 + 0.15*B^2 + 0.035*C^2 + 0.080*D^2$$

Tablo 7.32. Tane boyut analizinde Dv10 değeri ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1182.98	14	84.50	1596.59	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	186.12	1	186.12	3516.65	< 0.0001	Anlamlı
B-Co Derişimi (g/L)	133.23	1	133.23	2517.28	< 0.0001	Anlamlı
C-Karıştırma (rpm)	147.35	1	147.35	2784.11	< 0.0001	Anlamlı
D-Sıcaklık (°C)	159.67	1	159.67	3016.92	< 0.0001	Anlamlı
AB	115.89	1	115.89	2189.64	< 0.0001	Anlamlı
AC	120.45	1	120.45	2275.90	< 0.0001	Anlamlı
AD	81.90	1	81.90	1547.54	< 0.0001	Anlamlı
BC	146.53	1	146.53	2768.69	< 0.0001	Anlamlı
BD	19.10	1	19.10	360.83	< 0.0001	Anlamlı
CD	72.59	1	72.59	1371.59	< 0.0001	Anlamlı
A ²	0.098	1	0.098	1.86	0.1931	
B ²	0.059	1	0.059	1.11	0.3097	
C ²	3.222E-003	1	3.222E-003	0.061	0.8085	
D ²	0.017	1	0.017	0.32	0.5827	
Artık	0.79	15	0.053			
Uyumsuzluk	0.79	10	0.079	141.26	< 0.0001	Anlamlı
Teorik hata	2.800E-003	5	5.600E-004			
Toplam	1183.77	29				
R ²	0.9993					
R ² _{adj}	0.9987					
Pred R-Squared	0.9955					
Doğru kesinlik	206.728					

Şekil 7.16'da deney sonuçları ile modelin çok büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yani yukarıdaki ANOVA tablosunu desteklemektedir.



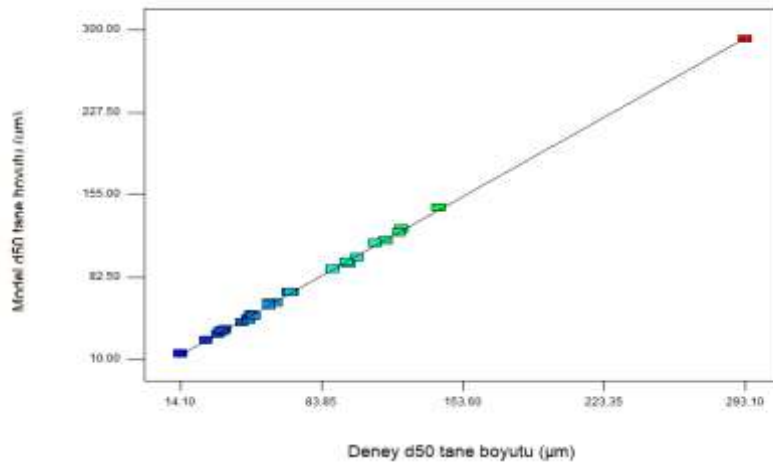
Şekil 7.16. Modelden elde edilen tahmini Dv10 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv10 arasındaki ilişki.

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv50 değerinin Tablo 7.33'deki ANOVA tablosu incelendiğinde tozun Dv50 değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 7.33 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen Dv50 değerleri ile deneylerden elde edilen Dv50 değerlerinin çok büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Uyumsuzluğun F değerinin küçük olması gerekmektedir. Bu tabloda ise F değeri 12,27 olup, R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,9992 ve 0,9986 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Kısaca Dv50 için oluşturulan model prosesin %99,9'unu açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 215 (>4) gibi yüksek bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir. Model sonucunda Dv50 için elde edilen matematiksel model ise;

$$\mathbf{Dv50 (\mu m)} = +69.49 + 24.47*A - 21.36*B - 20.16*C - 24.10*D - 19.37*A*B - 22.26*A*C - 17.41*A*D + 29.98*B*C + 15.48*B*D + 17.42*C*D + 9.03*B^2 + 2.63*D^2$$

Tablo 7.33. Tane boyut analizinde Dv50 değeri ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	78551.85	12	6545.99	1711.19	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	10777.08	1	10777.08	2817.25	< 0.0001	
B-Co Derişimi (g/L)	8215.91	1	8215.91	2147.73	< 0.0001	
C-Karıştırma (rpm)	7318.89	1	7318.89	1913.24	< 0.0001	
D-Sıcaklık (C)	10452.65	1	10452.65	2732.44	< 0.0001	
AB	6003.93	1	6003.93	1569.49	< 0.0001	
AC	7927.23	1	7927.23	2072.26	< 0.0001	
AD	4849.03	1	4849.03	1267.59	< 0.0001	
BC	13436.29	1	13436.29	3512.39	< 0.0001	
BD	3833.47	1	3833.47	1002.11	< 0.0001	
CD	4853.21	1	4853.21	1268.68	< 0.0001	
B ²	280.92	1	280.92	73.44	< 0.0001	
D ²	23.84	1	23.84	6.23	0.0231	
Artık	65.03	17	3.83			
Uyumsuzluk	62.90	12	5.24	12.27	0.0061	Anlamlı
Teorik hata	2.13	5	0.43			
Toplam	78616.88	29				
R ²	0.9992					
R ² _{adj}	0.9986					
Pred R-Squared	0.9964					
Doğru kesinlik	215.276					



Şekil 7.17. Modelden elde edilen tahmini Dv50 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv90 değerinin Tablo 7.34'deki ANOVA tablosu incelendiğinde tozun Dv90 değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu



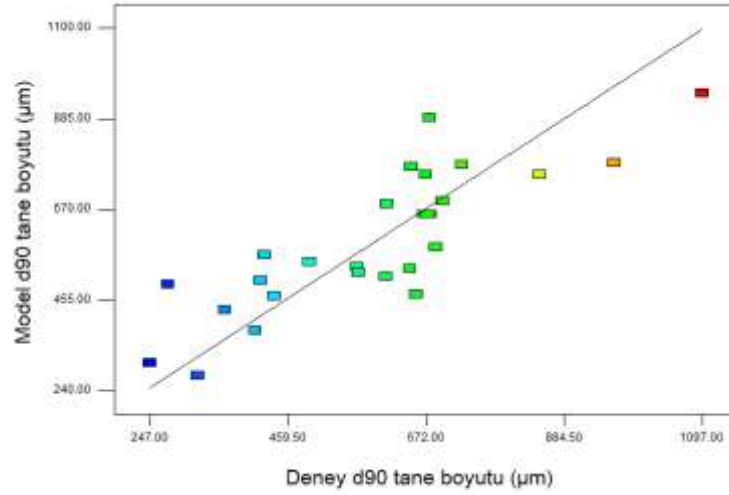
görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 3 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen Dv_{90} değerleri ile deneylerden elde edilen Dv_{90} değerlerinin Dv_{10} ve Dv_{50} sonuçları kadar olmasa da uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Uyumsuzluğun F değerinin küçük olması gerekmektedir. Bu tabloda ise F değeri 1466 olup, R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,7077 ve 0,5015 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Kısaca Dv_{50} için oluşturulan model prosesin %71'ni açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 7,7 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda Dv_{90} için elde edilen matematiksel model ise;

$$Dv_{90} (\mu m) = +658.32 + 11.83*A + 81.28*B - 9.28*C + 53.17*D + 62.44*A*C - 34.94*A*D - 46.31*B*C - 103.94*C*D - 117.98*B^2 + 104.02*C^2 + 175.02*D^2$$

Tablo 7.34. Tane boyut analizinde Dv_{90} değeri ANOVA tablosu

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	7.276E+005	12	60634.81	3.43	0.0103	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	2520.50	1	2520.50	0.14	0.7104	
B-Co Derişimi (g/L)	1.189E+005	1	1.189E+005	6.73	0.0189	
C-Karıştırma (rpm)	1549.39	1	1549.39	0.088	0.7708	
D-Sıcaklık (C)	50880.50	1	50880.50	2.88	0.1080	
AC	62375.06	1	62375.06	3.53	0.0776	
AD	19530.06	1	19530.06	1.11	0.3079	
BC	34317.56	1	34317.56	1.94	0.1814	
CD	1.728E+005	1	1.728E+005	9.78	0.0061	
A ²	82074.18	1	82074.18	4.64	0.0458	
B ²	96491.23	1	96491.23	5.46	0.0320	
C ²	28032.73	1	28032.73	1.59	0.2249	
D ²	79362.50	1	79362.50	4.49	0.0491	
Artık	3.005E+005	17	17673.79			
Uyumsuzluk	3.004E+005	12	25030.76	1466.65	< 0.0001	Anlamlı
Teorik hata	85.33	5	17.07			
Toplam	1.028E+006	29				
R^2	0.7077					
R^2_{adj}	0.5015					
Pred R-Squared	-0.1902					
Doğru kesinlik	7.663					



Şekil 7.18. Modelden elde edilen tahmini Dv90 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv90 arasındaki ilişki.

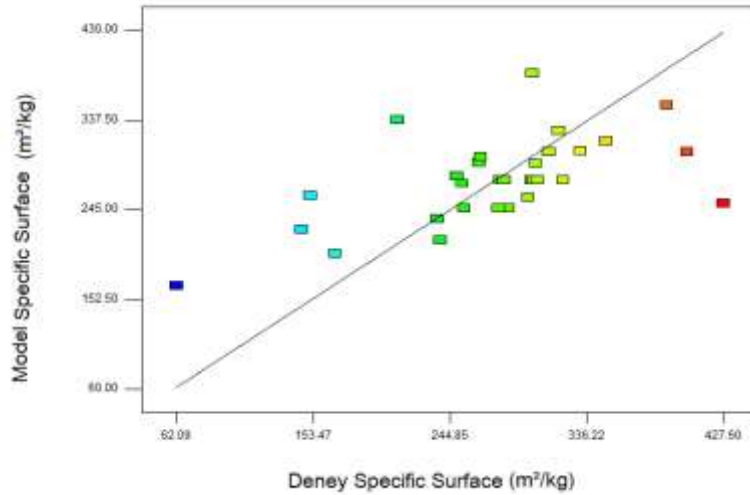
Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun özgül yüzey alanı (specific surface area) değerinin Tablo 7.35'deki ANOVA tablosu incelendiğinde tozun özgül yüzey alanı değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 6.8 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen Dv90 değerleri ile deneylerden elde edilen özgül yüzey alanı değerlerinin Dv10 ve Dv50 sonuçları kadar olmasa da uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Uyumsuzluğun F değerinin küçük olması gerekmektedir. Bu tabloda ise F değeri 15,29 olup, R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,6864 ve 0,5214 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Kısaca özgül yüzey alanı için oluşturulan model prosesin %69'nu açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 9,4 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda Özgül Yüzey Alanı için elde edilen matematiksel model ise;

$$\text{Özgül Yüzey Alanı (m}^2\text{/kg)} = +297.13 - 29.20*A + 16.53*B + 40.02*C + 23.73*D + 15.84*A*B + 9.50*A*D - 38.56*B*C - 17.48 *C*D - 77.60*B^2 + 41.90*D^2$$

Tablo 7.35. Tane boyut analizinde Özgül Yüzey Alanı değeri ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1.155E+005	10	11554.80	4.16	0.0037	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm)	15348.10	1	15348.10	5.52	0.0297	
B-Co Derişimi (g/L)	4917.34	1	4917.34	1.77	0.1991	
C-Karıştırma (rpm)	28824.81	1	28824.81	10.38	0.0045	
D-Sıcaklık (C)	10134.61	1	10134.61	3.65	0.0713	
AB	4013.54	1	4013.54	1.44	0.2441	
AD	1444.19	1	1444.19	0.52	0.4797	
BC	23793.83	1	23793.83	8.57	0.0087	
CD	4886.36	1	4886.36	1.76	0.2005	
B ²	20743.51	1	20743.51	7.47	0.0132	
D ²	6046.08	1	6046.08	2.18	0.1565	
Artık	52782.34	19	2778.02			
Uyumsuzluk	51577.85	14	3684.13	15.29	0.0036	Anlamlı
Teorik hata	1204.49	5	240.90			
Toplam	1.683E+005	29				
R ²	0.6864					
R ² _{adj}	0.5214					
Pred R-Squared	0.0035					
Doğru kesinlik	9.437					



Şekil 7.19. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen özgül yüzey alanları arasındaki ilişki.

7.3.7 Kimyasal Özelliklerin Optimizasyon Sonucu Analizleri

Nihai optimizasyon çalışmaları sonucunda katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun kimyasal özelliklerini belirlemek için tozların kimyasal bileşimlerinin analizleri yapılmıştır.

Tablo 7.36. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların ağırlıkça % kimyasal içeriği.

	A	B	C	D	Deney Sonuçları				Model Sonuçları			
					% Co	% Cu	% Fe	% Sn	% Co	% Cu	% Fe	% Sn
1	10	15	300	25	87.12	7.4	2.74	0.65	83.94	9.94	2.73	0.69
2	25	15	300	25	81.53	14.69	2.18	0.2724	81.55	14.08	2.21	0.27
3	10	25	300	25	76.79	16.8	1.97	1.21	72.31	21.06	1.98	1.19
4	25	25	300	25	61.71	33.69	2.10	0.27	65.02	29.54	2.09	0.33
5	10	15	600	25	62.39	32.29	2.57	0.4	63.17	31.01	2.56	0.42
6	25	15	600	25	64.32	30.61	2.84	1.181	66.47	27.65	2.83	1.21
7	10	25	600	25	53.81	41.87	1.46	0.77	56.45	38.67	1.46	0.82
8	25	25	600	25	61.64	33.63	2.37	1.167	54.86	39.64	2.37	1.17
9	10	15	300	55	71.34	23.59	3.39	0.491	72.80	21.87	3.41	0.47
10	25	15	300	55	54.46	42.5	2.27	0.211	56.04	40.39	2.26	0.19
11	10	25	300	55	68.03	26.94	2.49	1.912	70.10	24.58	2.49	1.91
12	25	25	300	55	54.56	41.87	1.97	1.221	48.45	47.44	1.98	1.19
13	10	15	600	55	62.89	31.78	3.26	0.035	63.80	30.61	3.27	0.15
14	25	15	600	55	53.59	41.61	2.90	0.9175	52.74	41.63	2.91	0.93
15	10	25	600	55	71.36	24.96	2.01	1.361	66.01	29.86	2.00	1.35
16	25	25	600	55	42.65	53.08	2.27	1.8472	50.06	45.22	2.28	1.83
17	10	20	450	40	76.67	19.68	3.49	0.3863	81.81	17.71	3.52	0.37
18	25	20	450	40	73.37	21.37	3.38	0.4393	72.64	27.46	3.40	0.41
19	17.5	15	450	40	72.06	24.41	2.79	2.652	69.19	31.70	2.81	2.64
20	17.5	25	450	40	54.76	42.21	2.09	3.391	62.04	39.05	2.12	3.35
21	17.5	20	300	40	57.59	39.24	2.49	0.3973	62.91	37.83	2.51	0.40
22	17.5	20	600	40	54.24	41.71	2.54	0.638	53.33	47.25	2.58	0.59
23	17.5	20	450	25	55.99	37.74	2.51	0.102	61.53	37.12	2.56	0.080
24	17.5	20	450	55	54.68	41.12	2.84	0.0079	53.56	45.87	2.86	0.14
25	17.5	20	450	40	66.9	38.69	2.96	0.9874	64.84	37.06	2.92	1.01
26	17.5	20	450	40	67.4	38.99	2.94	0.9864	64.84	37.06	2.92	1.01
27	17.5	20	450	40	68.51	39.01	2.89	0.9741	64.84	37.06	2.92	1.01
28	17.5	20	450	40	66.05	39.51	2.91	0.993	64.84	37.06	2.92	1.01
29	17.5	20	450	40	65.72	39.41	2.97	0.994	64.84	37.06	2.92	1.01
30	17.5	20	450	40	67.7	39.1	2.94	0.9883	64.84	37.06	2.92	1.01

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen metalik tozun kimyasal bileşimine göre oluşturulan matematiksel modellerin kimyasal bileşimini oldukça doğrulukla tahmin ettiği Tablo 6.12'den görülmektedir. Bu tablo incelendiğinde matematiksel modellerden elde edilen tahmini kimyasal bileşim, deneyler sonucunda elde edilen metalik tozların kimyasal bileşimine benzer olduğu görülmektedir. Bu durum ANOVA tablolarından da görülmektedir.

Tozun kimyasal bileşimindeki Co değerinin Tablo 7.37'deki ANOVA tablosu incelendiğinde toz içeriğindeki Co değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 7.20 incelendiğinde

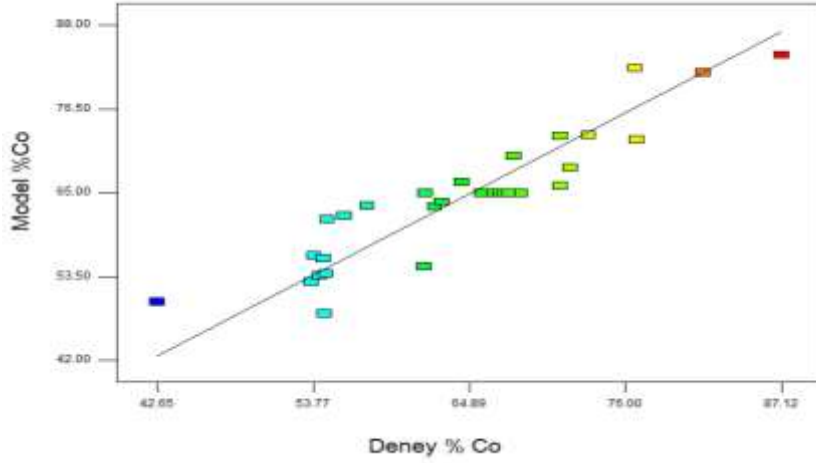


matematiksel modelden tahmin edilen %Co değerleri ile deneylerden elde edilen %Co değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Uyumsuzluğun F değerinin küçük olması gerekmektedir. Bu tabloda ise F değeri 34 olup küçük değere sahiptir., R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,8479 ve 0,7244 olduğu ve değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak toz içeriğindeki %Co değeri için oluşturulan model prosesin %85'ni açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 10 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda toz içeriğindeki **%Co miktarı** için elde edilen matematiksel model ise;
$$\% \text{ Co} = +64.89 - 4.59*A - 3.58*B - 4.79*C - 3.99*D - 1.22*A*B + 1.42*A*C - 3.59*A*D + 1.23*B*C + 2.23*B*D + 2.94*C*D + 12.62*A^2 - 6.49*C^2 - 7.07*D^2$$

Tablo 7.37. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Co tozunun ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2320.45	13	178.50	6.86	0.0003	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	378.77	1	378.77	14.56	0.0015	
B-Co Derişimi (g/L)	230.34	1	230.34	8.86	0.0089	
C-Karıştırma (rpm)	413.19	1	413.19	15.89	0.0011	
D-Sıcaklık (°C)	285.92	1	285.92	10.99	0.0044	
AB	23.99	1	23.99	0.92	0.3512	
AC	32.40	1	32.40	1.25	0.2808	
AD	206.28	1	206.28	7.93	0.0124	
BC	24.08	1	24.08	0.93	0.3502	
BD	79.79	1	79.79	3.07	0.0990	
CD	138.59	1	138.59	5.33	0.0347	
A ²	451.81	1	451.81	17.37	0.0007	
C ²	119.53	1	119.53	4.60	0.0478	
D ²	141.86	1	141.86	5.45	0.0329	
Artık	416.12	16	26.01			
Uyumsuzluk	410.66	11	37.33	34.14	0.0005	Anlamlı
Teorik hata	5.47	5	1.09			
Toplam	2736.57	29				
R ²	0.8479					
R ² _{adj}	0.7244					
Pred R-Squared	0.1265					
Doğru kesinlik	10.186					



Şekil 7.20. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Co değerleri arasındaki ilişki.

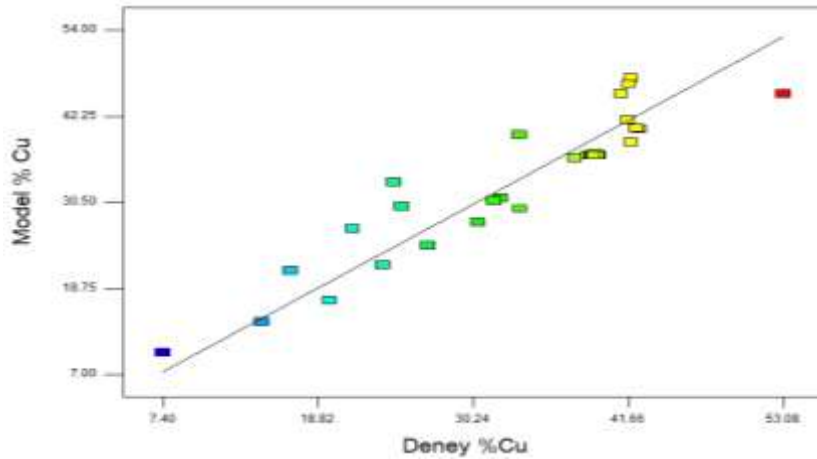
Tozun kimyasal bileşimindeki Cu değerinin Tablo 7.38'deki ANOVA tablosu incelendiğinde toz içeriğindeki Cu değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk her ne kadar anlamlı çıksa da Şekil 7.21 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen %Cu değerleri ile deneylerden elde edilen %Cu değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu tabloda ise F değeri 426 olup küçük değere sahiptir., R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,8623 ve 0,7504 olduğu ve değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak toz içeriğindeki %Cu değeri için oluşturulan model prosesin %86'nı açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 11 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda **toz içeriğindeki %Cu miktarı** için elde edilen matematiksel model ise;

$$\%Cu = +36.94+4.87*A+3.68*B+4.71*C+4.37*D+1.08*A*B-1.87*A*C+3.60*A*D-0.87*B*C-2.10*B*D-3.08*C*D-14.97*A^2+4.98*C^2+3.94*D^2$$

Tablo 7.38. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Cu tozunun ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2649.79	13	203.83	7.71	0.0001	Anlamlı
A-Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	427.68	1	427.68	16.17	0.0010	
B-Co Derişimi (g/L)	243.25	1	243.25	9.20	0.0079	
C-Karıştırma (rpm)	399.69	1	399.69	15.11	0.0013	
D-Sıcaklık (°C)	344.36	1	344.36	13.02	0.0024	
AB	18.81	1	18.81	0.71	0.4115	
AC	56.21	1	56.21	2.13	0.1643	
AD	206.86	1	206.86	7.82	0.0129	
BC	12.02	1	12.02	0.45	0.5098	
BD	70.69	1	70.69	2.67	0.1216	
CD	151.84	1	151.84	5.74	0.0292	
A ²	635.74	1	635.74	24.03	0.0002	
C ²	70.54	1	70.54	2.67	0.1220	
D ²	44.06	1	44.06	1.67	0.2152	
Artık	423.24	16	26.45			
Uyumsuzluk	422.79	11	38.44	426.60	< 0.0001	Anlamlı
Teorik hata	0.45	5	0.090			
Toplam	3073.03	29				
R ²	0.8623					
R ² _{adj}	0.7504					
Pred R-Squared	0.2285					
Doğru kesinlik	10.671					



Şekil 7.21. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Cu değerleri arasındaki ilişki.

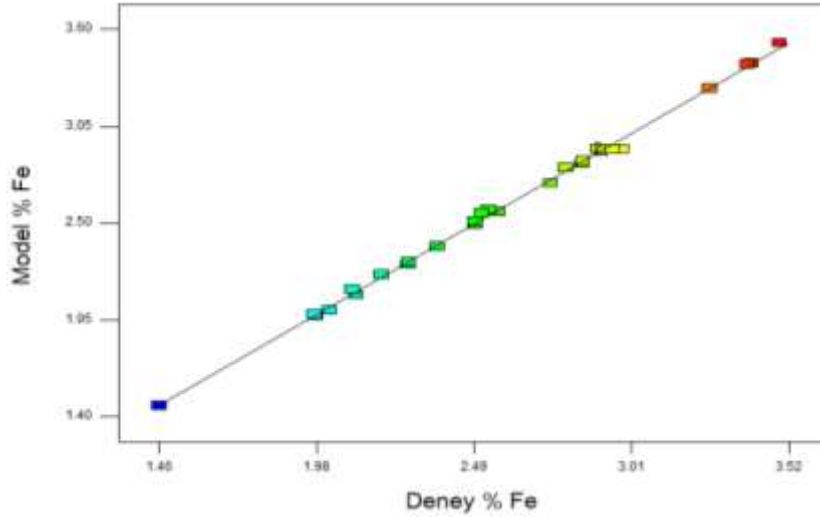


Tozun kimyasal bileşimindeki Fe değerinin Tablo 7.39'daki ANOVA tablosu incelendiğinde toz içeriğindeki Fe değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk kriteri anlamsız olduğu ve Şekil 7.22 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen %Fe değerleri ile deneylerden elde edilen %Fe değerlerinin son derece uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu tabloda ise F değeri 1,16 olup küçük değere sahiptir. R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,9978 ve 0,9957 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak toz içeriğindeki %Fe değeri için oluşturulan model prosesin %99'unu açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 92 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda **toz içeriğindeki %Fe miktarı** için elde edilen matematiksel model ise;
 $\%Fe = +2.92-0.060/A-0.34*B+0.034*C+0.15*D+0.16*A*B+0.20*A*C-0.16*A*D-0.087*B*C-0.041*B*D + 5.390E-003*C*D +0.54*A^2-0.45*B^2-0.38*C^2-0.21*D^2$

Tablo 7.39. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Fe tozunun ANOVA tablosu

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	6.81	14	0.49	482.18	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yogunluğu (A/dm)	0.065	1	0.065	64.70	< 0.0001	
B-Co Derisimi (g/L)	2.14	1	2.14	2123.33	< 0.0001	
C-Karistirma (rpm)	0.021	1	0.021	20.53	0.0004	
D-Sıcaklık (C)	0.40	1	0.40	393.82	< 0.0001	
AB	0.40	1	0.40	397.19	< 0.0001	
AC	0.62	1	0.62	616.41	< 0.0001	
AD	0.39	1	0.39	389.28	< 0.0001	
BC	0.12	1	0.12	120.02	< 0.0001	
BD	0.027	1	0.027	26.31	0.0001	
CD	4.648E-004	1	4.648E-004	0.46	0.5076	
A ²	0.77	1	0.77	762.93	< 0.0001	
B ²	0.52	1	0.52	520.37	< 0.0001	
C ²	0.37	1	0.37	362.05	< 0.0001	
D ²	0.11	1	0.11	113.36	< 0.0001	
Artık	0.015	15	1.008E-003			
Uyumsuzluk	0.011	10	1.058E-003	1.16	0.4608	Anlamsız
Teorik hata	4.550E-003	5	9.100E-004			
Toplam	6.82	29				
R ²	0.9978					
R ² _{adj}	0.9957					
Pred R-Squared	0.9932					
Doğru kesinlik	91.678					



Şekil 7.22. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Fe değerleri arasındaki ilişki.

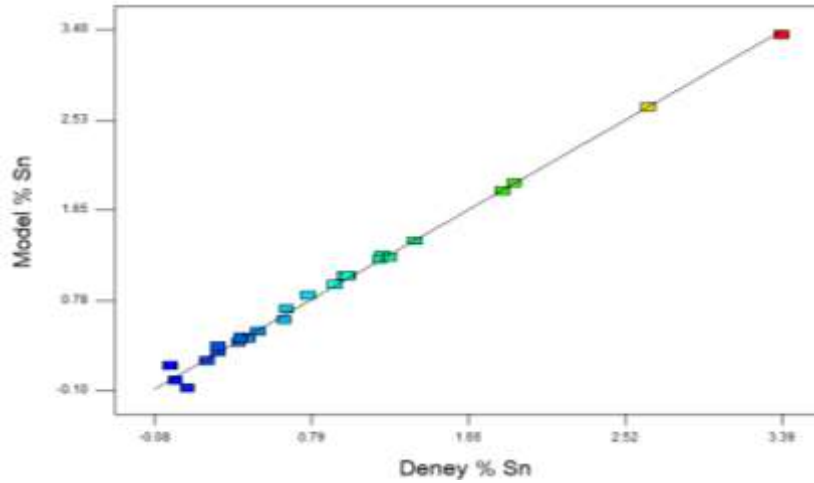
Tozun kimyasal bileşimindeki Sn değerinin Tablo 7.40'daki ANOVA tablosu incelendiğinde toz içeriğindeki Sn değeri için geliştirilen matematiksel modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk kriteri anlamsız olduğu ve Şekil 7.23 incelendiğinde matematiksel modelden tahmin edilen %Sn değerleri ile deneylerden elde edilen %Sn değerlerinin son derece uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluğun F değeri (145) biraz büyüktür. R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,9955 ve 0,9914 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak toz içeriğindeki %Sn değeri için oluşturulan model prosesin %99'unu açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 69 (>4) gibi bir değer olup modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Model sonucunda toz **içeriğindeki %Sn miktarı** için elde edilen matematiksel model ise;

$$\%Sn = +1.01 + 0.017*A + 0.35*B + 0.093*C + 0.11*D - 0.11*A*B + 0.30*A*C + 0.034*A*D - 0.024*B*C + 0.24*B*D - 0.049*C*D - 0.62*A^2 + 1.99*B^2 - 0.52*C^2 - 0.98*D^2$$

Tablo 7.40. Optimizasyonda elde edilen tozlardan yapılan XRF analizine göre Sn tozunun ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	16.45	14	1.17	239.08	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim Yogunlugu (A/dm)	5.377E-003	1	5.377E-003	1.09	0.3121	
B-Co Derisimi (g/L)	2.23	1	2.23	454.37	< 0.0001	
C-Karistirma (rpm)	0.16	1	0.16	31.99	< 0.0001	
D-Sicaklik (C)	0.22	1	0.22	44.38	< 0.0001	
AB	0.19	1	0.19	39.12	< 0.0001	
AC	1.46	1	1.46	297.39	< 0.0001	
AD	0.018	1	0.018	3.67	0.0746	
BC	8.878E-003	1	8.878E-003	1.81	0.1989	
BD	0.89	1	0.89	181.08	< 0.0001	
CD	0.039	1	0.039	7.94	0.0130	
A^2	1.01	1	1.01	205.10	< 0.0001	
B^2	10.21	1	10.21	2077.67	< 0.0001	
C^2	0.70	1	0.70	141.94	< 0.0001	
D^2	2.50	1	2.50	507.97	< 0.0001	
Artık	0.074	15	4.914E-003			
Uyumsuzluk	0.073	10	7.345E-003	144.94	< 0.0001	Anlamsız
Teorik hata	2.534E-004	5	5.068E-005			
Toplam	16.52	29				
R ²	0.9955					
R ² _{adj}	0.9914					
Pred R-Squared	0.9799					
Doğru kesinlik	69.175					



Şekil 7.23. Modelden elde edilen tahmini ve deneysel analiz sonucunda elde edilen %Sn değerleri arasındaki ilişki.



7.3.8 Co esaslı socketin OPTİMUM elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi

Önceki bölümlerde sunulan matematiksel modeller kullanılarak prosesin optimum durumda çalışmasını sağlayacak optimum bağımsız proses parametrelerinin belirlenmesi bu bölümde sunulmuştur. Bu amaç için yine Design Expert programı kullanılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tablo 7.41'de Design Expert programı kullanılarak kobalt esaslı socketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını ve prosesin anodik verimini maksimum yapan, katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarını ve katodik verimi maksimum yapan, ayrıca elde edilen metalik tozun Dv50 partikül boyutunun 60 µm olmasının sağlayan proses parametrelerinin değerleri sunulmuştur. Program bu tablodaki gibi 30 öneride sunmaktadır. Bu tabloda bunlardan sadece 5 tanesi sunulmuştur. Bunlardan ilk üçü programın sunduğu amaca uygun en iyi ilk önerilerdir. Bu tablodaki son iki (29 ve 30) öneri ise programın sunduğu son iki öneridir. Bu tablodaki ilk öneri açıklanacak olur ise elektro çözündürme-biriktirme prosesi bağımsız değişkenlerinden akım yoğunluğu 20,45 A/dm², elektrolit kobalt derişimi 25 g/L, elektrolit karıştırma hızı 567,25 rpm ve elektrolit sıcaklığı 55 °C olarak seçilir ise birim zamanda (1 saat) socket çözünme miktarı (aynı zamanda elmas geri kazanımı) ve prosesin anodik verim maksimum, katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarı ve katodik verim maksimum olacak ve bunların sırasıyla değerleri 0,96 g, %107, 0,94 g ve %106 olacaktır. Ayrıca proses bu şartlarda gerçekleştirilir ise metalik tozun Dv50 tane boyutu 60 µm olacaktır. Çünkü Design expert programına bu kıstasta eklenmiştir. Metalik tozun Dv50 tane boyutunun 60 µm seçilmesinin nedeni socket yapımında kullanılan metalik tozların Dv50 tane boyutunun 60 µm civarında olmasından dolayıdır. Ayrıca bu tablodan hedeflenen amaca % 85 oranında yaklaşıldığı (istenirlik: 0,85) anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak istenen tane boyutunu elde etmek için proses parametrelerinin ne seçilmesinin gerektiği önceki bölümlerde sunulan matematiksel modeller ve Design Expert programı kullanılarak kolaylıkla tespit edilebileceği ortaya konmuştur. Ayrıca bu bağımsız proses değişkenlerinin (akım yoğunluğu, vb.) program tarafından önerilen bu değerlerinde diğer bağımlı değişkenlerin (socket çözüme miktarı, vb.) değerleri de tahmin edilebilecektir. Böylece proses amaca göre kolaylıkla kontrol edilebilecektir.

Tablo 7.41. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve Dv50 toz boyutunu 60µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Öneri	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	[Co ²⁺] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Sıcaklık, (°C)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim, (%)	d50 (µm)	İstenirlik Desirability
1	20.45	25	567.25	55	0.96	0.94	107.27	106.57	60.00	0.85
2	20.2	25	559.29	55	0.95	0.93	107.79	106.54	60.00	0.85
3	25	24.42	480.78	40.98	1.11	1.11	99.84	106.17	60.00	0.81
29	14.05	23.36	500.71	55.00	0.70	0.61	113.59	103.95	60.00	0.63
30	18.16	24.12	345.44	38.54	0.80	0.79	103.54	107.76	60.00	0.58

Tablo 7.42’de ise Tablo 7.41’dekine benzer sonuçlar sunulmuştur. Bu tablo oluşturulur iken Tablo 7.41’dekinden farklı olarak toz partikül Dv50 boyutunun 60 µm olması değil de 60 µm’den daha küçük ($Dv50 \leq 60 \mu m$) kistası programa yüklenmiştir. Kistasın $Dv50 = 60 \mu m$ değil de $Dv50 \leq 60 \mu m$ olması bu hedefe %93 oranında yaklaşılabileceğini göstermektedir. Çünkü burada kistas tek bir değer değil bir aralık olmaktadır. Ayrıca bu amaca yüksek akım yoğunluk ile ulaşılabileceği ortaya çıktığından daha fazla soket çözünme (daha fazla elmas geri kazanımı) ve toz elde etme olanağının oluştuğunu göstermektedir.

Sonuç olarak Tablo 7.42’ye elektro çözündürme-biriktirme prosesi bağımsız değişkenlerinden akım yoğunluğu 24,86 A/dm², elektrolit kobalt derişimi 25 g/L, elktrolit karıştırma hızı 519,27 rpm ve elektrolit sıcaklığı 55 °C olarak seçilir ise birim zamanda (1 saat) soket çözünme miktarı (aynı zamanda elmas geri kazanımı) ve prosesin anodik verim maksimum, katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarı ve katodik verim maksimum olacak ve bunların sırasıyla değerleri 0,96 g, %107, 0,94 g ve %106 olacaktır. Ayrıca proses bu şartlarda gerçekleştirilir ise metalik tozun Dv50 tane boyutu 41,107 µm olacaktır. Bu durum tane boyutu $Dv50 \leq 60 \mu m$ şartınıda sağlamaktadır.

Metalik tozun kimyasal içeriği de dikkate alınarak belirlenen optimum proses parametreleri de Tablo 7.43’de sunulmuştur. Burada programa ayrıca metalik tozun kobalt içeriğinin maksimum diğer metallerin tozda bulunma oranlarının minimum olma kistası yüklenmiştir. Ayrıca toz boyutu için $Dv50 = 60 \mu m$ kistası da yüklenmiştir.

Tablo 7.42. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50 \leq 60\mu m$ yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Öneri	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	[Co ⁺²] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Sıcaklık, (°C)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim, (%)	d50 (μm)	İstenirlik Desirability
1	24.86	25.00	519.27	55.00	1.13737	1.1601	104.01	107.979	41.107	0.897
2	24.81	25.00	528.77	55.00	1.13603	1.1600	104.041	107.949	41.560	0.897
22	23.33	21.55	600.00	55.00	1.02326	1.077	100.873	106.006	36.814	0.813
29	17.25	25.00	300.00	32.93	0.759504	0.7748	105.081	106.782	59.999	0.648
30	11.42	22.41	300.00	25.00	0.55554	0.5277	110.947	106.236	59.774	0.449

Program yine 30 adet öneride bulunmuş ve bunlardan 5 tanesi Tablo 7.43'de sunulmuştur. Bu tablo incelendiğinde altı kıstasın (1. Maksimum soket çözünme miktarı, 2. Maksimum anodik verim, 3. Maksimum miktarda toz üretimi, 4. maksimum katodik verim, 5. $Dv50 = 60 \mu m$, 6. Tozun Co içeriğinin maksimum ve diğer metallerin minimum oranda bulunması) birlikte en iyi oranda sağlandığı optimum parametrelerin 25 A/dm² akım yoğunluğu, 23,73 g/L kobalt derişimi, 43,98 °C sıcaklık ve 457,94 rpm karıştırma hızı olduğu görülmektedir.

Tablo 7.43. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50 = 60\mu m$ ve toz metal kobalt yüzdesini maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Öneri	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	[Co ⁺²] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Sıcaklık (°C)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (μm)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn	Desirability
1	25.00	23.73	457.94	43.98	1,10	1,11	99,4	106,4	60	67	32	3	2	0.658
2	25.00	23.73	484.84	42.22	1,10	1,11	99,2	106,2	60	67	32	3	2	0.658
3	25.00	23.80	484.44	42.09	1,10	1,11	99,3	106,2	60	68	32	3	2	0.658
29	17.79	17.36	404.90	55.00	0.75	0.72	99,4	101,4	60	54,4	44,5	2,9	0,3	0,476
30	15,05	24,65	373,58	28,14	0,72	0,67	110,7	103,6	60	62,5	36,1	1,9	2,0	0,467

Son olarak da Tablo 7.44'de kobalt esaslı soketten üretilen metalik tozun $Dv50$ tane boyutunun $\leq 60\mu m$ olduğu ve ayrıca maksimum kobalt içeriğine olması istendiğinde elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin hangi değerlerde olması gerektiği sunulmuştur. Programın sunduğu 25 öneriden 5 tanesi bu tabloda verilmiştir. 1. önerideki eğer 25 A/dm² akım yoğunluğu, 23,93 g/L kobalt derişimi, 46,74 °C sıcaklık ve 385,02 rpm karıştırma hızı şartları seçilirse hem birim zamanda (1 saat) soket çözünme miktarı (elmas geri kazanımı), toz oluşum miktarı, anodik verim ve katodik verim maksimum olacak hem de $Dv50$ tane boyutu $\leq 60\mu m$ ve elektrolitik metal tozunun %Co içeriği maksimum koşulları sağlanmış olacaktır. Ancak bu tablodan görüldüğü gibi öneri 27 deki elektro çözündürme-biriktirme



parametreleri kullanılır ise daha yüksek (%70) kobalt içeriğine sahip toz üretilebilir. Fakat bu durumda birim zamanda soket çözünme miktarı (dolayısıyla elmas geri kazanımı) ve katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı oldukça düşük olacaktır. Başka bir ifadeyle bütün koşulların amaçlandığı gibi olması için en iyi optimum elektro çözündürme-biriktirme parametreleri 1. öneri ile sağlanmaktadır.

Geliştirilen matematiksel model eşitlikler kullanılarak, istenilen amaca ulaşmak için proses parametrelerinin ne olacağı kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca bu şartlarda soket çözünme ve toz metal oluşum miktarının ne olacağı gibi birçok sonuçta belirlenebilir.

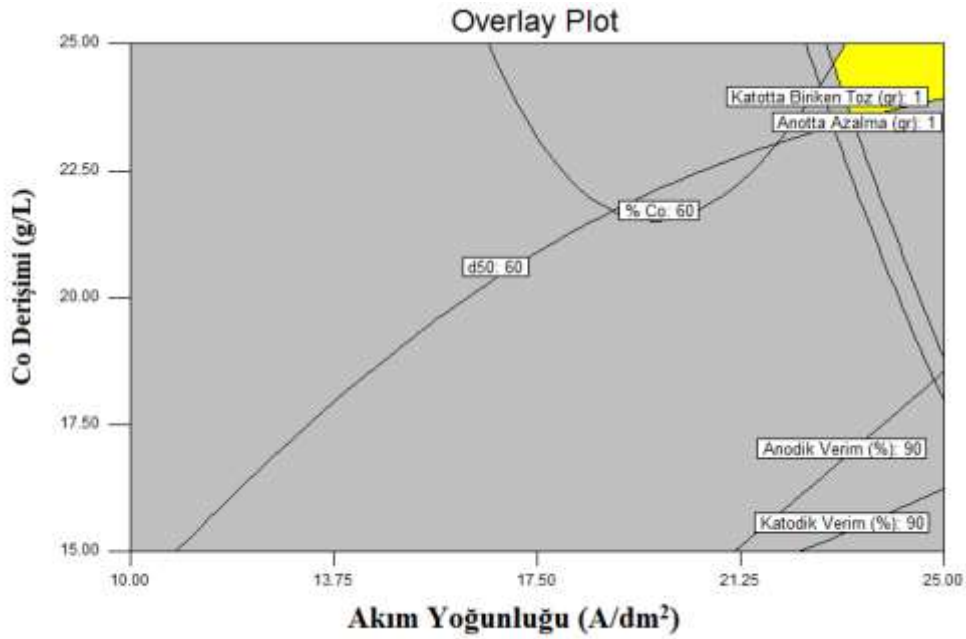
Bu çalışmalar ile kobalt esaslı soketler için nihai hedefe ulaşılmış ve bu aşamadan sonra belirlenen bu optimum şartlar yine proje kapsamında geliştirilen prototipte uygulanarak büyük ölçekli uygulamalar için optimum şartlar test edilmiş olunacaktır.

Tablo 7.44. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve $Dv50 \leq 60\mu\text{m}$ ve toz metal kobalt yüzdesini maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

Öneri	Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	$[\text{Co}^{+2}]$ (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	d50 (μm)	% Co	% Cu	% Fe	% Sn	Desirability
1	25.00	23.93	385.02	46.74	1.07	1.10	96.73	106.8	60.0	64.3	34.8	2.8	1.5	0.600
11	25.00	23.50	452.18	50.66	1.10	1.12	99.82	106.9	49.3	61.7	36.8	2.9	1.3	0.586
15	12.69	23.46	300.01	25.00	0.61	0.59	111.3	105.6	60.0	65.5	29.6	2.0	0.3	0.573
24	11.84	22.47	349.70	25.11	0.59	0.53	111.5	105.0	60.0	70.0	25.8	2.4	0.01	0.553
25	23.43	25.00	325.71	43.51	0.98	1.04	96.0	107.8	60.0	60.1	39.5	2.2	2.3	0.552

Ayrıca simülasyon optimizasyon sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği Şekil 7.24'de verilmektedir. Bu grafik elektro çözündürme-biriktirme prosesini en çok etkileyen iki bağımsız değişken olan akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişimi değişkenlerine bağlı olarak çizilmiştir. Diğer bağımsız değişkenlerin değerleri de Tablo 7.44 de 1. öneride verilen optimum değerler sabit olarak alınmıştır. Başka bir ifadeyle bu grafik oluşturulurken elektrolit karıştırma hızı 385,02 rpm ve elektrolit sıcaklığı 46,74 $^{\circ}\text{C}$ olarak sabit alınmış, akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişimi değişken olarak seçilmiştir. Ayrıca bu grafik çizilirken şu kısıtlamalarda; partikül $Dv50$ boyutu $\leq 60\mu\text{m}$, metalik tozun % Co içeriği ≥ 60 , katodik verim $\geq \%90$, anodik verim $\geq \%90$, soket çözünme miktarı (g) ≥ 1 ve katot elektrot üzerinde biriken metalik toz miktarı (g) ≥ 1 programa yüklenmiştir. Bu kısıtlamalara göre aşağıdaki

grafik elde edilmiştir. Bu grafiğe göre elektro çözündürme-biriktirme prosesinde akım yoğunluğu ve elektrolit kobalt derişim grafikteki sarı bölgenin içerisinde kalacak şekilde seçilir ise yukarıda bahsedilen şartları sağlayacak şekilde kobalt esaslı socketin çözüneceğini (dolayısıyla elmasın geri kazanılacağını) ve katot elektrot üzerinde biriken metalik tozunda yine yukarıda bahsedilen şartları sağlayacağını göstermektedir. Sonuç olarak böylece iyonik sıvı içerikli elektrolit kullanılarak kobalt esaslı socketin elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin proje amacına göre optimizasyonu tamamlanmıştır. Önümüzdeki dönemde bu optimum şartlar prototip sistemde denenecektir.



Şekil 7.24. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği.

7.3.9 Üretilen Tozun Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu

Tablo 7.41'de verilen optimum noktalardan 1. Sırada yer alan deney koşullarında doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyleri hücrede 1 saat ve prototipte 3 saat sürdürülmüştür. Deney sonuçları Tablo 7.46'da verilmiştir. Prototip çalışmalarında deneylerde kullanılan kobalt socketler kullanılarak yapılmıştır. Hurda socketler seçilirken kobalt kompozisyonu %15'ten yüksek olan socketler seçilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere deney socketleri ile yapılan

Tablo 7.46. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri

	Akım Y. (A/dm ²)	Cu ²⁺ (g/L)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)
Model	20	25	55	567	0,96	0,94	107,27	106,57
Prototip 3 saat	20	25	55	0	32,62	31,15	62,40	59,60
Deney soket hücre 1 saat	20	25	55	567	0,947	0,914	122,66	123,18
Hurda soket hücre 1 saat	20	25	55	567	0,869	0,823	109,49	109,94

deneylerde ANOVA analizi anlamlı olan soket çözünme miktarı ve anodik verim değerlerinin modelin tahmini sonuçlarına yakın sonuçlara ulaşılmıştır. Hurda soketlerle hücre içinde yapılan deneylerin sonuçlarında farklılıklar görülmektedir. Hurda soketler ile yapılan deneyde anodik ve katodik verim sonuçlar model ile uyumlu olduğu görülmektedir. Hurda soketin çözünme davranışının deney soketine benzer olduğu görülmektedir.

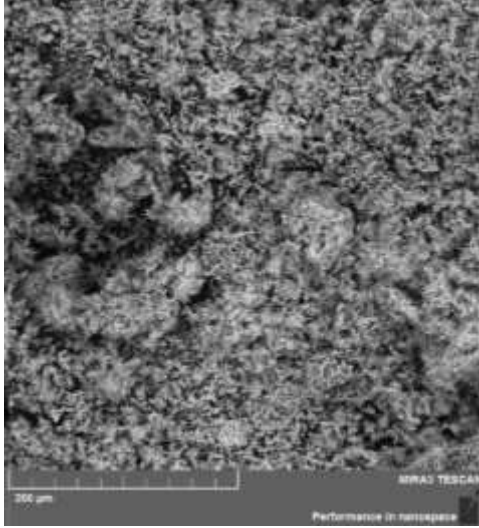
Tablo 7.45. Optimum koşullarda üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri

	%Co	%Cu	%Fe	%Sn
Prototip 3 saat	80,12	13,14	5,02	1,15
Deney soket hücre 1 saat	58,53	35,34	1,26	3,76
Hurda soket hücre 1 saat	22,96	74,89	1,61	

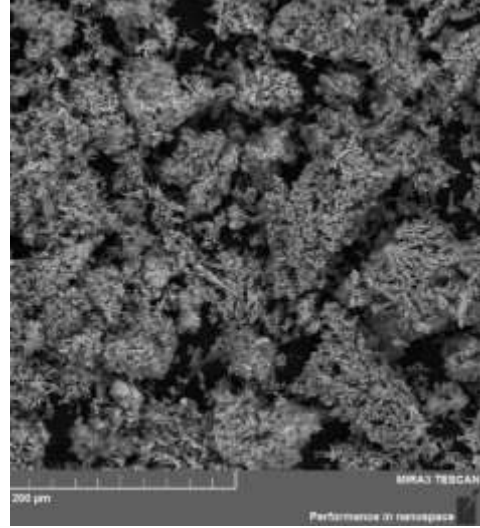
Tablo 7.47'de ise üretilen tozların XRF analizi sonrasında kimyasal kompozisyonu görülmektedir. Prototipten üretilen tozun tane boyut analizi yapılmıştır.

Tablo 7.47. Prototipten üretilen tozun tane boyut analizi

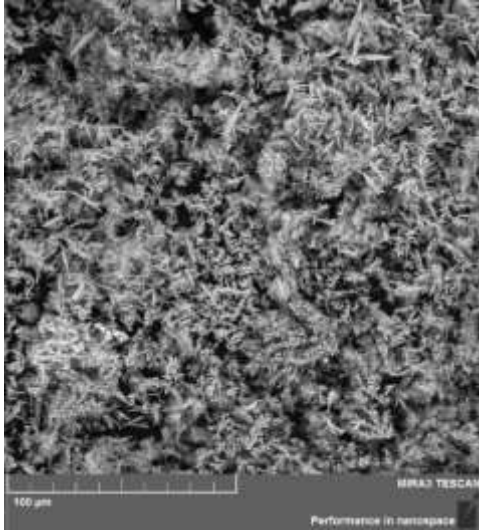
	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
Kobalt (Prototip)	10,5	48,1	329,0	288,5



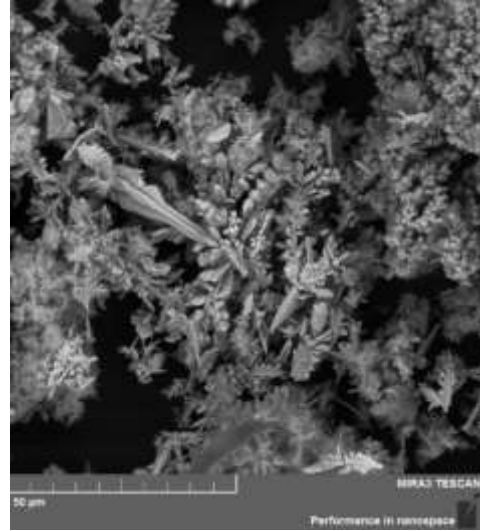
Deney Soketi 1000X



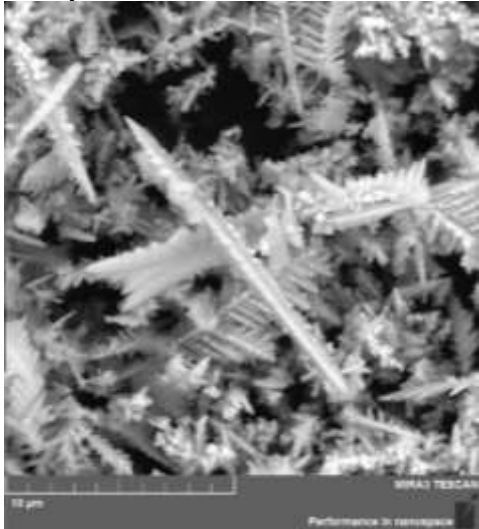
Hurda Soket 1000X



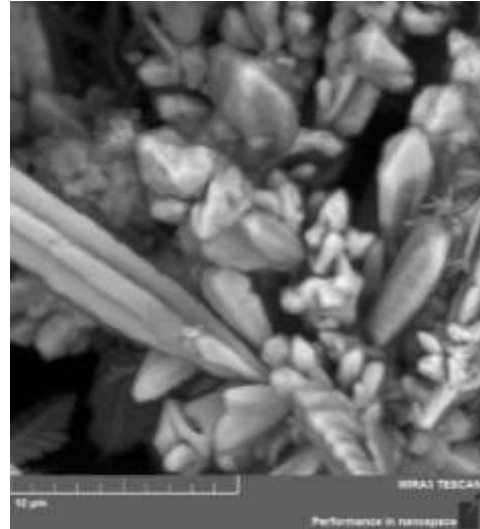
Deney Soketi 2000X



Hurda Soket 2000X



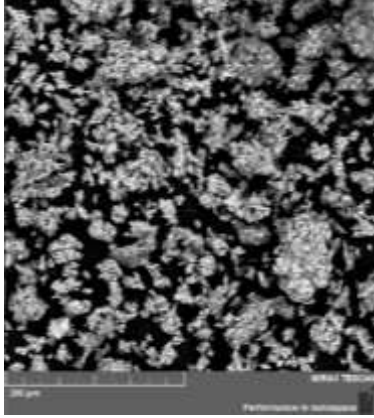
Deney Soketi 10000X



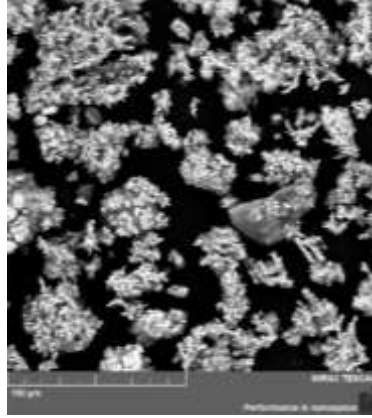
Hurda Soket 10000X

Şekil 7.25. Deney soketi ile Hurda soketlerden üretilen tozların SEM fotoğrafları.

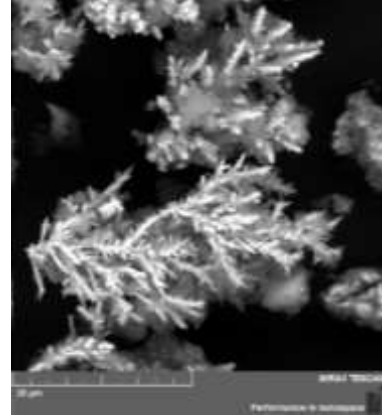
Şekil 7.25’de deney soketi ve hurda soket ile yapılan deneylerden sonra üretilen tozların SEM fotoğrafları görülmektedir. Genel olarak iki soketle üretilen tozun morfolojisinin benzer olduğu görülmektedir. Fakat hurda sokette dentritik formda tozların daha fazla olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Tablo 7.45 incelendiğinde hurda soketin bakır kompozisyonunun daha fazla olduğu görülmektedir. Bu dentritik tozların daha fazla olması bakır kompozisyonunun yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Prototip 500x



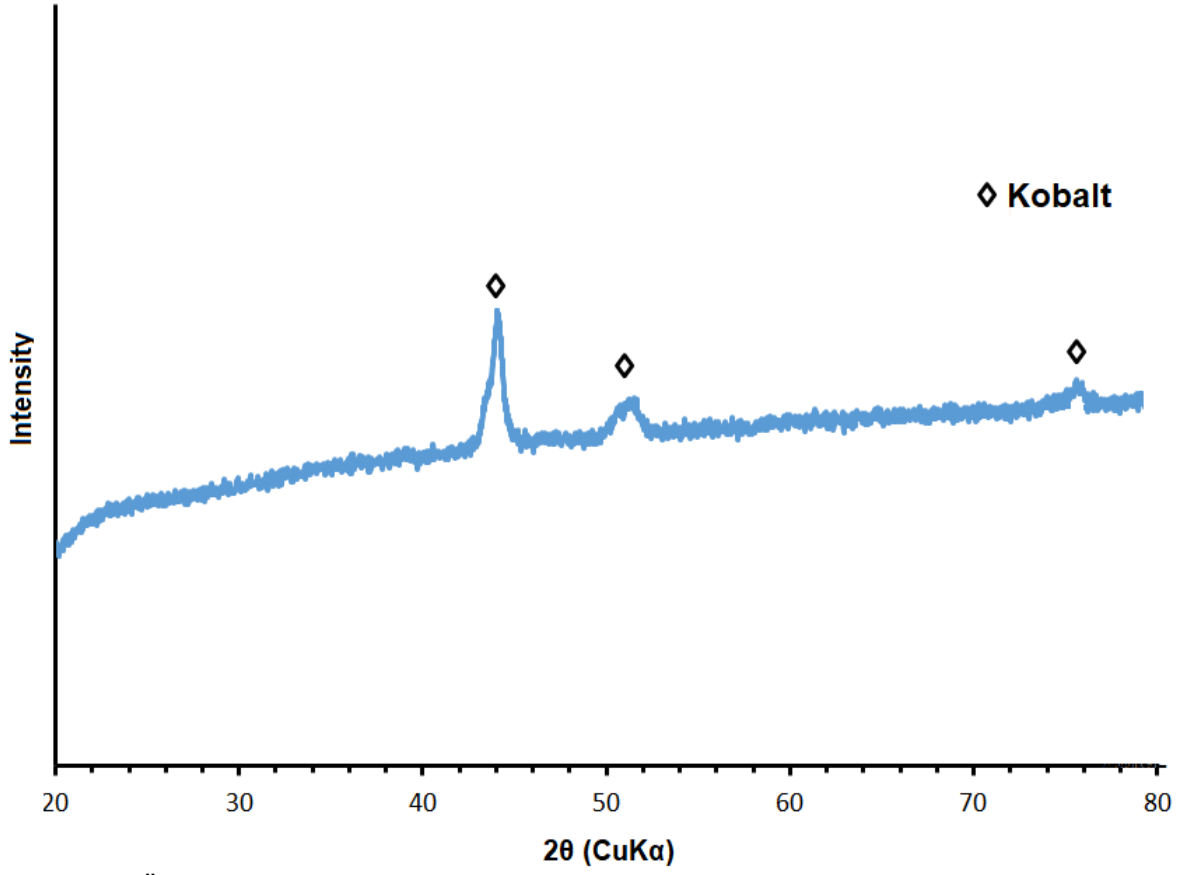
Prototip 2000x



Prototip 5000x

Şekil 7.26. Prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafları

Şekil 7.26’da ise prototipte üretilen tozun SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğraflardan anlaşılacağı üzere deney hücresinde üretilen tozdan daha küçük tane boyutuna sahip tozlar üretilmiştir. Prototip çalışmalarında deney hücresinde kullanılan elektrolit kullanılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu ve anot katot arası mesafe hücre ile prototip deneyinde aynı şekilde tutulmuştur. Prototip çalışmalarında hücrede yapılan deneylerden tek farklılık karıştırma hızıdır. Prototipte elektrolitin karıştırılması için anot ve katot yüzeyindeki elektroliti yenilemek için peristatik pompa kullanılmıştır. Anot ve katot yüzeyindeki reaksiyonların kinetiği değiştiği için tane morfolojisinde ve kimyasal kompozisyonda farklılıklar Şekil 7.26’da görülmektedir.



Şekil 7.27. Üretilen tozun XRD analizi

Prototipten üretilen tozun XRD analizi Şekil 7.27’de verilmiştir. XRD analizinden anlaşılacağı üzere üretilen tozda oksitli bileşen bulunmamaktadır. Bu nedenle kobalt tozlarına indirgeme işlemine gerek olmadığı anlaşılmıştır.

8. BRONZ ESASLI SOKETLERİN SULU ELEKTROLİT ÇALIŞMALARI

8.1 Bronz Esaslı Soketlere Yönelik Yapılan Ön Çalışmalar

Bu bölümde bronz esaslı soketlerden bronz tozu üretimine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda bronz kaplamaların üretilmesinde kullanılan elektrolitlerle denemeler yapılarak çalışmalara başlanmıştır. Bu çalışmalarda 8,61 g/L SnC_2O_4 oksalat, 12,57 g/L CuC_2O_4 , 135 g/L $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, (Amonyum oksalat) 3,71 g/L $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (oksalik asit) içeren elektrolit kullanılmıştır. Elektrolit sıcaklığı 55 °C'ye ve elektrolitin başlangıç pH değeri ise 3,5 olarak belirlenmiştir Altınok (2008). Deney sonrası makro fotoğrafları Şekil 8.1'de incelendiğinde anot yüzeyinde kirlilik gözlenmektedir. Katot yüzeyinde çok ince bir kaplama filmi olduğu gözlemlenmiştir. Elektro çözündürme deneyleri sonrasında elektrolit dibine çökelen bakır tuzları Şekil 8.1'de görülmektedir. Deney sonrası sokette çözünme miktarı 0,013 g olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla yapılan çalışmalarda soketin çözünme miktarı yeterli değildir ve katot yüzeyinde ince bir kaplama filmi olduğu için çalışmalara farklı elektrolit denemeleri ile devam edilmiştir.



Şekil 8.1. Bronz kaplama banyosunda yapılan elektro çözündürme deney fotoğrafları.

Orhan vd. bakır kalay alaşım tozunun üretimine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında 0,5M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ elektrolite eklediklerini bildirmişlerdir Orhan vd. (2008). Bu çalışma esas alınarak elektrolit olarak 0,5M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 40g/L Cu, Cu/Sn oranı ise 0,9 olarak belirlenerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde ise sodyum tripoli fosfatın elektrolit içinde çözünmediği ve anot yüzeyinde metalik toz dışında farklı yapılarında olduğu Şekil 8.2'de görülmektedir. Tablo 8.1'de ise elektro çözündürme biriktirme prosesinde yapılan deneylerin verileri görülmektedir. Tablo 8.1'de Br1 kodlu deneyde üretilen tozun XRF değerleri incelendiğinde %P değerinin 8,89 olarak tespit edilmiştir. Elektrolit içerisinde oluşan bu

yapının XRF değerine bakıldığında ise balans değeri % 46,05 olarak görülmektedir. Deneilerin kimyasal karakterizasyonu için portatif XRF cihazı kullanılmıştır. XRF cihazı H - Mg arasında kalan elementleri tanıyamadığı için balans olarak nitelendirmektedir.



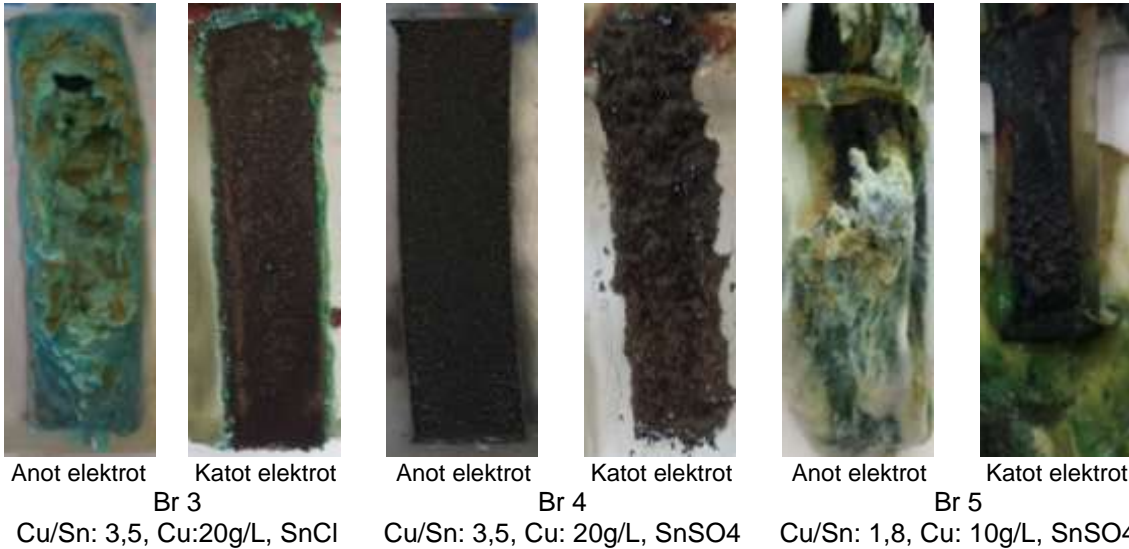
Anot elektrot Katot elektrot

Br 2

Cu/Sn: 0,9, Cu: 40g/L SnCl

Şekil 8.2. Br2 deneyi (40 g/L Cu, Cu/Sn = 0,9 , 0.5 M Na₅P₃O₁₀, 15 A/dm², 200 rpm, oda sıcaklığı)

Dolayısıyla elektrolitte oluşan çamurumsu yapının hidroksitli bir yapı olduğu düşünülmektedir. Anotların yüzeyinde oluşan bu yapı çözünmeyi engelleyecek bir pasif tabakaya neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra üretilen tozun bileşimini kirletebilmektedir. Na₅P₃O₁₀ eklenerek yapılan çalışmalarda SnSO₄ ve SnCl'nin etkisi incelenmiştir. Elektrolite SnCl yerine SnSO₄ eklenerek çalışmalar yapılmıştır. SnSO₄ ile yapılan çalışmanın fotoğrafları Şekil 8.3'de verilmiştir.



Anot elektrot Katot elektrot

Br 3

Cu/Sn: 3,5, Cu:20g/L, SnCl

Anot elektrot

Br 4

Cu/Sn: 3,5, Cu: 20g/L, SnSO₄

Anot elektrot

Br 5

Cu/Sn: 1,8, Cu: 10g/L, SnSO₄

Şekil 8.3. Na₅P₃O₁₀ eklenerek yapılan deneyleri sonrası anot ve katot fotoğrafları

Fotoğraflar incelendiğinde SnSO₄ eklenerek yapılan deney sonunda anot ve katot yüzeyinin daha temiz olduğu görülmektedir. Fakat bu iki deneyde de (Br 3,4) yeterince toz elde edilememiştir.

Tablo 8.1. Na₅P₃O₁₀ içeren elektrolit kullanılarak yapılan deneyler

	Cu/Sn Oranı	Sn Tuzu	Cu Derişimi (g/L)	Na ₅ P ₃ O ₁₀ Derişimi (M)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun %		
									ağırlıkça kompozisyonu		
									Cu	Sn	P
Br2	0,9	SnCl	40	0,5	0,57	0,977	88,42	151,55	61,3	25,5	8,89
Br3	3,5	SnCl	20	0,5	0,578	-	80,19	0,03	-		
Br4	3,5	SnSO ₄	20	0,5	0,382	-	53,13	0,03	-		
Br5	1,8	SnSO ₄	10	0,05	0,539	0,239	74,30	34,55	77,3	15,0	5,97

Denemelere Na₅P₃O₁₀ miktarı düşürülerek devam edilmiştir. Şekil 8.3'de 0,05M Na₅P₃O₁₀ eklenerek yapılan çalışmanın (Br 5) makro fotoğrafı görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere elektrolitte, anot ve katot üstünde kirlilikler giderilememiştir.

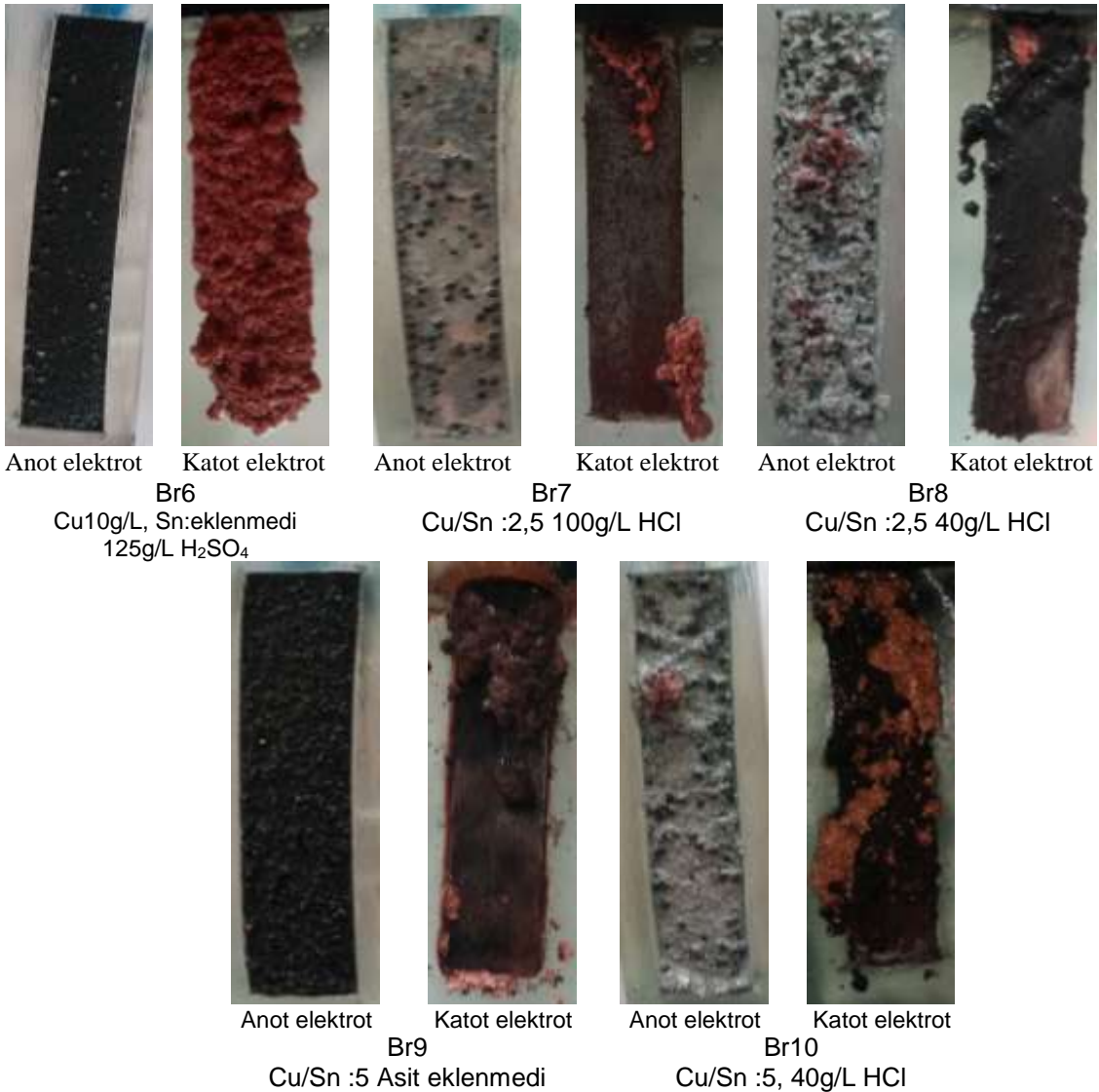
Anotta ve kattota kirliliğin giderilmesine yönelik çalışmalara elektrolit kompozisyonu değiştirilerek devam edilmiştir. Bu denemelerde sodyum tripolifosfat eklenmeden deneyler yapılmıştır. Br 6 nolu deneyde SnSO₄ veya SnCl eklenmeden deney yapılmıştır ve 125 g/L sülfürik asit kullanılmıştır. Anot 0,408 g çözülmüştür ve anodik verim %56 olarak hesaplanmıştır. Önceki bakır ve kobalt elektro çözdürme verileri ile kıyaslandığında verimin düşük olduğu görülmüştür ve verimin artırılması için HCl asit ile denemeler yapılmıştır.

Tablo 8.2. Elektrolit asit derişiminin etkisini inceleyen ön çalışmalar.

Deney adı	Cu/Sn orsnı	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Asit Derişimi (g/L)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun %		
								ağırlıkça kompozisyonu		
								Cu	Sn	P
Br6	10g/L Cu	15	125 H ₂ SO ₄	0,408	0,503	56,358	78,680	98,90	0,47	-
Br7	2,5	15	100 HCl	0,745	0,81	101,69	100,425	98,26	1,32	-
Br8	2,5	15	40 HCl	0,682	1,042	95,570	147,846	87,09	12,11	-
Br9	5	15	-	0,385	0,641	53,542	87,360	81,42	17,67	-
Br10	5	15	40 HCl	0,730	0,996	101,71	141,994	88,43	11,21	-

*Deneylerde elektrolit bakır derişimi 10g/L sabit tutulmuştur. Cu /Sn oranına bağlı olarak Sn oranı değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Deneyler 1 saatte tamamlanmıştır.

Br 7 nolu deneyde ise 100g/L HCl asit ile deney yapılmıştır. Anodik verim %101, katodik verim ise %100 olarak hesaplanmıştır. Fakat tozun XRF analizinde %Sn 1,32 olduğu anlaşılmıştır. Bu ise bronz tozu üretimi için amaçlanan toz kompozisyonundan uzaktır. Elektrolite 50g/L HCl eklenerek Cu /Sn miktarları değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Br 8,10 nolu deneylerde katotta toplanan toz miktarının anodun çözünme miktarından daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Br 8,10 nolu deneylerden üretilen tozların XRF analizinde Sn miktarı sırasıyla %12 ve %11 olarak bulunmuştur. Bu nedenle 40g/L HCl asit ile denemelere devam edilmiştir.



Şekil 8.4. Elektrot asit derişiminin etkisini gösteren makro fotoğraflar.

8.2.1 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Bronz esaslı soketlerin elektro çözündürme biriktirme çalışmalarında akım yoğunluğunun etkisi bu başlık altında incelenmiştir. Deneylerde akım yoğunluğu 5,10,15,20 A/dm² olarak



seçilmiştir. Bu çalışmalarda elektrolit bakır ve kalay kaynağı olarak sülfatlı tuzlar eklenmiştir (CuSO_4 , SnSO_4). Elektrolit Cu derişimi 10g/L olarak seçilmiş, Cu/Sn oranı 2,5, asit derişimi ise 40g/L (0,5M) olarak sabit tutulmuştur.

$$\% \text{Katodik Verim} = \frac{(m_{\text{toz}}) * n * F}{(A * M_{\text{Cu}} + B * M_{\text{Sn}} + C * M_{\text{Fe}} + D * M_{\text{Si}}) * I * t}$$

$$\% \text{Katodik Verim Oksijen Çıkarılarak} = \frac{((m_{\text{toz}} * \text{Balans})/100) * n * F}{(A * M_{\text{Cu}} + B * M_{\text{Sn}} + C * M_{\text{Fe}} + D * M_{\text{Si}}) * I * t}$$

m_{toz} : Üretilen tozun ağırlığı (g)

Balans: XRF sonuçlarında Mg-U dışında kalan elementlerin % değeri (oksitli bileşenler)

A+B+C+D= 1 için

A:Toz kompozisyonunda bakır %

B:Toz kompozisyonunda kalay %

C:Toz kompozisyonunda demir %

D:Toz kompozisyonunda silis %

n: Valans sayısı (+2)

F: Faraday sabiti (96487 C/mol)

I : Uygulanan akım

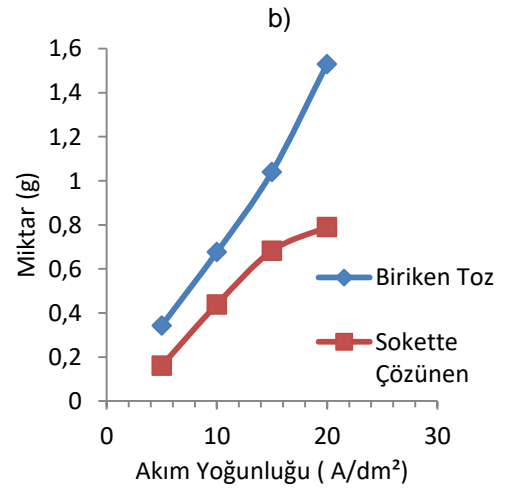
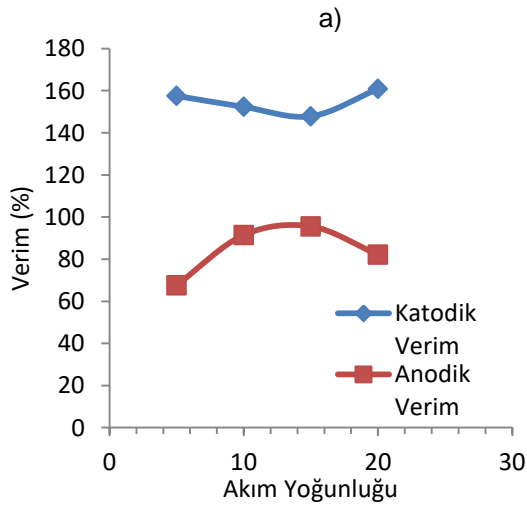
t: Elektro çözündürme biriktirme deney süresi

Şekil 8.5a'da bronz esaslı soketlerde yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu 15 A/dm²'ye arttırıldıkça anodik verimin ve soketteki çözünme miktarının arttığı görülmektedir. 20 A/dm² akım yoğunluğunda ise anodik verimin azaldığı görülmektedir. Tablo 8.3'de akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri görülmektedir. Deney verileri incelendiğinde katodik verim değerlerinin %140'ın üstünde olduğu görülmektedir. Faraday kanununda yapılan hesaplamalar iyonların metallere indirgenmesi esasına dayanır. Katot yüzeyinde oksitlenen tozların ağırlıkları metalik formda indirgenen tozlara göre daha yüksek olacaktır. Bu nedenle katodik verimin yüksek çıkması tozların oksitlenmiş olabilmesi ile ilişkilendirilebilir. %O çıkartılarak yapılan katodik verim hesaplamaları Tablo 8.3'de verilmiştir. Metal modunda yapılan analizlerde karakterize edilen numunenin tamamının metalik formda olduğu durumlarda kullanılır. Mining modu ise oksitli bileşenlerin analizinde kullanılır. Fakat tozların karakterizasyonunda kullanılan XRF cihazı periyodik cetvelde Mg'dan U'ya kadar olan elementleri tanıyabilmektedir. Bu elementlerin dışındaki elementleri ise mining modunda Balans olarak nitelendirmektedir. Dolayısıyla katodik verim hesaplanırken XRF'de mining modunda ölçümlerde yapılarak elde edilen Balans değeri aşağıdaki eşitlikte çıkartılarak tekrar hesaplanmıştır.

Tablo 8.3.Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun anodik ve katodik verimin etkisi.

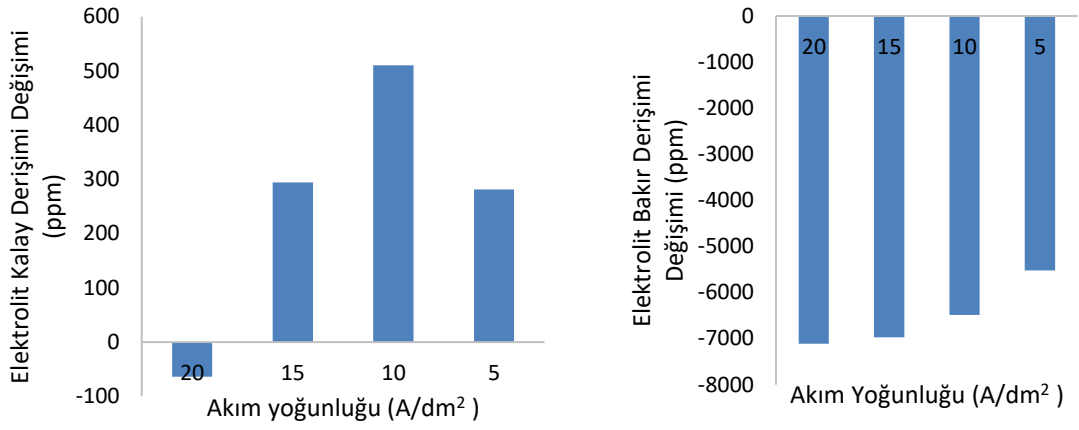
Deney adı	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	%O çıkartılarak Hesaplanan Katodik verim (%)	Metal Tozunun Ağırlıkça Bileşimi	
							Cu	Sn
Br11	5	0,161	0,343	67,658	157,512	108,375	96,81	2,80
Br12	10	0,439	0,676	91,474	152,322	104,777	94,91	4,83
Br13	15	0,682	1,04	95,570	147,846	95,531	87,09	12,11
Br14	20	0,791	1,53	82,141	160,854	78,429	85,44	13,86

Yapılan deneyler sonucunda 5 A/dm² ve 10 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneyler sonucunda elde edilen tozun XRF değerlerine bakıldığında sırasıyla %Sn değerleri %2,80 ve %4,38 olduğu Tablo 8.3'de görülmektedir. Bu değerlerin istenilen %Sn değerlerine (%10 ve üstü) uzak olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu 15 ve 20 A/dm² olarak uygulandığında ise üretilen tozun kimyasal kompozisyonunda Sn değerinin sırasıyla %12 ve %13 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan Sn'nin katot yüzeyinde indirgenmesi için daha yüksek akım yoğunluklarının uygulanması gerektiği anlaşılmaktadır. Elektro çözündürme biriktirme prosesinin uzun süre elektrolite metal tuzları eklemeyen çalışabilmesi için anodik verim katodik verimden yüksek olması istenir. Böylece üretilen toz anottan çözünen metal iyonları ile üretilir prosesin devamı sağlanır. Bu nedenle 15 A/dm² akım yoğunluğu ile çalışmalara devam edilmiştir.

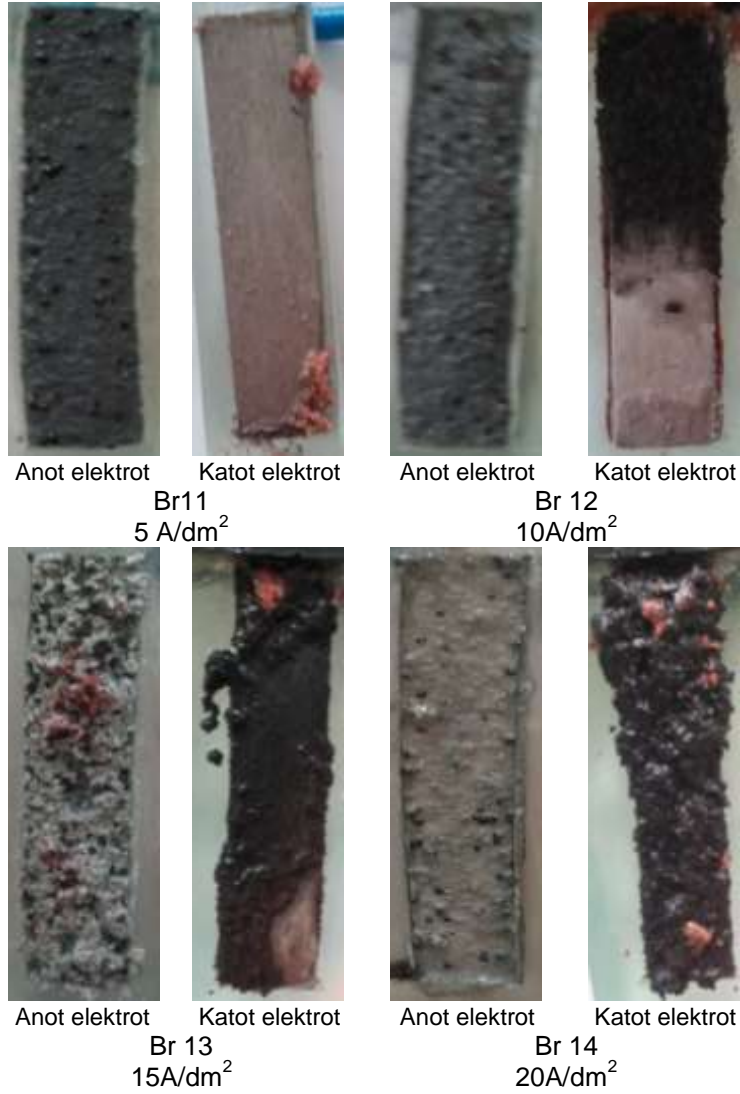


c)

d)

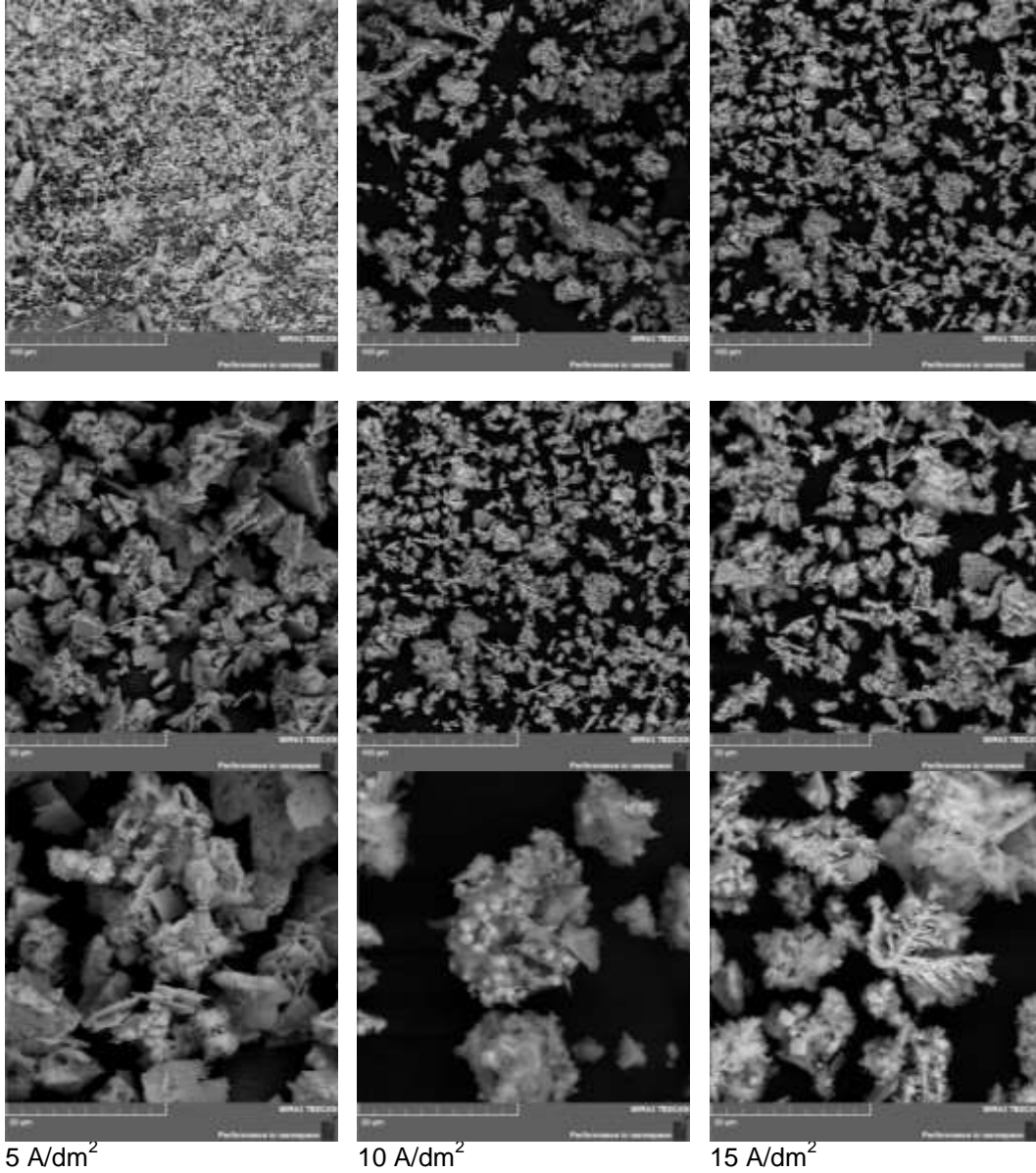


Şekil 8.5.Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini gösteren grafikler.



Şekil 8.6. Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları

Elektrolite uygulanan akım yoğunluğunun etkisini incelemek üzere yapılan çalışmalarda üretilen tozların SEM fotoğrafları Şekil 8.7’de verilmiştir. $5A/dm^2$ ile yapılan deneylerde plaka şeklinde toz partikülleri görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça tane boyutunun düştüğü görülmektedir. $15A/dm^2$ akım yoğunluğu uygulanan deneyden üretilen tozların morfolojisi incelendiğinde ise dentritik yapılı tozların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 8.7. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

8.2.2 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Bakır Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

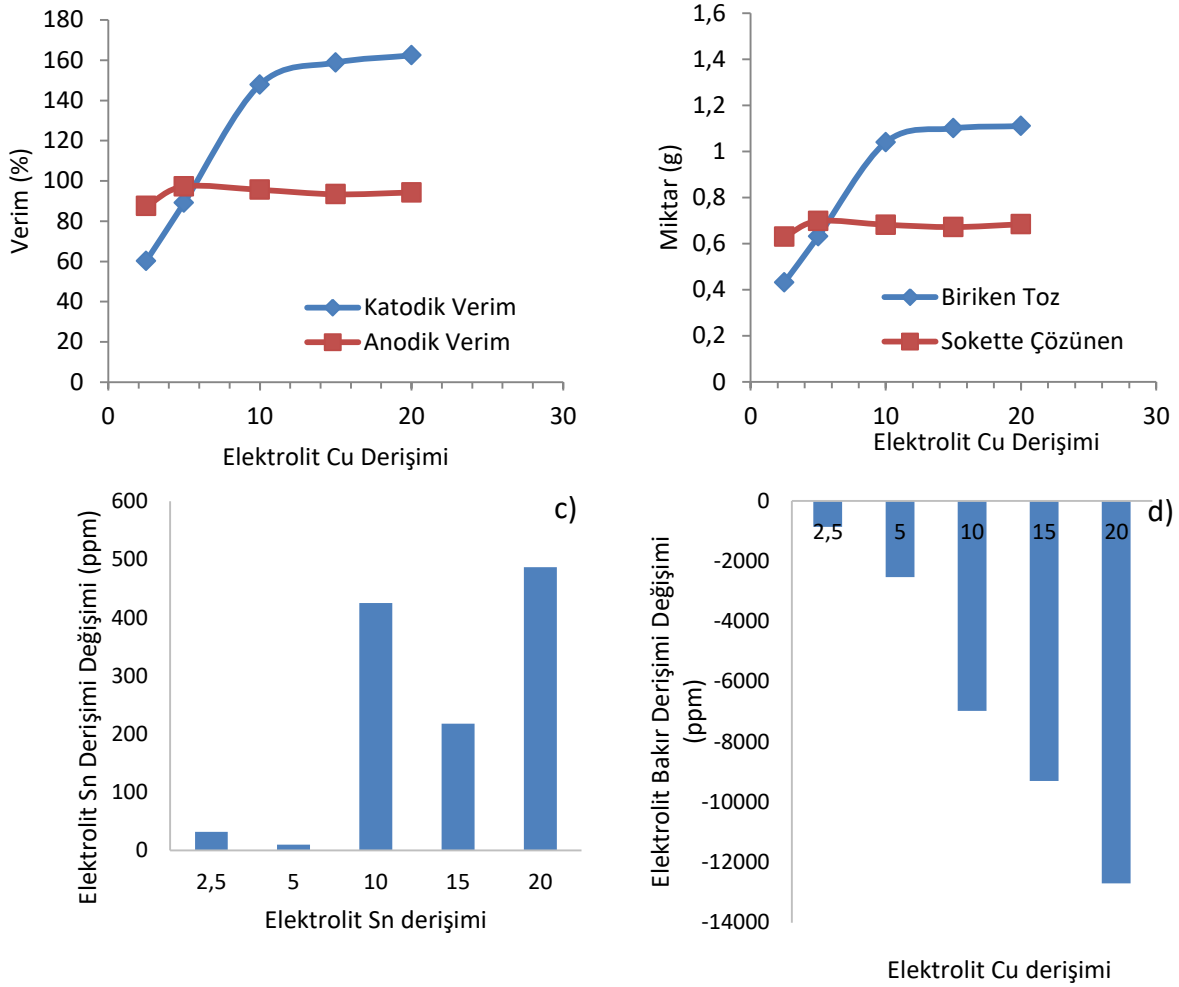
Bakır ve kobalt esaslı soket çalışmalarında bakır ve kobalt tozları üretilmesi amaçlanmıştır. Bronz esaslı soket kompozisyonunu oluşturan bakır ve kalayın katotta toplanması amaçlanarak deneyler yapılmıştır. Bu nedenle elektrolit içerisinde bulunan Cu^{+2} ve Sn^{+2}

derişiminin dolayısıyla Cu/Sn oranının etkisi katotta toplanan tozun kompozisyonunuzda oldukça etkilidir. Bronz esaslı soketlerin elektro çözüldürme biriktirme deneylerinin ön çalışmalarında Cu/Sn=2,5 oranı belirlenmiştir. Elektrolite eklenen Cu/Sn oranı sabit tutularak elektolite eklenen Cu oranı değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Elektrolit Cu⁺² derişimi 2,5-20 g/L aralığında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Hücreye uygulanan akım yoğunluğu 15A/dm², HCl asit derişimi ise 0,5M olarak sabit tutulmuştur. Şekil 8.8 a'da görüldüğü üzere elektrolit Cu⁺² derişiminin artması ile anodik verimde belirgin artış görülmektedir. Elektrolite eklenen CuSO₄ ve SnSO₄ miktarının artması ile elektrolitin elektriksel iletkenliği artmaktadır. Ayrıca, elektrolit Cu derişiminin 2,5g/L'den 10g/L'ye artırılması ile katodik verimin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir. 10g/L Cu derişiminde ise katodik verim %147 olarak hesaplanmıştır. 10, 15, 20 g/L Cu derişimi ile yapılan deneylerde katot yüzeyinde ve elektrolitte kirlilikler oluştuğu gözlemlenmiştir. Katodik verimin bu deneylerde yüksek çıkmasının asıl sebebinin elektrolitte oluşan metal dışı hidroksitli veya oksitli bileşenlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 8.4. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu⁺² derişiminin etkisini inceleyen deneylerin verileri.

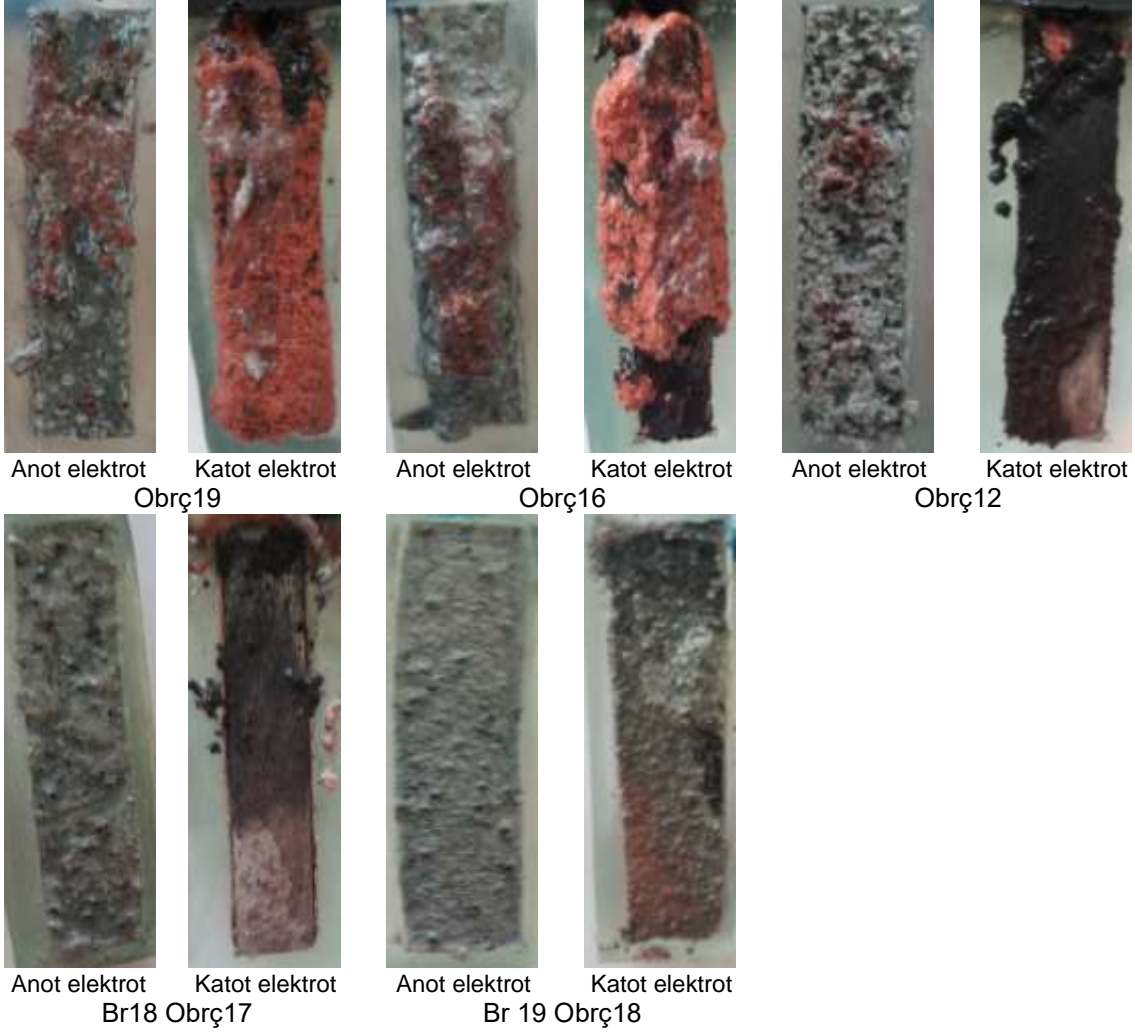
Deney adı	Cu/Sn orsnı	Elektrolit Derişimi (g/L)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	%O çıkartılarak Hesaplanan Katodik verim (%)	Metal tozunun ağırlıkça % kompozisyonu	
								Cu	Sn
Br 15	2,5	2,5	0,630	0,434	87,474	60,240	49,781	84,68	14,62
Br 16	2,5	5	0,698	0,631	97,241	89,069	73,118	86,67	12,80
Br 17	2,5	10	0,682	1,04	95,570	147,846	95,531	87,09	12,11
Br 18	2,5	15	0,672	1,1	93,343	158,775	103,637	89,83	9,84
Br 19	2,5	20	0,684	1,11	94,255	162,386	110,891	91,67	8,07

Bronz esaslı soket çalışmalarında ticari bronz alaşımli tozlara benzer kimyasal kompozisyonda tozlar üretilmesi amaçlanmıştır. 5g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde toz kompozisyonu incelendiğinde %86,67 Cu, %12,8 Sn bulunmuştur ve elektrolit ve elektrot yüzeylerinde daha az kirlilik gözlenmiştir. Ayrıca soketin Cu/Sn değeri ile üretilen tozun Cu/Sn oranları sırasıyla 5,20 ve 6,77 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin birbirlerine yakın olması istenir. Böylece prototip çalışmaları gibi uzun süreli toz biriktirme çalışmalarında elektrolite metalik tuz CuSO₄, SnSO₄ ekmeden proses devam edebilecektir.

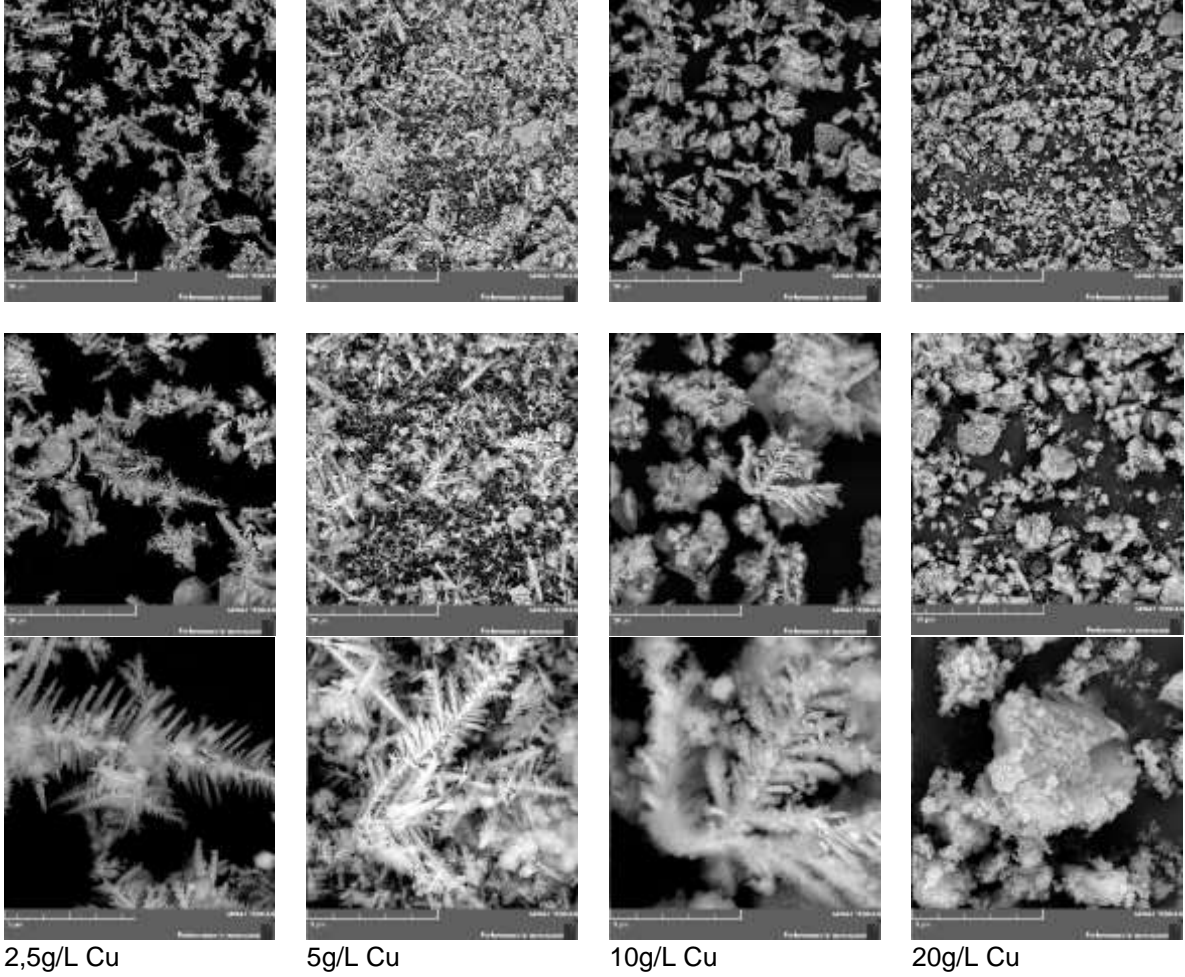


Şekil 8.8. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu⁺² derişiminin etkisini gösteren grafikler.

Şekil 8.9'da deney sonrası anot ve katot yüzeylerinin makro fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflarda anot yüzeyinde gri bir tabaka oluştuğu görülmektedir. Bu tabaka uzun süreli deneylerde pasivasyona sebep olabileceği düşünülmektedir. Bu tabakanın oluşumu bir sonraki asit derişimi çalışmalarında giderilmiştir. Şekil 8.10'da ise üretilen tozların SEM fotoğrafları paylaşılmıştır. 2,5g/L bakır derişimi ile yapılan deneyde üretilen tozların tane boyutunun küçük ve dentritik formda olduğu görülmektedir. Elektrolite eklenen metal derişiminin artması ile toz boyutunun arttığı ve dentritik tozların azaldığı görülmektedir. Özellikle 10g/L bakır derişimi ile yapılan deneyin SEM fotoğrafı incelendiğinde dentritik morfolojiden sapmanın nasıl gerçekleştiği görülmektedir. Tozların dentrit kollarının ucunda büyüdüğü ve düzensiz formda tozların büyüdüğü görülmektedir. Yukarıda sıralanan sebeplerden dolayı 5g/L Cu⁺² derişimi ile deneylere devam edilmiştir.



Şekil 8.9. Bronz esaslı soketlerde elektrolit Cu^{+2} derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları



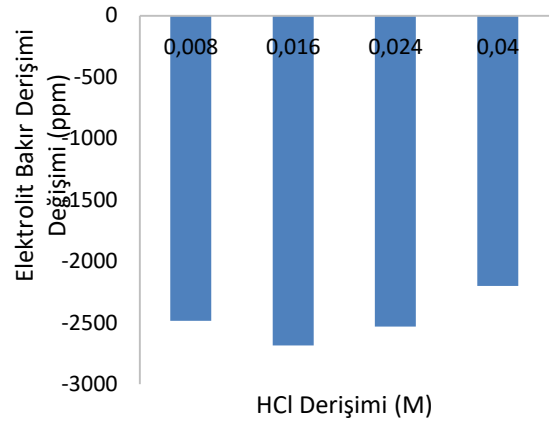
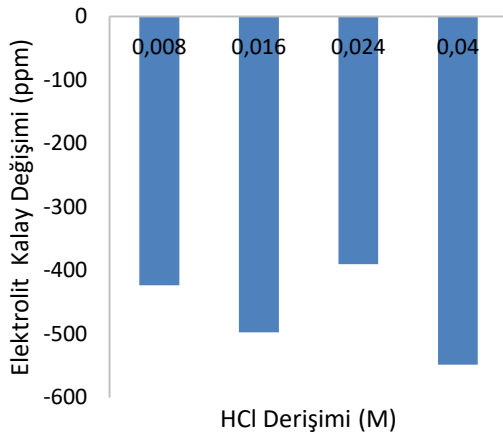
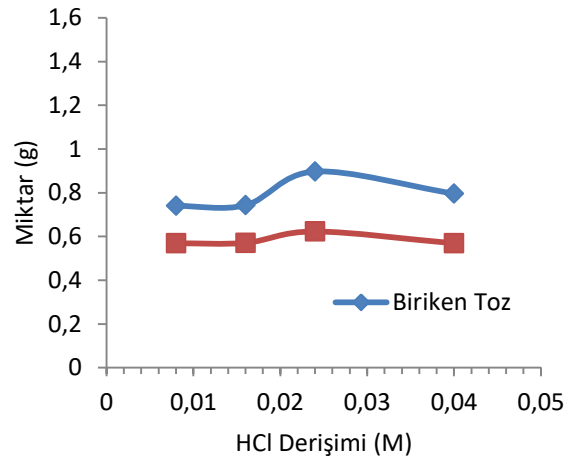
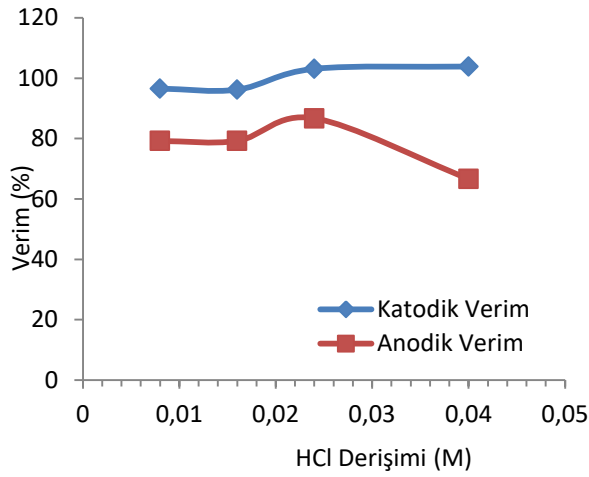
Şekil 8.10. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

8.2.3 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan HCl Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

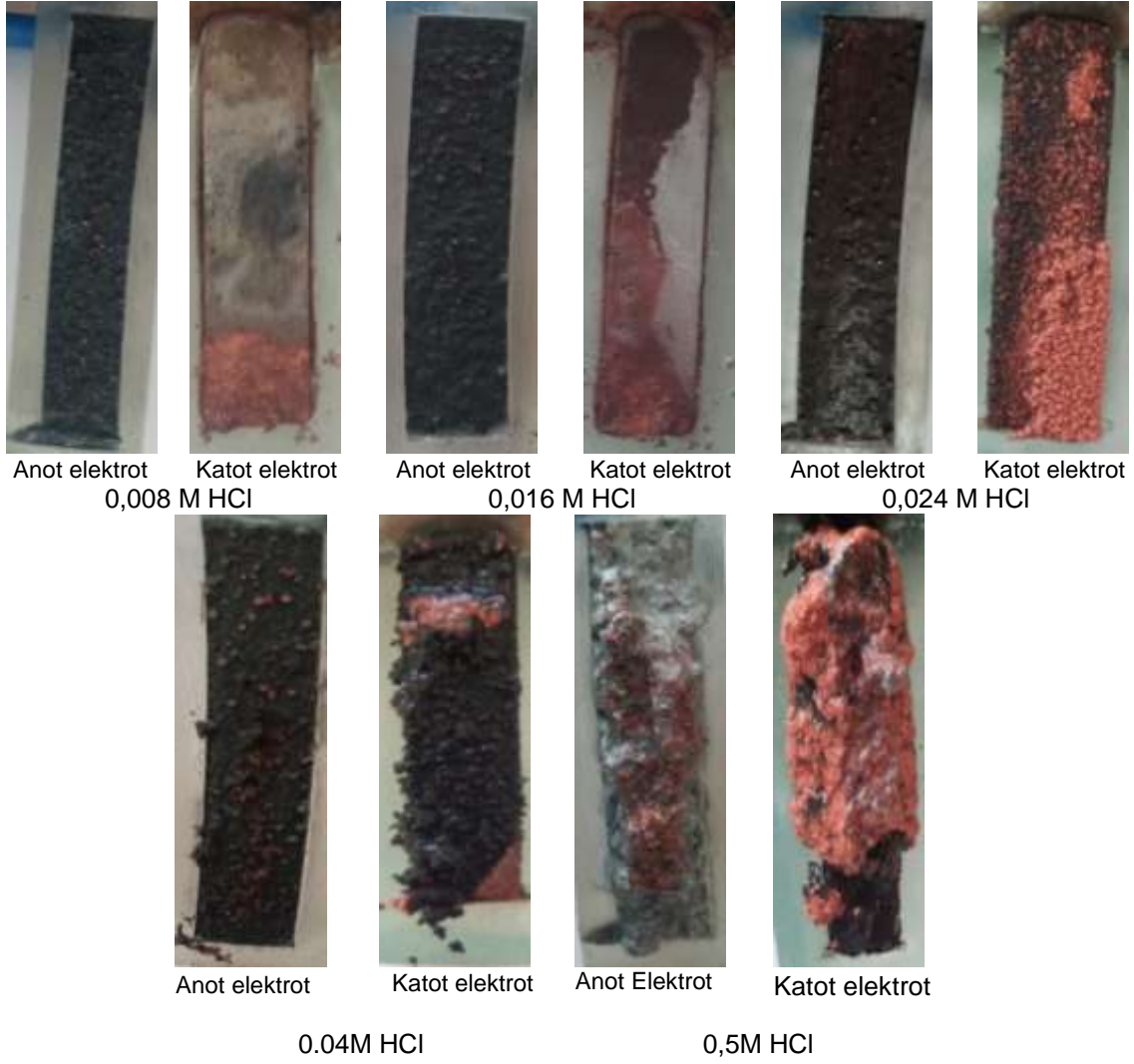
Elektrolit HCl derişiminin elektro çözünme- biriktirme deneylerinde etkisinin incelenmesi için önceki çalışmalarda elde edilen veriler doğrultusunda diğer değişkenler sabit tutulmuştur. Sabit tutulan değişkenler; elektrolit Cu^{+2} derişimi 5g/L, Cu/Sn oranı 2,5, akım yoğunluğu 15 A/dm^2 , karıştırma hızı 200 rpm. Bir önceki ön çalışmada elektrolit Cu^{+2} derişiminin etkisi incelenirken HCl asit derişimi 0,5 M seçilmişti. Bu çalışmada ise elektrolit HCl derişimi 0,008-0,04M değerleri arasında denemeler yapılmıştır. 0,08 M ve 0,016 M asit derişimi ile yapılan deneylerin anodik ve katodik verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. HCl asit derişimi 0,024M değerine arttırıldığında ise anodik ve katodik verimin arttığı görülmektedir. 0,04M ve 0,5M asit derişimi ile yapılan deneylerde ise anodik ve katodik verimin düştüğü Tablo 8.5 ve Şekil 8.11'de görülmektedir. 0,024M HCl derişimi ile yapılan deneyde anodik ve katodik verim yüksek olurken elektrolitte ve anot yüzeyinde kirlilik görülmemiştir. Bu nedenle çalışmalara 0,024M HCl asit derişimi ile devam edilmiştir.

Tablo 8.5. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl derişiminin etkisini inceleyen deneylerin verileri.

Deney adı	HCl (M)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun ağırlıkça kompozisyonu %	
						Cu	Sn
Br20	0,008	0,569	0,74	79,187	96,552	74,82	23,97
Br21	0,016	0,571	0,743	79,240	96,193	73,62	25,11
Br22	0,024	0,623	0,879	86,703	103,097	75,02	23,84
Br23	0,04	0,569	0,796	66,642	100,668	74,45	24,48
Br24	0,5	0,698	0,631	97,241	89,069	86,67	12,80

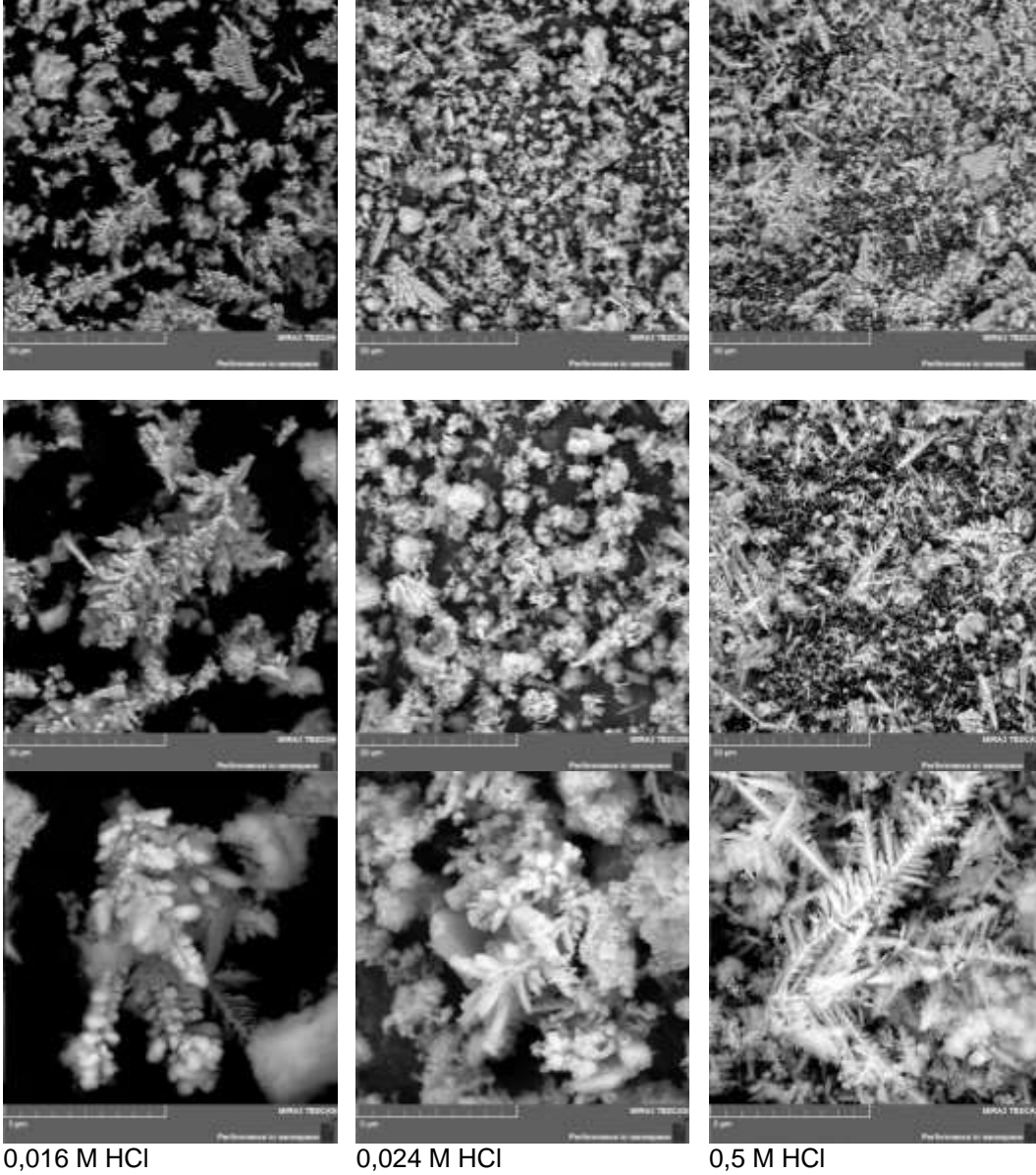


Şekil 8.11. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl asit derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.



Şekil 8.12. Bronz esaslı soketlerde elektrolit HCl asit derişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.

Şekil 8.12'de ise asit derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonrasında anot ve katot yüzeyini gösteren makro fotoğraflar verilmiştir. Asit derişiminin azaltılması ile özellikle anot yüzeyinde kirlilikler giderilmiştir. Şekil 8.13'de üretilen tozların SEM fotoğrafları verilmiştir. 0,016 M HCl asit derişimi ile yapılan deneylerde üretilen tozların SEM fotoğrafları incelendiği dentritik kolların büyüdüğü görülmektedir. Asit derişimi 0,024M olarak seçildiğinde ise dentritik kollarında büyüme belirginleşmektedir. 0,5MHCl derişiminde yapılan deneyde ise ince dentrit kollarının oluştuğu görülmüştür.



0,016 M HCl 0,024 M HCl 0,5 M HCl
Şekil 8.13. Elektrolit asit derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

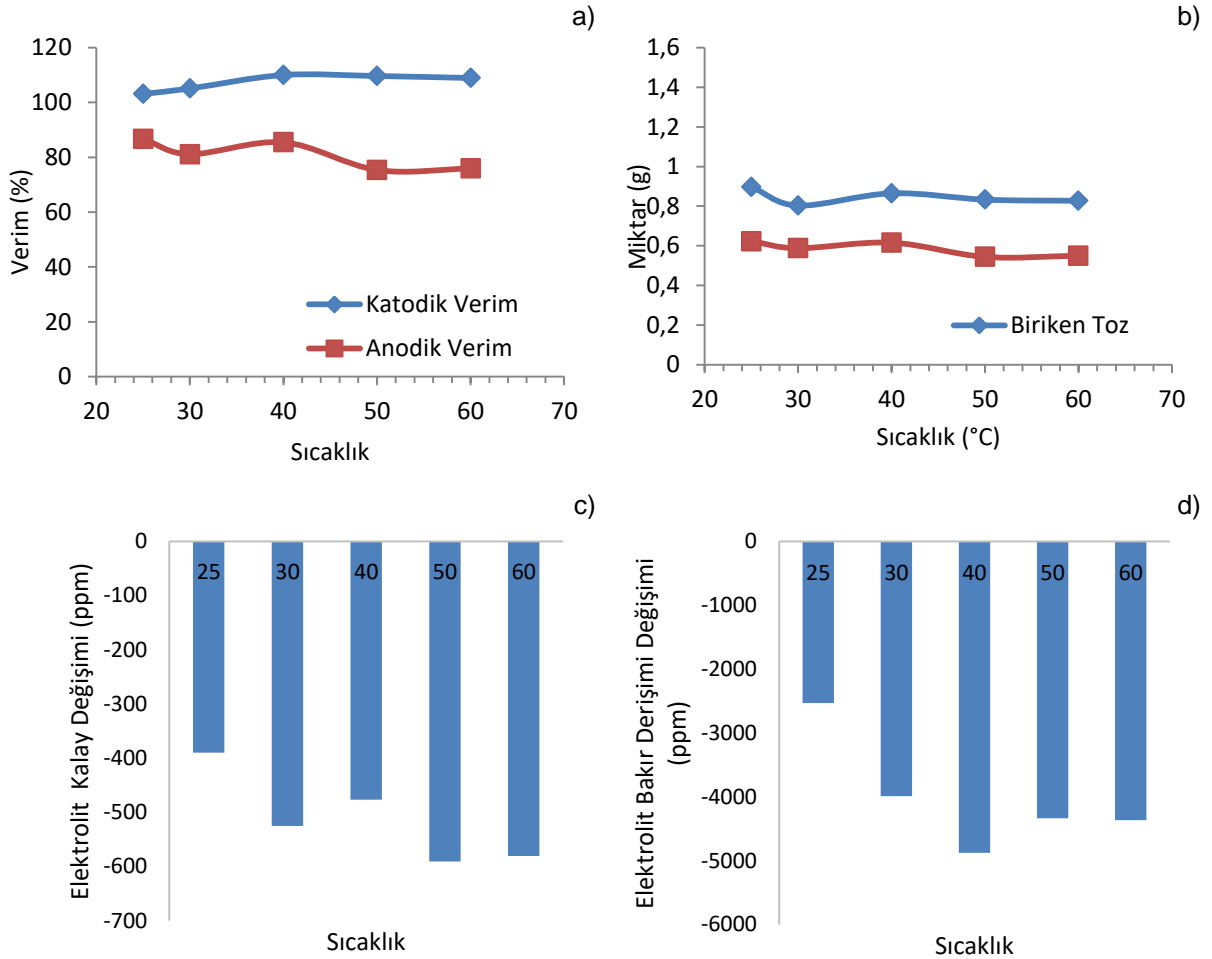
8.2.4 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektrolit sıcaklığının elektro çözünme- birikme davranışlarının incelenmesi için elektrolit sıcaklığı 25-60°C aralığında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Sabit tutulan değişkenler; elektrolit Cu^{+2} derişimi 5g/L, Cu/Sn oranı 2,5, akım yoğunluğu 15 A/dm², karıştırma hızı 200 rpm. olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde anodik ve katodik verimin yüksek olduğu Şekil 8.14'de ve Tablo 8.6'da görülmektedir. Üretilen tozların XRF sonuçları incelendiğinde Cu ve Sn kompozisyonunun birbirlerine çok yakın olduğu anlaşılmıştır. Tablo 8.6 incelendiğinde oda sıcaklığında yapılan deneyde anodik ve katodik verimin daha yüksek

olduğu görülmektedir. Elektrolit sıcaklığı 40°C'yi geçtikten sonra ise anodik verimin düştüğü Şekil 8.14 a'da görülmektedir.

Tablo 8.6. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının etkisini inceleyen deneylerin verileri.

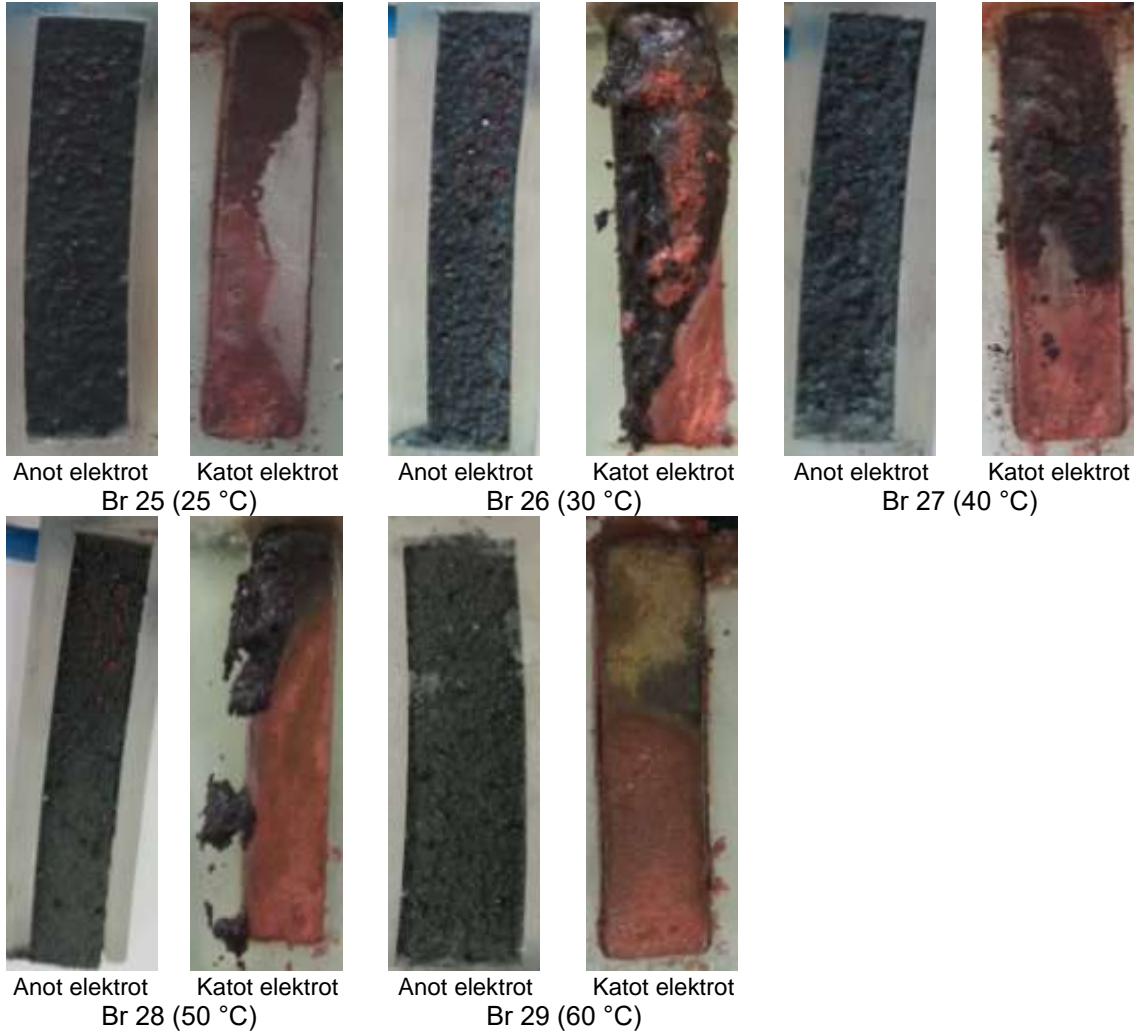
Deney adı	Elektrolit Sıcaklığı (°C)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun ağırlıkça% kompozisyonu	
						Cu	Sn
Br25	25	0,623	0,897	86,703	103,097	75,02	23,84
Br26	30	0,588	0,803	81,121	105,088	74,81	23,78
Br27	40	0,616	0,865	85,452	109,992	75,82	22,76
Br 28	50	0,544	0,833	75,345	109,625	75,03	23,38
Br29	60	0,550	0,827	75,894	108,911	77,60	20,89



Şekil 8.14. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.

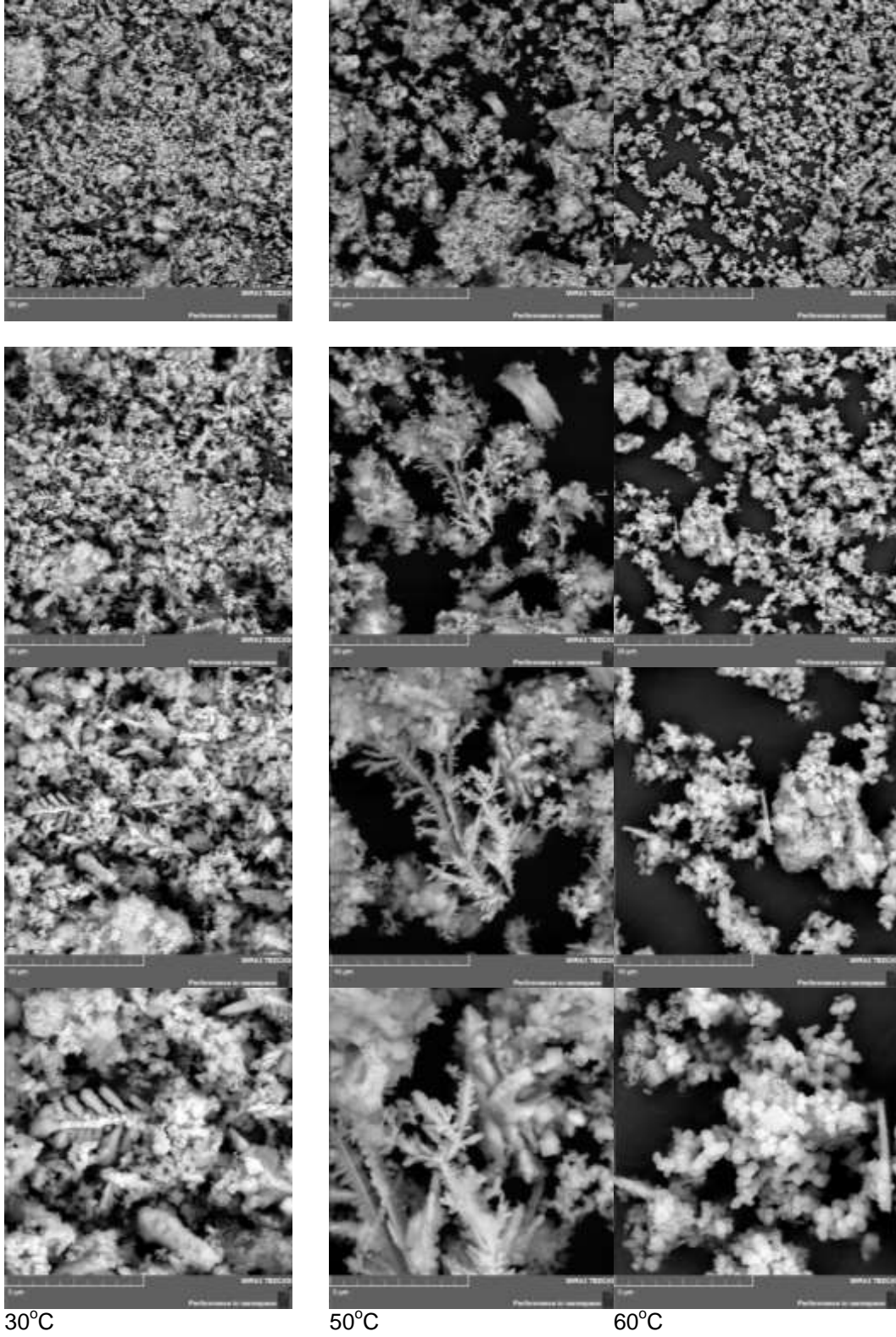
Şekil 8.15'de elektrolit sıcaklığının değişimiyle anot ve katot elektrot yüzeyi incelenmesi için deney sonrası çekilen makro fotoğraflar paylaşılmıştır. Bu fotoğraflarda görüldüğü üzere katot yüzeyinde oluşan bakır (kırmızı) toz üstünde kalay tozu görülmektedir. Aktif yüzey alanı

oluşturmak anot ve katot yüzeyi epoksiye alınmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (50 °C ve üstünde) epoksinin yumuşadığı ve bozulmalar gözlemlenmiştir.



Şekil 8.15. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.

Şekil 8.16'da ise üretilen tozların SEM fotoğrafları görülmektedir. Sıcaklığın artırılması ile tane boyutunda büyük değişiklikler olmadığı görülmektedir. Fakat yüksek büyütme fotoğraflarda dentrit kollarındaki değişiklik belirginleşmektedir. Sıcaklık arttıkça dentrit kolları kalınlaşmaya başlamaktadır. 50°C'de yapılan deneyde kaba dentrit kolları ve kübik dentrit kolları bir arada görülmektedir. Özellikle sıcaklık 60 °C'ye çıkartıldığında ise dentrit kollarında kübik büyüme dikkat çekmektedir.



Şekil 8.16. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

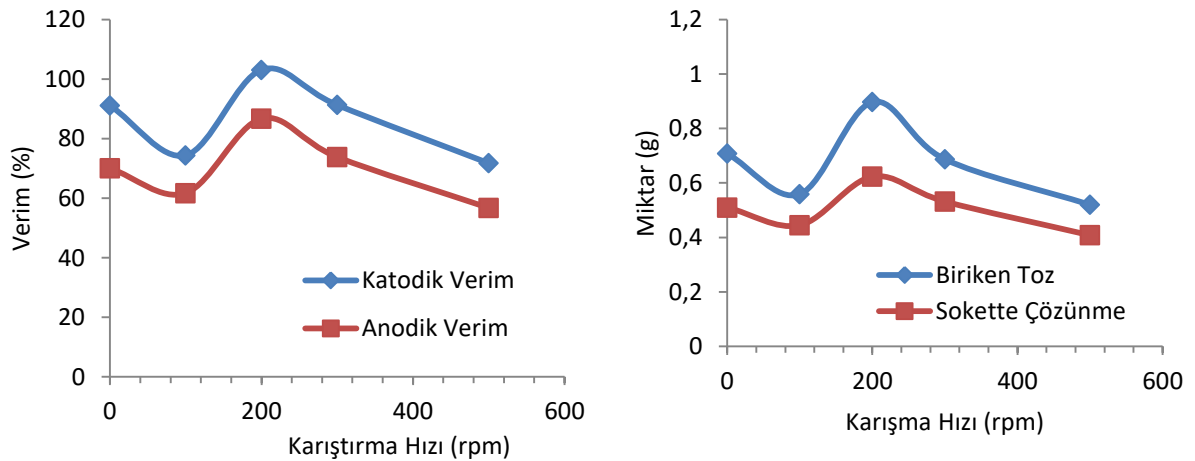
8.2.5 Bronz Esaslı Soketlerde Uygulanan Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

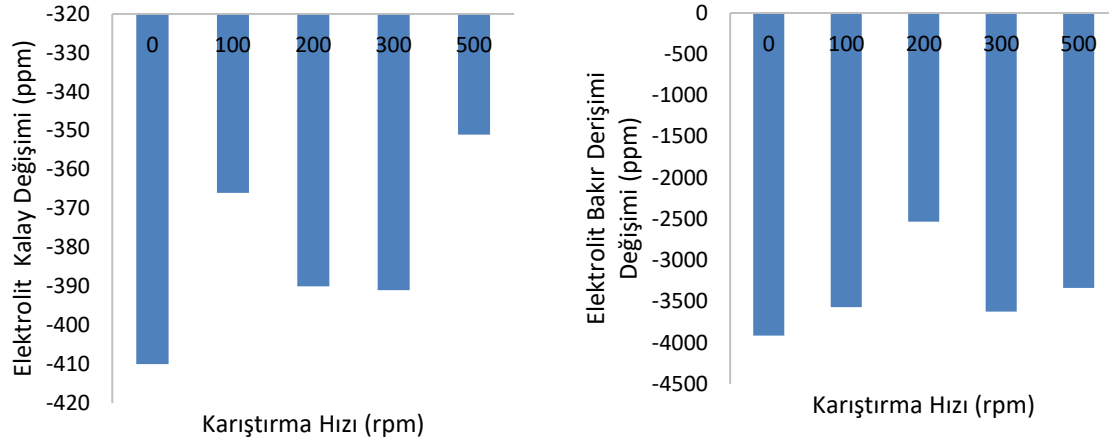
Bronz esaslı soketlerin ön deneylerinde karıştırma hızının etkisini incelemek için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde karıştırma hızı 0 -500 rpm aralığında seçilmiştir. Sabit tutulan değişkenler; elektrolit Cu^{+2} derişimi 5g/L, Cu/Sn oranı 2,5, akım yoğunluğu 15 A/dm², karıştırma hızı 200 rpm. ve oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır.

Tablo 8.7. Bronz esaslı soketlerde karıştırma sıcaklığının etkisini inceleyen deneylerin verileri.

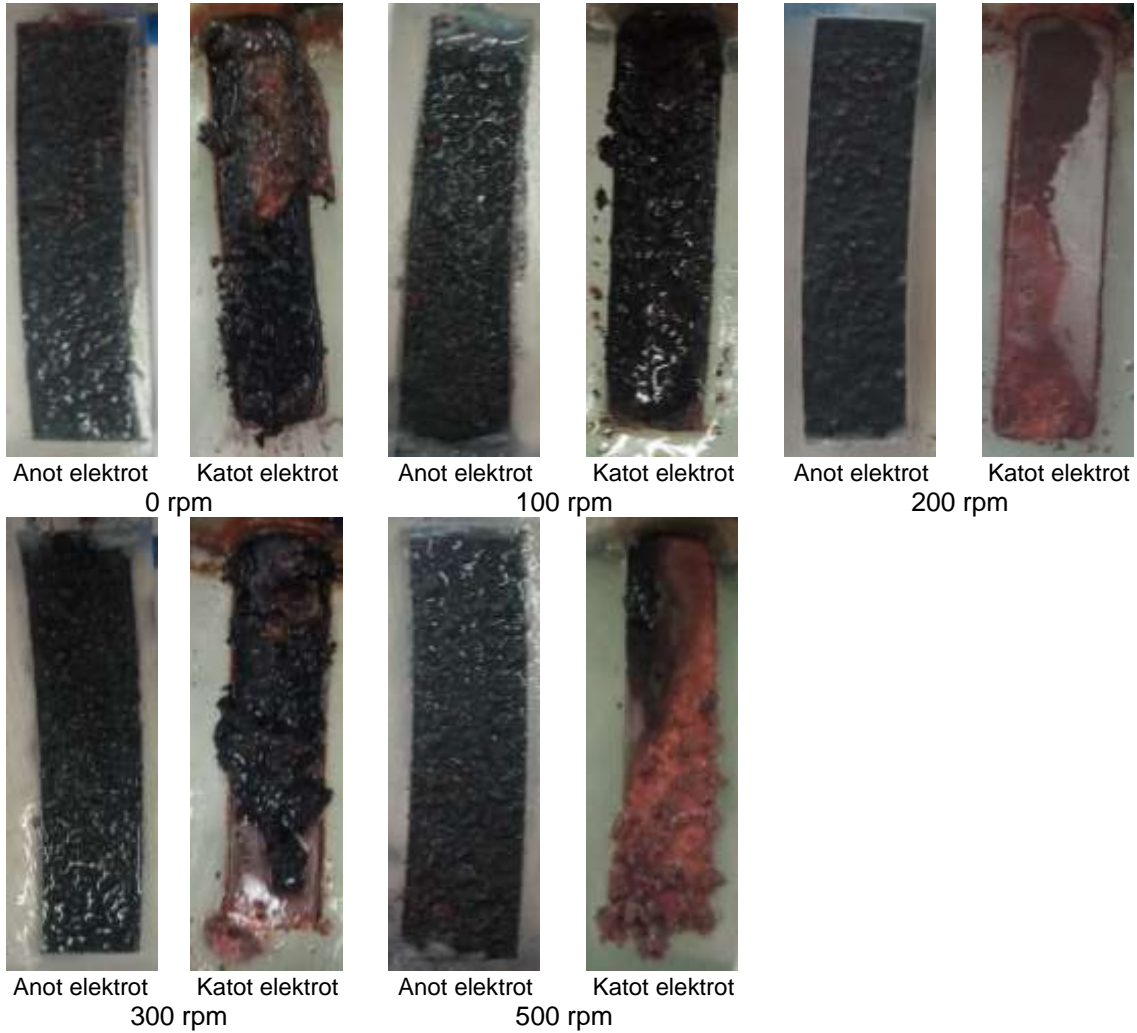
Karıştırma Hızı (rpm)	Anotta azalma (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Metal tozunun ağırlıkça kompozisyonu %	
					Cu	Sn
0	0,511	0,708	70,722	91,101	73,22	25,71
100	0,445	0,559	61,681	74,381	77,66	21,22
200	0,623	0,897	86,703	103,097	75,02	23,84
300	0,532	0,687	73,794	91,284	77,23	21,55
500	0,408	0,521	56,693	71,721	79,96	17,72

Tablo 8.7’de ön deneyler sonrasında anotta azalma, katotta biriken toz, anodik ve katodik verim değerleri verilmiştir. Bunların yanı sıra Tablo 8.7’de üretilen tozların kimyasal kompozisyonu da verilmiştir. Kimyasal kompozisyonlar incelendiğinde Cu ve Sn miktarında benzerlikler görülmektedir. Dolayısıyla karıştırma hızının değişimi ile tozun kimyasal kompozisyonunu pek etkilememektedir. Soketin çözünme miktarları incelendiğinde ise en yüksek çözünme miktarına 200 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır. Soketin çözünme miktarının artması ile birim zamanda elmas geri kazanım miktarı da artacaktır. Anodik ve katodik verimin 200 rpm karıştırma hızında en yüksek değere ulaştığı görülmektedir.





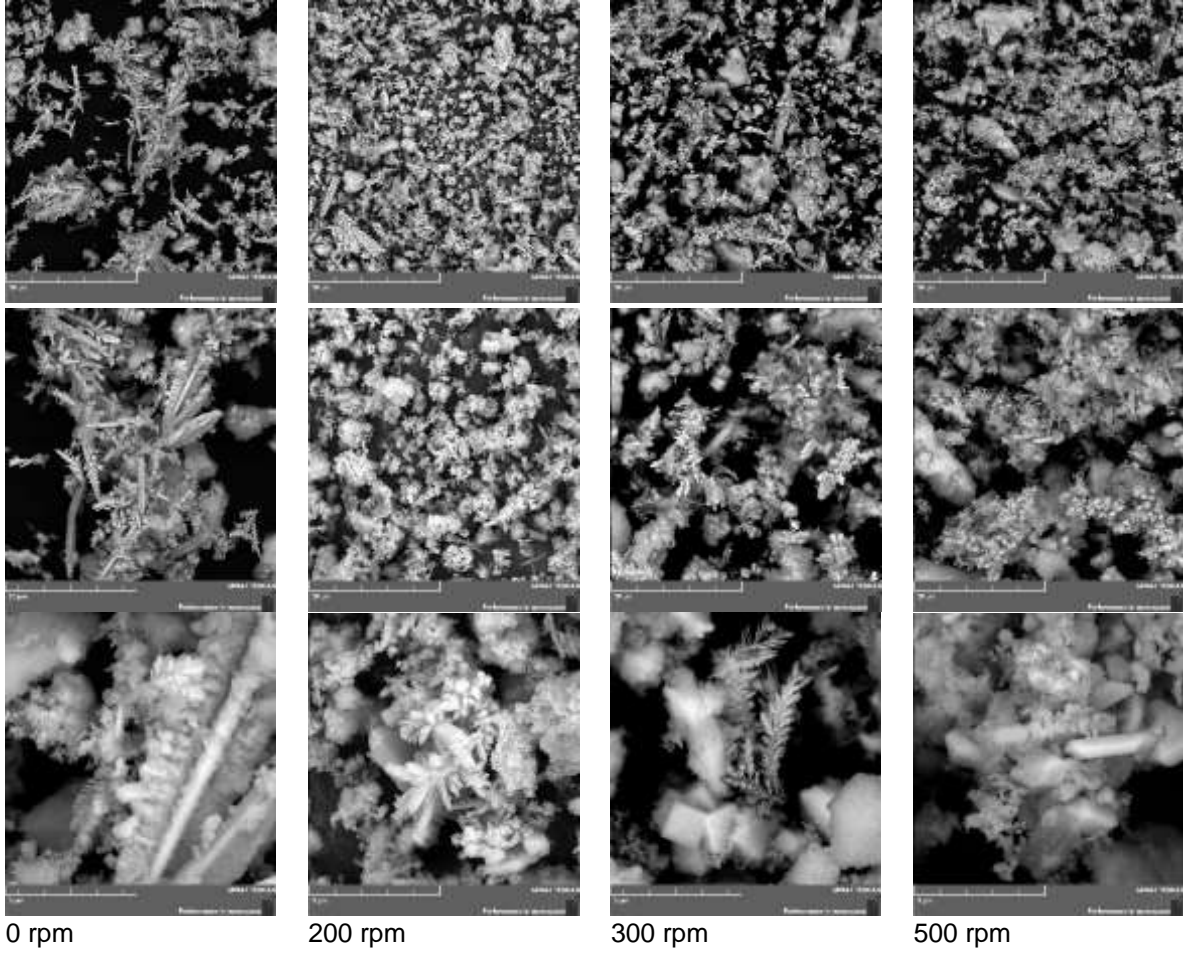
Şekil 8.17. Bronz esaslı soketlerde karıştırma hızının etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin grafikleri.



Şekil 8.18. Bronz esaslı soketlerde elektrolit sıcaklık değişiminin etkisini incelemek üzere yapılan deneylerin makro fotoğrafları.

Şekil 8.19'da karıştırma hızının artması ile toz morfolojisinin nasıl değiştiğini gösteren SEM fotoğrafları verilmiştir. Elektrolit karıştırılmadan yapılan deneyde çoğunlukla dentritik formda

tozlar bulunurken karıştırma hızının artması ile dentritler azalmaktadır. Karıştırma hızı artırıldığında dentrit kollarının kırılmasına bağlı olarak çok miktarda çekirdeklenme noktası oluşmuştur. 300 rpm karıştırma hızında çekirdeklenme bölgelerinden kübik formda büyüyen toz parçacıkları görülmektedir. Karıştırma hızının 500 rpm'e artırılması ile toz parçacıklarının kübik formunu yitirdiği yayvan (eni boyundan kısa) bir yapı oluştuğu görülmektedir.



Şekil 8.19. Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

8.3 Bronz Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

Önceki bölümlerde sulu elektrolit kullanılarak bronz esaslı soketlerden metalik toz ve elmas geri kazanımına ilişkin klasik deney dizayn yöntemiyle proses parametreleri (akım yoğunluğu, elektrolit Cu ve Sn içeriği, sıcaklık, karıştırma hızı) incelenmiştir. Ön deneylerde elektrolit sıcaklığının prosese etkisinin az olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarında sıcaklık hariç diğer parametrelerin Merkezi kompozit deney dizaynı ile prosese etkileri bu bölümde incelenecektir. Bunun yanı sıra prosesi simüle eden denklemler



oluşturulacaktır. Ayrıca parametrelerin etkisini incelemek için üç boyutlu yüzey grafikleri ileriki bölümlerde paylaşılacaktır. Tablo 8'de optimizasyon çalışmalarında prosese değişkenleri ile bu değişkenlerin kodlanmış seviyeleri verilmiştir. Elektrolit Cu/Sn oranı bütün deneyler için sabit tutulmuştur. Optimizasyonda ve anlatımda kolaylık olması açısından Cu^{+2} derişimi olarak tanımlanmıştır. Aslında Cu^{+2} derişiminin artırılması aynı oranda Sn derişiminde artırılması anlamına gelmektedir. Cu/Sn oranı ön deneylerde belirlenen 2,5 olarak seçilmiştir.

Tablo 8.8. Birim zamanda soketteki çözünme miktarını, biriken tozu, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	A	14	18	22
Cu^{+2} Derişimi (g/L)	B	6	11	16
Karıştırma Hızı (rpm)	C	100	200	300
HCl Miktarı (mL)	D	0.1	0.3	0.5

Optimizasyon çalışmalarında merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır. Dizaynda yapılan deneyler ve modelden edinilen tahmini sonuçları Tablo 8.8'de görülmektedir. Matematiksel modeller oluşturmak için 39 adet deney yapılmıştır. Bu deneylerden 5 tanesi orta nokta (0,0,0) olarak seçilmiştir.

8.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi Design Expert (trial version) programı kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 8.10-13'de verilmiştir.

Birim zamanda çözünme ve birikme miktarı, anodik ve katodik verim için oluşturulan 4 adet matematiksel modelin istatistiki anlamlılığı F-testi yapılarak belirlendi. Varyans analizinden elde edilen P değerlerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olduğu dolayısıyla modeller istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca her matematiksel model için ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, Uyumsuzluk ise anlamsız olarak çıktı. Bunun anlamı ise modelin prosesi açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Her matematiksel model için Doğru-Kesinlik (adequate precision) değerleri 4'ten büyük olup, modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Bu bilgiler ışığında Tablo 8.10-13'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde bronz esaslı



soketin birim zamanda çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını, anodik ve katodik verimi tanımlayan modeller olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 8.9. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı.

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Deney sonuçları				Model (simülasyon) sonuçları			
					S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V., (%)	A.V., (%)	S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V., (%)	A.V., (%)
1	22	16	100	0.50	0.831	1.291	77.851	112.446	0,819	1,284	76,599	115,706
2	18	11	200	0.50	0.768	0.974	88.151	109.362	0,726	0,960	82,134	107,454
3	14	6	100	0.50	0.450	0.645	66.598	90.003	0,427	0,641	64,072	87,667
4	18	11	200	0.30	0.611	0.851	70.277	94.415	0,640	0,931	73,882	103,690
5	14	16	100	0.10	0.471	0.788	69.855	108.882	0,433	0,772	64,909	107,636
6	14	11	200	0.30	0.492	0.751	72.582	103.728	0,524	0,703	73,674	101,361
7	14	16	100	0.50	0.536	0.858	78.740	116.191	0,560	0,829	81,732	114,162
8	18	11	200	0.30	0.613	0.945	70.474	102.046	0,640	0,931	73,882	103,690
9	18	11	200	0.30	0.672	1.071	77.427	112.520	0,640	0,931	73,882	103,690
10	22	16	300	0.10	0.608	1.161	57.091	104.381	0,614	1,221	57,050	107,735
11	22	6	300	0.50	0.765	1.091	72.047	98.862	0,785	1,091	74,425	101,125
12	22	6	100	0.50	0.698	1.061	65.614	94.897	0,715	1,097	66,623	95,492
13	22	6	300	0.10	0.621	1.070	59.550	91.408	0,611	1,034	58,239	92,592
14	22	11	200	0.30	0.809	1.230	76.429	109.526	0,780	1,159	74,090	106,018
15	18	11	200	0.30	0.620	0.927	71.651	101.704	0,640	0,931	73,882	103,690
16	18	11	200	0.10	0.530	0.909	60.948	98.366	0,575	0,903	65,630	99,925
17	14	16	300	0.10	0.392	0.738	58.095	107.686	0,389	0,765	58,768	81,072
18	22	6	100	0.10	0.569	0.967	54.525	83.034	0,551	1,040	52,164	103,690
19	18	11	200	0.30	0.697	1.030	80.539	110.344	0,640	0,931	73,882	84,822
20	14	6	300	0.10	0.362	0.614	53.590	87.064	0,356	0,578	52,275	100,141
21	18	11	300	0.30	0.618	0.920	71.095	103.587	0,595	0,928	69,733	88,483
22	14	6	300	0.50	0.436	0.600	64.504	86.343	0,438	0,635	65,175	98,020
23	18	11	100	0.30	0.556	0.882	63.999	95.266	0,582	0,934	68,902	78,118
24	14	6	100	0.10	0.350	0.574	51.729	74.169	0,356	0,584	52,899	93,280
25	18	6	200	0.30	0.551	0.798	63.014	92.125	0,557	0,837	65,298	113,244
26	22	16	300	0.50	0.837	1.310	78.374	118.037	0,845	1,278	78,885	106,884
27	14	16	300	0.50	0.527	0.736	77.524	103.905	0,527	0,822	77,318	104,308
28	22	16	100	0.10	0.587	1.230	55.480	107.293	0,599	1,227	56,491	114,099
29	18	16	200	0.30	0.629	0.997	72.277	106.458	0,626	1,025	73,533	81,072

Not: Cu/Sn oranı 2,5 olarak sabit tutulmuştur.

MKD sonuçlarının doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Tablo 8.10-13'de verilmiştir. Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Modellerde F testi değerleri sırasıyla 34,67, 33,69, 11,94, 9,58 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak elde edilen P değerlerinin 0,05'ten küçük olması modellerin elektro çözünme- biriktirme prosesini açıkladığını göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi



iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Modelde R^2 değerleri anotta çözünme, katotta üretilen toz, anodik verim, katodik verim için sırasıyla 0,9630, 0,9669, 0,8995 ve 0,8611 olarak hesaplanmıştır. R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) için ise sırasıyla 0,8868, 0,9180, 0,6766, 0,7712 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 8.10. Bronz esaslı socketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	0.48	12	0.040	34.67	< 0.0001	Anlamlı
X_1 -Akım Yoğunluğu	0.30	1	0.30	259.15	< 0.0001	
X_2 -[Cu ⁺²]	0.021	1	0.021	18.40	0.0006	
X_3 -Karıştırma Hızı	7.867E-004	1	7.867E-004	0.69	0.4187	
X_4 -HCl Miktarı	0.10	1	0.10	89.59	< 0.0001	
$X_1 \times X_2$	8.851E-004	1	8.851E-004	0.78	0.3917	
$X_1 \times X_3$	3.511E-003	1	3.511E-003	3.07	0.0987	
$X_1 \times X_4$	8.603E-003	1	8.603E-003	7.53	0.0144	
$X_2 \times X_3$	1.958E-003	1	1.958E-003	1.71	0.2089	
$X_2 \times X_4$	3.164E-003	1	3.164E-003	2.77	0.1155	
$X_3 \times X_4$	1.266E-004	1	1.266E-004	0.11	0.7435	
X_2^2	4.988E-003	1	4.988E-003	4.37	0.0530	
X_3^2	5.801E-003	1	5.801E-003	5.08	0.0386	
Artık	0.018	16	1.142E-003			
Uyumsuzluk	0.012	12	1.005E-003	0.65	0.7484	Anlamsız
Teorik hata	6.209E-003	4	1.552E-003			
Toplam	0.49	28				
R^2	0.9630					
R^2_{adj}	0.9352					
Pred R-Squared	0.8868					
Doğru kesinlik	21.603					

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değerleri anotta çözünme, katotta üretilen toz, anodik verim, katodik verim için sırasıyla ise 21,603, 20,550, 11,448, 11,621 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar modellerdeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.



Optimizasyon çalışmaları sonrasında socketin birim zamanda (1 saat) çözünmesini tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\text{Soketteki Azalma (g)} = +0.64 + 0.13 * A + 0.034 * B + 6.611E-003 * C + 0.075 * D - 7.438E-003 * A * B + 0.015 * A * C + 0.023 * A * D - 0.011 * B * C + 0.014 * B * D + 2.812E-003 * C * D - 0.038 * B^2 - 0.041 * C^2$$

Tablo 8.11. Bronz esaslı socketin birim zamanda katot elektrok üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1.14	13	0.088	33.69	< 0.0001	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	0.94	1	0.94	358.47	< 0.0001	
X ₂ -[Cu ⁺²]	0.16	1	0.16	60.74	< 0.0001	
X ₃ -Karıştırma Hızı	1.742E-004	1	1.742E-004	0.067	0.7996	
X ₄ -HCl Miktarı	0.015	1	0.015	5.60	0.0318	
X ₁ *X ₂	8.410E-004	1	8.410E-004	0.32	0.5786	
X ₁ *X ₃	4.225E-003	1	4.225E-003	1.62	0.2226	
X ₁ *X ₄	2.450E-003	1	2.450E-003	0.94	0.3479	
X ₂ *X ₃	7.656E-003	1	7.656E-003	2.93	0.1073	
X ₂ *X ₄	7.290E-004	1	7.290E-004	0.28	0.6048	
X ₃ *X ₄	1.225E-003	1	1.225E-003	0.47	0.5037	
X ₁ ²	7.081E-003	1	7.081E-003	2.71	0.1203	
X ₂ ²	5.221E-003	1	5.221E-003	2.00	0.1776	
X ₃ ²	4.405E-003	1	4.405E-003	1.69	0.2134	
Artık	0.039	15	2.609E-003			
Uyumsuzluk	9.047E-003	11	8.224E-004	0.11	0.9983	Anlamsız
Teorik hata	0.030	4	7.522E-003			
Toplam	1.18	28				
R ²	0.9669					
R ² _{adj}	0.9382					
Pred R-Squared	0.9188					
Doğru kesinlik	20.550					

Optimizasyon çalışmaları sonrasında birim zamanda (1 saat) katotta üretilen tozun miktarını (g) tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir.



$$\text{Toplanan Toz (g)} = + 0.95 + 0.23 * A + 0.094 * B - 3.111E-003 * C + 0.029 * D + 7.250E-003 * A * B + 0.016 * A * C + 0.012 * A * D - 0.022 * B * C + 6.750E-003 * B * D - 8.750E-003 * C * D + 0.050 * A^2 - 0.043 * B^2 - 0.039 * C^2$$

Tablo 8.12. Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2190.13	12	182.51	11.94	< 0.0001	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	0.78	1	0.78	0.051	0.8243	
X ₂ -[Cu ⁺²]	305.18	1	305.18	19.96	0.0004	
X ₃ -Karıştırma Hızı	3.11	1	3.11	0.20	0.6582	
X ₄ -HCl Miktarı	1225.78	1	1225.78	80.18	< 0.0001	
X ₁ *X ₂	59.03	1	59.03	3.86	0.0670	
X ₁ *X ₃	44.89	1	44.89	2.94	0.1059	
X ₁ *X ₄	10.80	1	10.80	0.71	0.4131	
X ₂ *X ₃	30.43	1	30.43	1.99	0.1774	
X ₂ *X ₄	31.92	1	31.92	2.09	0.1678	
X ₃ *X ₄	2.98	1	2.98	0.20	0.6646	
X ₂ ²	68.10	1	68.10	4.45	0.0509	
X ₃ ²	71.13	1	71.13	4.65	0.0466	
Artık	244.61	16	15.29			
Uyumsuzluk	158.32	12	13.19	0.61	0.7708	Anlamsız
Teorik hata	86.28	4	21.57			
Toplam	2434.74	28				
R ²	0.8995					
R ² _{adj}	0.8242					
Pred R-Squared	0.6766					
Doğru kesinlik	11.448					

Optimizasyon çalışmaları sonrasında birim zamanda (1 saat) Anodik verimi (%) tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anodik Verim (\%)} = +73.88 + 0.21 * A + 4.12 * B + 0.42 * C + 8.25 * D - 1.92 * A * B + 1.67 * A * C + 0.82 * A * D - 1.38 * B * C + 1.41 * B * D + 0.43 * C * D - 4.47 * B^2 - 4.56 * C^2$$



Tablo 8.13. Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.

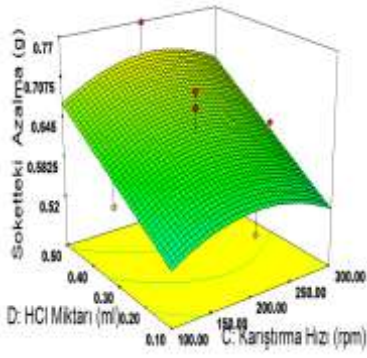
Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2664.12	11	242.19	9.58	< 0.0001	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	97.60	1	97.60	3.86	0.0660	
X ₂ -[Cu ⁺²]	1950.41	1	1950.41	77.14	< 0.0001	
X ₃ -Karıştırma Hızı	20.25	1	20.25	0.80	0.3833	
X ₄ -HCl Miktarı	255.10	1	255.10	10.09	0.0055	
X ₁ *X ₂	39.46	1	39.46	1.56	0.2285	
X ₁ *X ₃	23.20	1	23.20	0.92	0.3516	
X ₁ *X ₄	23.73	1	23.73	0.94	0.3462	
X ₂ *X ₃	65.51	1	65.51	2.59	0.1259	
X ₂ *X ₄	9.14	1	9.14	0.36	0.5556	
X ₃ *X ₄	34.67	1	34.67	1.37	0.2578	
X ₃ ²	145.05	1	145.05	5.74	0.0284	
Artık	429.82	17	25.28			
Uyumsuzluk	216.23	13	16.63	0.31	0.9514	Anlamsız
Teorik hata	213.59	4	53.40			
Toplam	3093.94	28				
R ²	0.8611					
R ² _{adj}	0.7712					
Pred R-Squared	0.5713					
Doğru kesinlik	11.621					

Optimizasyon çalışmaları sonrasında birim zamanda (1 saat) Katodik verimi (%) tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir.

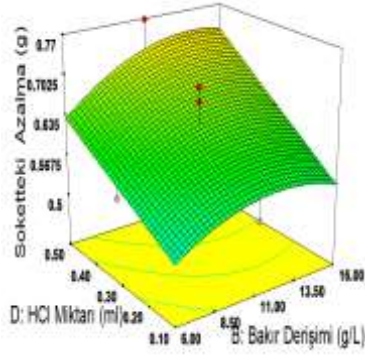
$$\text{Katodik Verim (\%)} = + 103.69 + 2.33 * A + 10.41 * B + 1.06 * C + 3.76 * D - 1.57 * A * B + 1.20 * A * C + 1.22 * A * D - 2.02 * B * C - 0.76 * B * D - 1.47 * C * D - 4.61 * C^2$$

8.3.2 Soket Çözünme Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

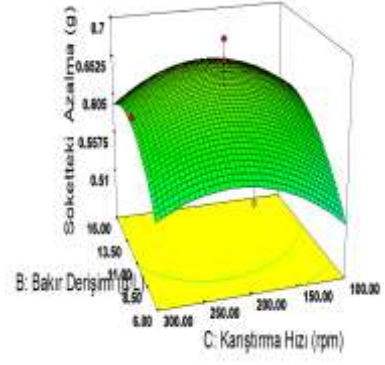
Optimizasyon deneyleri sonrasında elde edilen matematiksel modeller kullanılarak Şekil 8.20'de verilen cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Şekil 8.20 a'da elektrolite eklenen HCl asit miktarı ile karıştırma hızının etkisini göstermektedir. HCl miktarının artması ile soketin çözünme miktarının lineer olarak arttığı görülmektedir. Benzer şekilde akım yoğunluğunun artması ile soketin azalma miktarının lineer olarak arttığı yine Şekil 8.20 d'de görülmektedir. Şekil 8.20 b'de ise bakır derişimi 6g/L'den 11g/L'ye artırılması ile sokette azalma miktarı artmaktadır. 11g/L değerinden sonra ise belirgin bir değişim görülmemektedir. Elektrolitin karıştırma hızının yine soketin çözünme miktarını değiştirdiği cevap yüzey grafiklerinden görülmektedir. Düşük ve yüksek karıştırma hızlarında soketin çözünme miktarı düşerken en iyi çözünmenin 200 rpm karıştırma hızında elde edildiği görülmektedir.



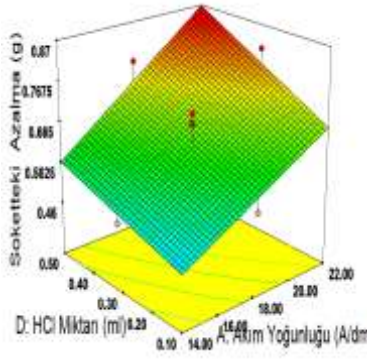
a) A: 18 A/dm², B: 11 g/L



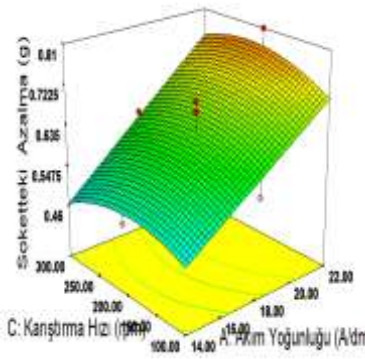
b) A: 18 A/dm², C: 200 rpm



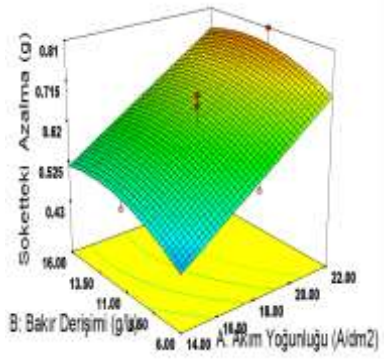
c) A: 18 A/dm², D: 0,3 ml



d) B: 11 g/L, C: 200 rpm



e) B: 11 g/L, D: 0,3 ml

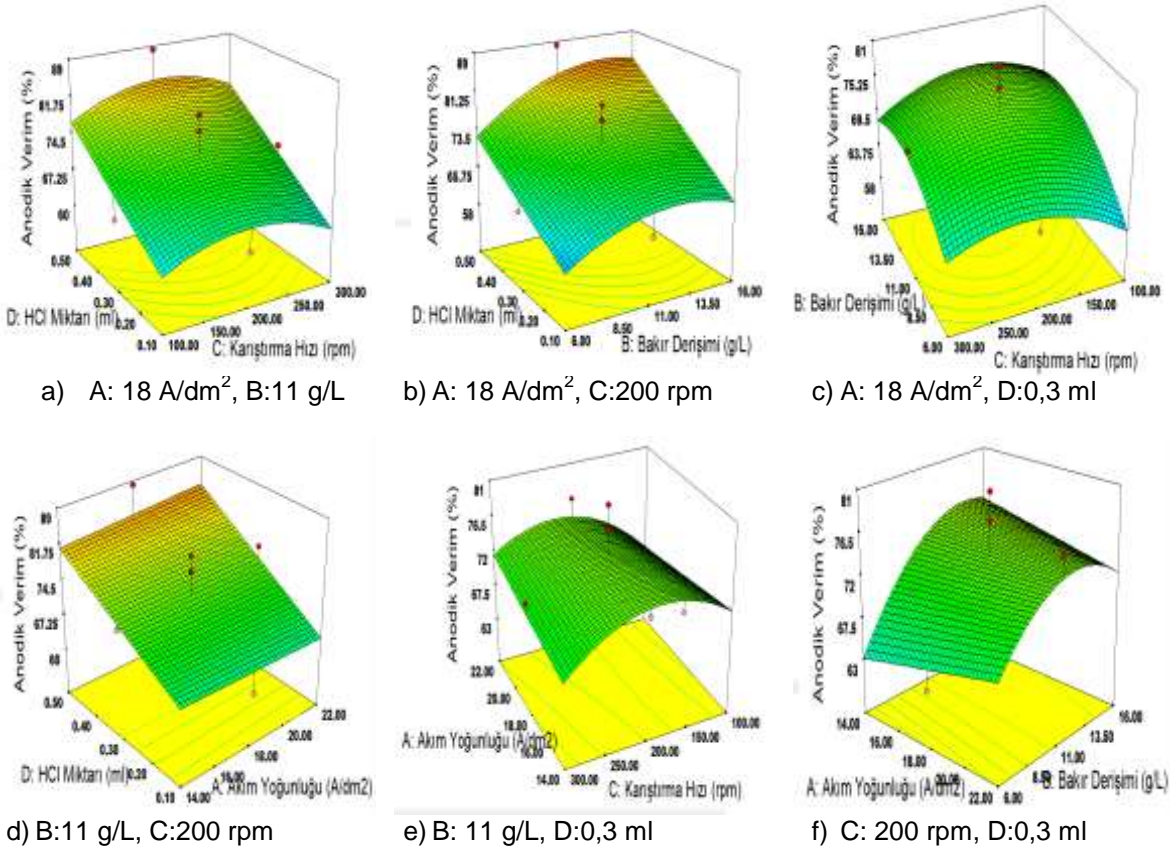


f) C: 200 rpm, D: 0,3 ml

Şekil 8.20. Soketteki azalma ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

8.3.3. Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Anodik verimin etkisini incelemek üzere çizilen cevap yüzey grafikleri Şekil 8.21’de verilmiştir. Anodik verim ile soket çözündürme işleminde kullanılan enerjinin verimi tespit edilebilir. Şekil 8.20 ve 21 kıyaslandığında anodik verim ile soketin çözünme miktarını etkileyen faktörlerin benzer eğilimler gösterdiği anlaşılmaktadır. Örneğin asit derişimi ve bakır derişiminin artması ile anodik verim ve soket çözünme miktarı benzer şekilde artmaktadır. Şekil 8.21 e-f’de ise akım yoğunluğunun artışı ile anodik verimin arttığı görülmektedir. En yüksek anodik verim karıştırma hızının ve bakır derişiminin orta değerlerinde akım yoğunluğunun ise yüksek değerlerde uygulandığında elde edilmiştir.

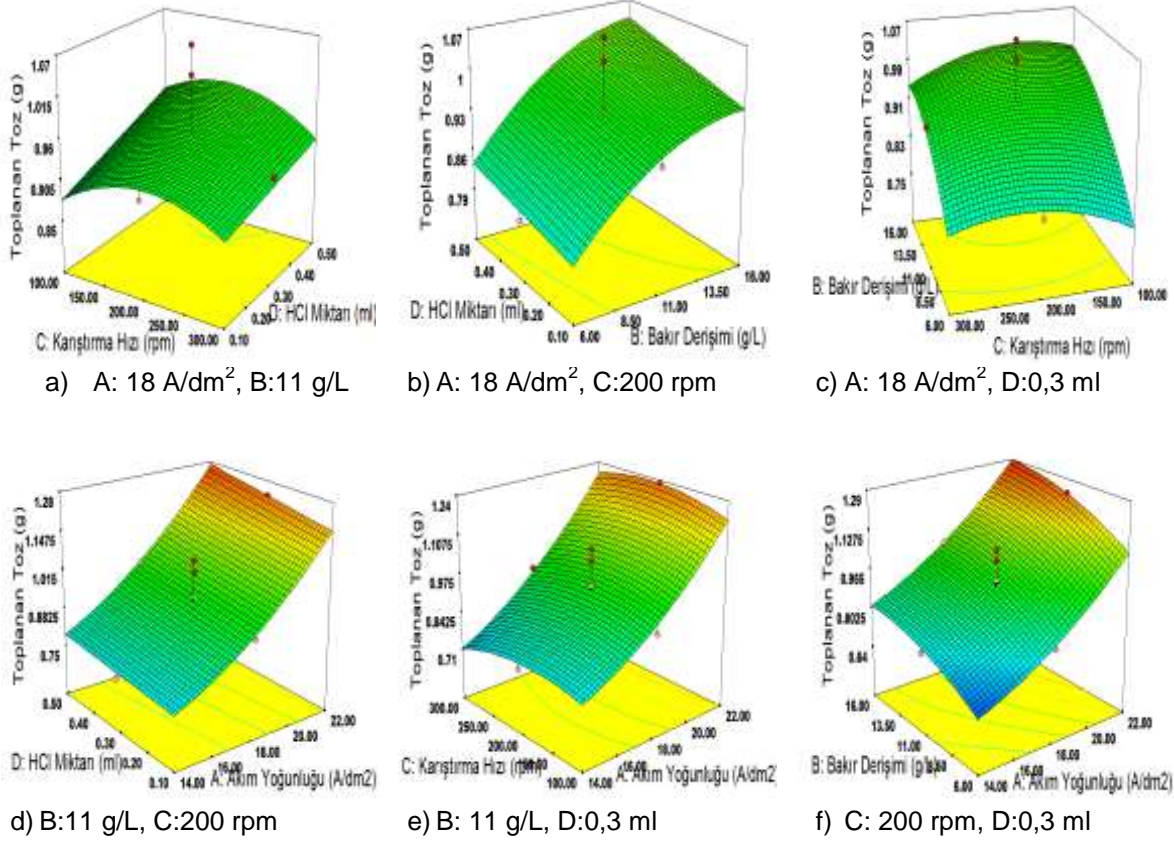


Şekil 8.21. Anodik verime ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

8.3.4 Katotta üretilen tozu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Elektro çözündürme biriktirme deneylerinde amaç soket çözünürken bu soketten endüstrinin ihtiyacı olan tozun katotta biriktirilmesidir. Şekil 8.22’de ise katotta toplanan tozun miktarını tanımlayan model yardımıyla çizilen cevap yüzey grafiği görülmektedir. Şekil 8.22 a ve b’de HCl miktarının etkileri verilmiştir. HCl miktarının artışıyla üretilen tozun miktarında belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Karıştırma hızının üretilen tozun miktarına etkisi incelendiğinde ise en yüksek miktarda toz orta noktalarda (200 rpm) üretilmiştir. Şekil 8.22

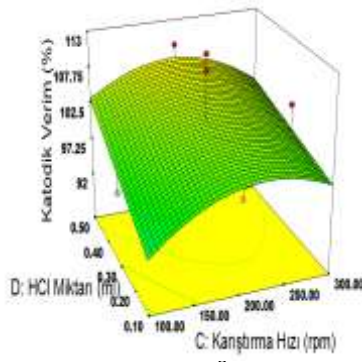
d,e,f'de ise akım yoğunluğunun üretilen toz miktarına etkisi verilmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile üretilen toz miktarının arttığı bu grafiklerde anlaşılmaktadır. Akım yoğunluğunun ve bakır derişiminin maksimum olduğu, karıştırma hızının ise orta değerlerde seçildiğinde katotta biriken toz miktarı maksimum olduğu Şekil 8.22'den anlaşılmaktadır.



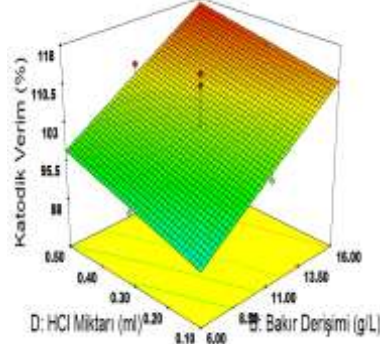
Şekil 8.22. Katotta toplanan toz ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

8.3.5 Katodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

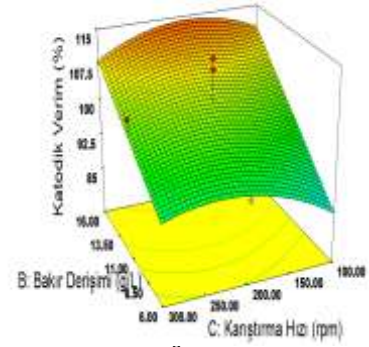
Katotta toz üretimi esnasında kullanılan elektrik enerjisinin verimini belirlemek için katodik verimden faydalanılabilir. Elektrolit bakır ve HCl derişiminin artması ile katodik verimin lineer olarak arttığı Şekil 8.23 b, c ve f'de görülmektedir. Karıştırma hızının katodik verime etkisi incelendiğinde ise önceki cevap yüzey grafiklerindeki gibi yaklaşık 200 rpm karıştırma hızında maksimum katodik verim değerinin elde edildiği görülmektedir. En yüksek katodik verime ise akım yoğunluğunun ve elektrolit bakır derişiminin maksimum olduğu seviyelerde ulaşılmıştır.



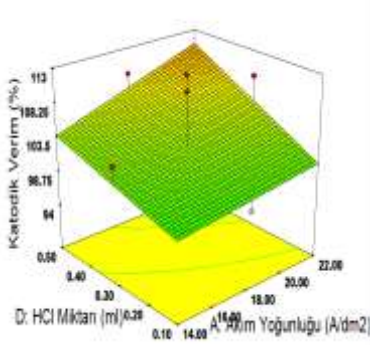
a) A: 18 A/dm², B:11 g/L



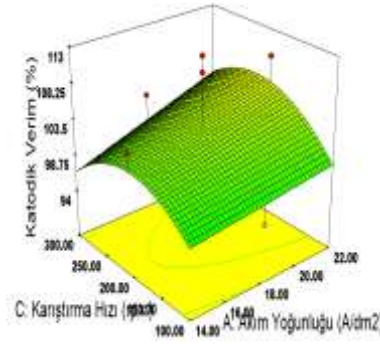
b) A: 18 A/dm², C:200 rpm



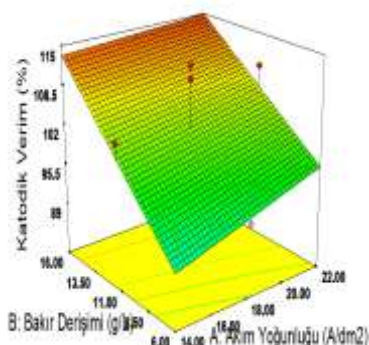
c) A: 18 A/dm², D:0,3 ml



d) B:11 g/L, C:200 rpm



e) B: 11 g/L, D:0,3 ml



f) C: 200 rpm, D:0,3 ml

Şekil 8.23. Katodik verim ile a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi - karıştırma hızı, d) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

8.3.6 Bronz esaslı soketlerde elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin üretilen metalik tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi

Merkezi kompozit deney dizaynı ile yapılan deneyler sonrasında üretilen tozların kimyasal özelliklerinin ve toz boyutlarının optimizasyonu için modeller geliştirilmiştir. Geliştirilen modeller sayesinde üretilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında tahminler yapmak mümkün olacaktır. Deneyler tamamlandıktan sonra üretilen tozların XRF analizi ile kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Tane boyut analizi için ise Malvern Mastersizer cihazı kullanılmıştır.

Geliştirilen modellerin doğruluğunun test edilmesi için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi Design Expert (trial version) programı kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 8.14'de verilmiştir.

Birim zamanda çözünme ve birikme miktarı, anodik ve katodik verim için oluşturulan 2 adet matematiksel modelin istatistiksel anlamlılığı F-testi yapılarak belirlendi. Varyans analizinden elde edilen P değerlerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olduğu dolayısıyla modeller istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca her matematiksel model için ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, Uyumsuzluk ise anlamsız

olarak çıktı. Bunun anlamı ise modelin prosesi açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Her matematiksel model için Doğru-Kesinlik (adequate precision) değerleri 4'ten büyük olup, modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Bu bilgiler ışığında Tablo 8.15-20'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde bronz esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını, anodik ve katodik verimi gösteren modeller olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 8.14. Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

R u n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Y. A. (m ² /kg)	Ağ. % toz metal kompozistonu	
1	22	16	100	0.50	3.17	19.5	51.6	802.9	71.297	27.149
2	18	11	200	0.50	5.19	22.0	58.3	554.8	79.005	19.675
3	14	6	100	0.50	4.23	32.6	127.0	599.3	74.185	24.394
4	18	11	200	0.30	5.68	31.5	96.9	516.7	77.603	21.187
5	14	16	100	0.10	4.37	25.8	69.5	653.3	73.380	25.472
6	14	11	200	0.30	6.24	28.5	82.1	499.7	73.522	25.428
7	14	16	100	0.50	4.08	27.8	84.9	640.3	69.93	28.645
8	18	11	200	0.30	4.23	27.9	90.2	595.6	72.946	25.390
9	18	11	200	0.30	3.86	22.6	91.8	657.9	69.179	29.155
10	22	16	300	0.10	2.71	24.5	93.1	846.4	75.606	22.823
11	22	6	300	0.50	3.13	19.7	68.2	783.2	76.084	22.037
12	22	6	100	0.50	3.79	25.8	88.6	659.9	74.772	23.570
13	22	6	300	0.10	2.67	22.0	86.0	876.4	66.793	30.915
14	22	11	200	0.30	3.89	22.9	76.2	695.2	74.152	24.244
15	18	11	200	0.30	4.06	20.0	62.7	670.3	75.850	22.818
16	18	11	200	0.10	6.35	26.9	82.8	523.5	74.551	24.383
17	14	16	300	0.10	3.62	19.8	39.3	732.9	80.919	18.040
18	22	6	100	0.10	2.33	20.2	76.1	964.5	68.057	29.874
19	18	11	200	0.30	4.14	22.8	76.0	626.6	72.250	26.282
20	14	6	300	0.10	2.68	21.0	95.7	865.7	75.196	22.851
21	18	11	300	0.30	3.50	21.9	70.7	712.1	77.244	20.420
22	14	6	300	0.50	3.59	26.0	100.0	676.4	77.928	20.438
23	18	11	100	0.30	5.03	34.8	106.0	568.3	73.471	25.102
24	14	6	100	0.10	2.21	17.9	80.9	1037	61.989	36.053
25	18	6	200	0.30	4.65	30.2	88.4	585.7	81.256	16.744
26	22	16	300	0.50	3.11	22.2	72.0	777.7	74.977	23.044
27	14	16	300	0.50	3.64	28.5	88.3	671.4	71.964	24.686
28	22	16	100	0.10	3.20	24.6	74.8	770.2	71.430	27.027
29	18	16	200	0.30	6.89	30.7	93.0	459.2	72.236	26.529

MKD sonuçlarının doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Tablo 8.15-20'de verilmiştir. Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Modellerde F testi değerleri sırasıyla 2,89, 2,64, 2,76, 6,05 olarak hesaplanmıştır. Bu



değerler kullanılarak elde edilen P değerlerinin 0,05'ten küçük olması modellerin elektro çözünme- biriktirme prosesini açıkladığını göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Modelde R^2 değerleri d10, d50, d90 ve özgül yüzey alanı için sırasıyla 0,6514, 0,4680, 0,5663 ve 0,8611 olarak hesaplanmıştır.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değerleri anotta çözünme, katotta üretilen toz, anodik verim, katodik verim için sırasıyla ise 21,603, 20,550, 11,448, 11,621 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar modellerdeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.

Tablo 8.15. Dv10 kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	25.86	11	2.35	2.89	0.0243	Anlamlı
X_1 -Akım Yoğunluğu	2.46	1	2.46	3.03	0.1000	
X_2 -[Cu ⁺²]	1.69	1	1.69	2.07	0.1682	
X_3 -Karıştırma Hızı	0.79	1	0.79	0.96	0.3398	
X_4 -HCl Miktarı	0.80	1	0.80	0.98	0.3360	
$X_1 * X_2$	0.47	1	0.47	0.57	0.4598	
$X_1 * X_3$	0.015	1	0.015	0.018	0.8936	
$X_1 * X_4$	8.556E-003	1	8.556E-003	0.011	0.9195	
$X_2 * X_3$	0.098	1	0.098	0.12	0.7333	
$X_2 * X_4$	1.41	1	1.41	1.73	0.2056	
$X_3 * X_4$	0.12	1	0.12	0.14	0.7089	
X_3^2	18.01	1	18.01	22.12	0.0002	
Artık	13.84	17	0.81			
Uyumsuzluk	11.70	13	0.90	1.68	0.3275	Anlamsız
Teorik hata	2.14	4	0.54			
Toplam	39.70	28				
R^2	0.6514					
R^2_{adj}	0.4258					
Pred R-Squared	0.2873					
Doğru kesinlik	5.166					

$$Dv10 = +5.10 - 0.37 * A + 0.31 * B - 0.21 * C + 0.21 * D - 0.17 * A * B + 0.031 * A * C - 0.023 * A * D - 0.078 * B * C - 0.30 * B * D - 0.086 * C * D - 0.48 * A^2 - 1.28 * C^2$$



Tablo 8.16. Dv50 kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	258.44	11	36.92	2.64	0.0401	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	39.01	1	39.01	2.79	0.1098	
X ₂ -[Cu ⁺²]	3.56	1	3.56	0.25	0.6194	
X ₃ -Karıştırma Hızı	30.42	1	30.42	2.17	0.1552	
X ₄ -HCl Miktarı	25.44	1	25.44	1.82	0.1919	
X ₁ *X ₄	74.39	1	74.39	5.32	0.0314	
X ₂ *X ₄	24.26	1	24.26	1.73	0.2021	
X ₄ ²	61.37	1	61.37	4.39	0.0485	
Artık	293.81	21	13.99			
Uyumsuzluk	207.56	17	12.21	0.57	0.8178	Anlamsız
Teorik hata	86.25	4	21.56			
Toplam	552.25	28				
R ²	0.4680					
R ² _{adj}	0.2906					
Pred R-Squared	0.1168					
Doğru kesinlik	5.982					

$$Dv50 = +26.71 - 1.47*A + 0.44*B - 1.30*C + 1.19*D - 2.16*A*D - 1.23*B*D - 3.00*D^2$$

Tablo 8.17. Dv90 kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	4701.89	11	522.43	2.76	0.0301	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	365.40	1	365.40	1.93	0.1811	
X ₂ -[Cu ⁺²]	1158.41	1	1158.41	6.11	0.0231	
X ₃ -Karıştırma Hızı	118.07	1	118.07	0.62	0.4397	
X ₄ -HCl Miktarı	92.03	1	92.03	0.49	0.4944	
X ₁ *X ₂	554.60	1	554.60	2.93	0.1034	
X ₁ *X ₃	282.24	1	282.24	1.49	0.2373	
X ₁ *X ₄	1689.21	1	1689.21	8.91	0.0076	
X ₂ ²	266.42	1	266.42	1.41	0.2504	
X ₄ ²	437.21	1	437.21	2.31	0.1453	
Artık	13.84	17	189.55			
Uyumsuzluk	11.70	13	187.95	0.96	0.5810	Anlamsız
Teorik hata	2.14	4	195.56			
Toplam	39.70	28				
R ²	0.5663					
R ² _{adj}	0.3608					
Pred R-Squared	-0.0841					
Doğru kesinlik	8.215					

$$Dv90 = +83.30 - 4.51*A - 8.02*B - 2.56*C + 2.26*D + 5.89*A*B + 4.20*A*C - 10.28*A*D + 8.83*B^2 - 11.32*D^2$$



Tablo 8.18. Yüzey Alanı kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	4.447E+005	12	37059.69	6.05	0.0006	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	35591.12	1	35591.12	5.81	0.0284	
X ₂ -[Cu ⁺²]	26742.14	1	26742.14	4.36	0.0531	
X ₃ -Karıştırma Hızı	3375.68	1	3375.68	0.55	0.4688	
X ₄ -HCl Miktarı	67712.00	1	67712.00	11.05	0.0043	
X ₁ *X ₂	9687.48	1	9687.48	1.58	0.2267	
X ₁ *X ₃	303.63	1	303.63	0.050	0.8267	
X ₁ *X ₄	4478.96	1	4478.96	0.73	0.4052	
X ₂ *X ₃	3044.28	1	3044.28	0.50	0.4911	
X ₂ *X ₄	52246.53	1	52246.53	8.52	0.0100	
X ₃ *X ₄	6002.38	1	6002.38	0.98	0.3371	
X ₁ ²	21175.08	1	21175.08	3.45	0.0816	
X ₃ ²	50403.60	1	50403.60	8.22	0.0112	
Artık	98061.42	16	6128.84			
Uyumsuzluk	83001.59	12	6916.80	1.84	0.2934	Anlamsız
Teorik hata	15059.83	4	3764.96			
Toplam	5.428E+005	28				
R ²	0.8193					
R ² _{adj}	0.6838					
Pred R-Squared	0.3017					
Doğru kesinlik	8.381					

$$\text{Specific Surface} = +566.15 + 44.47 * A - 38.54 * B + 13.69 * C - 61.33 * D + 24.61 * A * B + 4.36 * A * C + 16.73 * A * D + 13.79 * B * C + 57.14 * B * D + 19.37 * C * D + 78.75 * A^2 + 121$$



Tablo 8.19. %Cu kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	307.49	9	34.17	3.91	0.0059	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	1.90	1	1.90	0.22	0.6464	
X ₂ -[Cu ⁺²]	1.67	1	1.67	0.19	0.6670	
X ₃ -Karıştırma Hızı	81.07	1	81.07	9.28	0.0066	
X ₄ -HCl Miktarı	27.43	1	27.43	3.14	0.0924	
X ₁ *X ₃	21.67	1	21.67	2.48	0.1317	
X ₁ *X ₄	10.11	1	10.11	1.16	0.2953	
X ₂ *X ₄	121.56	1	121.56	13.92	0.0014	
X ₃ *X ₄	10.38	1	10.38	1.19	0.2892	
X ₁ ²	31.70	1	31.70	3.63	0.0720	
Artık	165.94	19	8.73			
Uyumsuzluk	123.06	15	8.20	0.77	0.6878	Anlamsız
Teorik hata	42.88	4	10.72			
Toplam	473.42	28				
R ²	0.6495					
R ² _{adj}	0.4835					
Pred R-Squared	0.2152					
Doğru kesinlik	8.243					

$$\text{Cu (\%)} = +75.05 - 0.32 * A + 0.30 * B + 2.12 * C + 1.23 * D - 1.16 * A * C + 0.80 * A * D - 2.76 * B * D - 0.81 * C * D - 2.15 * A^2$$

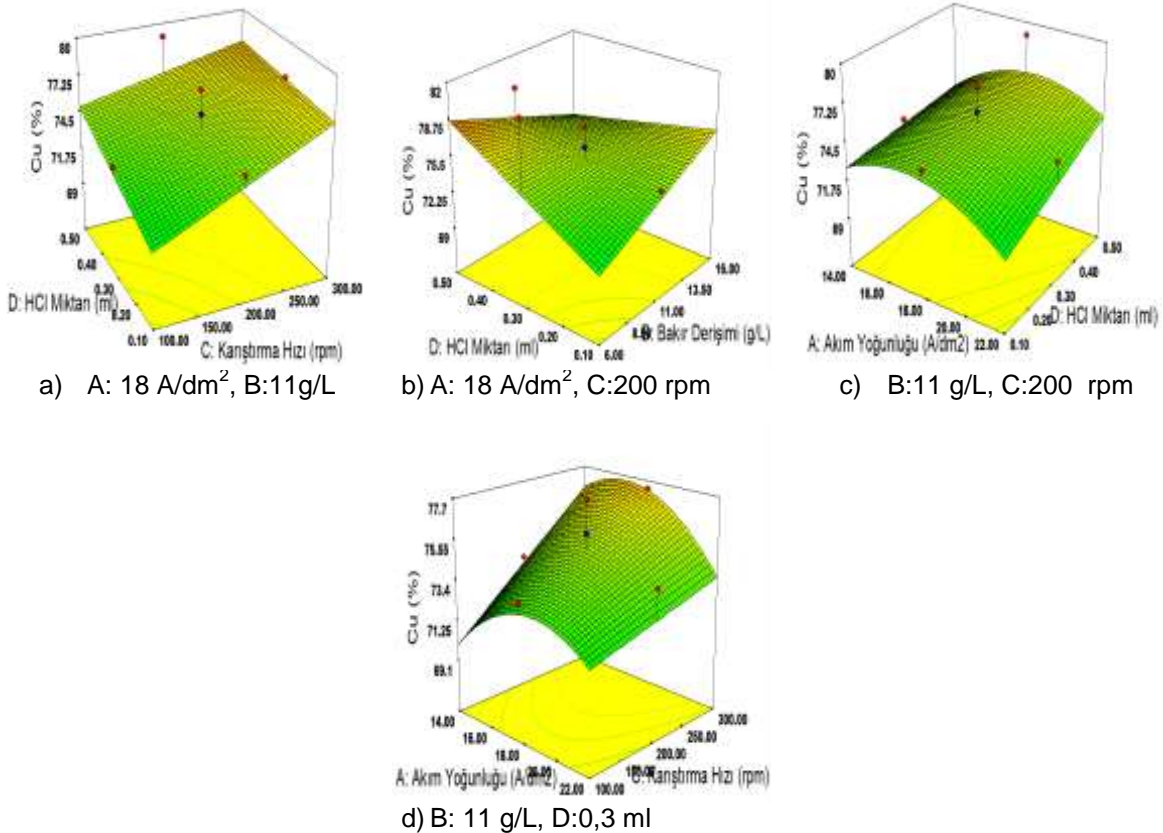
Tablo 8.20. %Sn kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	292.65	10	29.26	3.30	0.0134	Anlamlı
X ₁ -Akım Yoğunluğu	1.21	1	1.21	0.14	0.7157	
X ₂ -[Cu ⁺²]	0.67	1	0.67	0.075	0.7873	
X ₃ -Karıştırma Hızı	98.15	1	98.15	11.06	0.0038	
X ₄ -HCl Miktarı	31.47	1	31.47	3.55	0.0759	
X ₁ *X ₃	24.37	1	24.37	2.75	0.1147	
X ₁ *X ₄	7.00	1	7.00	0.79	0.3860	
X ₂ *X ₃	0.26	1	0.26	0.030	0.8653	
X ₂ *X ₄	97.10	1	97.10	10.95	0.0039	
X ₃ *X ₄	6.56	1	6.56	0.74	0.4012	
X ₁ ²	25.85	1	25.85	2.91	0.1050	
Artık	159.67	18	8.87			
Uyumsuzluk	121.32	14	8.67	0.90	0.6080	Anlamsız
Teorik hata	38.35	4	9.59			
Toplam	452.32	28				
R ²	0.6470					
R ² _{adj}	0.4509					
Pred R-Squared	0.1043					
Doğru kesinlik	7.486					

$$Sn (\%) = +23.43 + 0.26 * A - 0.19 * B - 2.34 * C - 1.32 * D + 1.23 * A * C - 0.66 * A * D - 0.13 * B * C + 2.46 * B * D + 0.64 * C * D + 1.95 * A^2$$

8.3.8. Üretilen Tozun %Cu Kompozisyonunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Bronz esaslı soketlerin elektro çözündürme-biriktirme deneyleri sonrasında üretilen tozların %Cu kompozisyonunun optimizasyonuna yönelik çalışmalar bu başlık altında yapılmıştır. Ön çalışmalardan ve optimizasyon çalışmalarında üretilen tozların kimyasal kompozisyonu incelendiğinde empürite elementlerin (Fe, Co, Si) kompozisyonlarının %0,5'in altında olduğu anlaşılmıştır. Üretilen tozların bakır kompozisyonu için hedef olarak %80 Cu olacak şekilde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Böylece kompozisyonun geri kalanını Sn oluşturacaktır ve endüstride kullanılan 80-20 bronz tozuna yakın kompozisyonda toz üretilmesi amaçlanmıştır.



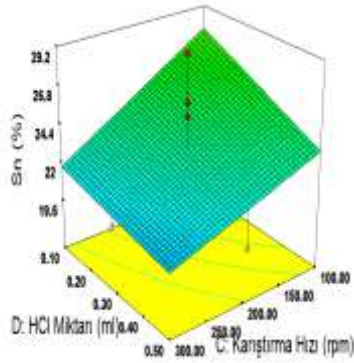
Şekil 8.24. Üretilen tozun %Cu kompozisyonunun a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu, d) Akım Yoğunluğu-Karıştırma hızına etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

Diğer optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi HCl miktarı, karıştırma hızı, bakır derişimi ve akım yoğunluğunun % Cu kompozisyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 8.24 a'da HCl miktarı ile karıştırma hızının etkisi görülmektedir. Asit miktarının artması ile %Cu kompozisyonun

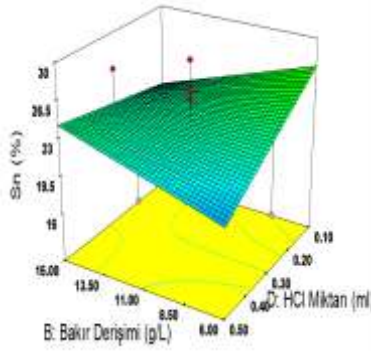
arttığı görülmektedir. Düşük asit derişiminde karıştırma hızı artırıldığında %Cu kompozisyonun arttığı fakat bu etkinin yüksek asit derişimlerinde azaldığı görülmektedir. Şekil 21 c'de düşük asit derişimi değerlerinde akım yoğunluğunun artırılması ile %Cu kompozisyonun düştüğü görülmektedir. Düşük akım yoğunluğunda bakırın katotta indirgenmektedir. Bunun sebebi bakırın kalaya göre daha yüksek standart hücre potansiyeline sahip olması olabilir. Şekil 8.24 d'de akım yoğunluğunun etkisi görülmektedir. Bu grafiklerde akım yoğunluğunun orta değerlerinde ($18A/dm^2$) maksimum değerler elde edilirken düşük ve yüksek akım yoğunluğu değerlerinde ise %Cu kompozisyonun düştüğü görülmektedir. Yukarıda açıklamalara ek olarak cevap yüzey grafiklerinin hassas gösteriminden dolayı %3-4 birimlik farklılıklar büyük farklılıklar gibi görünebilmektedir.

8.3.9. Üretilen Tozun %Sn Kompozisyonunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

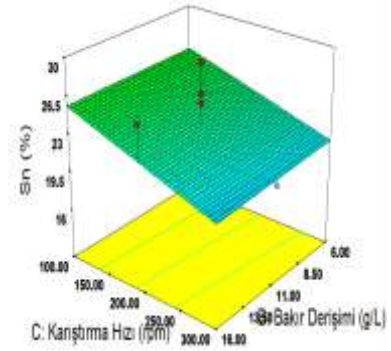
Bronz esaslı soketlerin %Sn kompozisyonu tanımlayan modelden elde edilen cevap yüzey grafikleri Şekil 8.25'de verilmiştir. Şekil 8.25 a'da HCl asit miktarı düştükçe %Sn miktarının arttığı görülmektedir. Düşük karıştırma hızında (100rpm) bu etkinin daha da arttığı görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğu ve düşük asit derişiminde yapılan deneylerde en yüksek %Sn kompozisyonunda (%29) toz üretilmiştir.



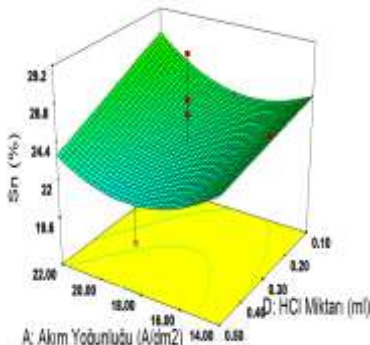
a) A: $18 A/dm^2$, B: $11 g/L$



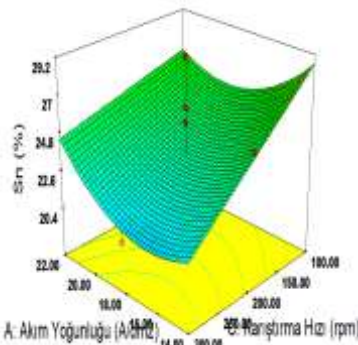
b) A: $18 A/dm^2$, C: $200 rpm$



c) A: $18 A/dm^2$, D: $0,3 ml$



d) B: $11 g/L$, C: $200 rpm$



e) B: $11 g/L$, D: $0,3 ml$



Şekil 8.25. Üretilen tozun %Cu kompozisyonunun a) Karıştırma hızı - HCl Miktarının, b) Bakır derişimi-HCl Miktarı, c) Bakır derişimi-Karıştırma hızı d)HCl Miktarı-Akım Yoğunluğu, e) Akım Yoğunluğu- Karıştırma hızına etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri

Kalayın standart hücre potansiyelinin bakırdan düşük olması sebebiyle kalayın indirgenmesi için daha yüksek akım yoğunluklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle yüksek akım yoğunluğu değerlerinde %Sn oranı artmaktadır. Şekil 8.25 e'de ise düşük karıştırma hızında bunun tersine akım yoğunluğunun artışı ile %Sn kompozisyonun düştüğü görülmektedir. Bu kompozisyondaki %2lik düşüş modelin hata payı içerisinde kalmaktadır. Sınır değerlerde modelin tahmin yeteneğinin düşük olduğunu veya karakterizasyon için kullanılan tozun göstermektedir.

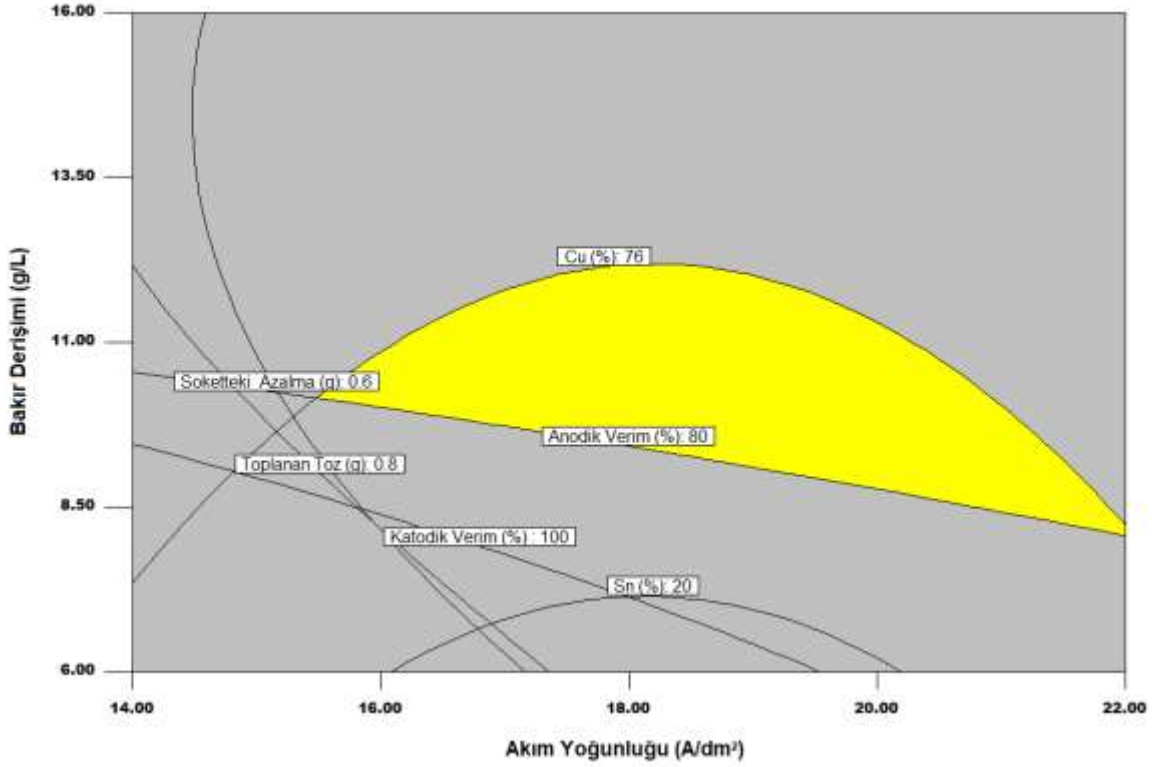
8.3.10 Bronz esaslı soketlerin optimum elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi

Bronz esaslı soketlerin merkezi kompozit dizayn deney seti sonrasında elde edilen modeller ile optimum deney noktaları tespit edilebilmektedir. Tablo 8.21'de optimizasyon deneylerine üretilen tozların D50 tane boyutları incelendiğinde 19 -32µm aralığında olduğu görülmektedir. Bu değer, üretilen tozların D50 değerlerinin birbirlerine yakın olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda üretilecek tozun tane boyutunun endüstriyel tozların tane boyutuna yakın olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle optimum nokta belirlenirken tane boyutunu tanımlayan model kullanılmamıştır.

Optimizasyon çalışmalarında toz kompozisyonun %80 Cu ve %20 Sn olması amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra anodun çözünme miktarını, katot üstünde toplanan tozu, anodik ve katodik verimi maksimum yapan proses parametreleri Tablo 8.21'de listelenmiştir. Öneriler incelendiğinde deney noktalarının birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 8.21. Soket çözünme miktarını, toz metal miktarını anodik ve katodik verimi maksimum, ve Dv50 toz boyutunu 60µm yapan elektroliz parametrelerinin listesi.

No:	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Bakır Derişimi (g/L)	Karıştırma Hızı (rpm)	HCl Miktarı (ml)	Soketteki Azalma (g)	Toplanan Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Cu (%)	Sn (%)	Desirability
1	21,85	11,91	221,49	0,5	0,873	1,274	83,912	112,223	74,341	23,819	0,851
14	21,45	11,54	198,11	0,5	0,852	1,235	83,347	111,399	74,823	23,460	0,847
16	20,86	13,83	241,98	0,5	0,837	1,212	83,519	113,717	74,336	23,727	0,843
17	21,86	14,31	207,11	0,5	0,875	1,310	83,693	116,195	73,128	24,988	0,843
20	21,56	16	190,9	0,46	0,831	1,289	80,037	118,038	72,682	25,518	0,814
21	22	13,24	113,05	0,49	0,826	1,282	78,239	110,901	73,284	25,200	0,790



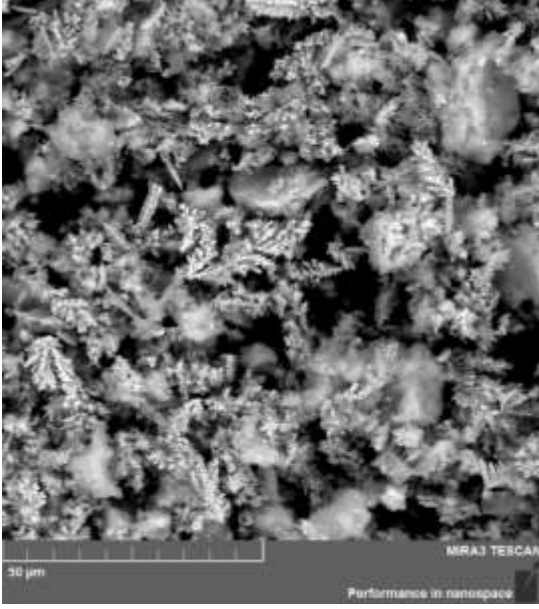
Şekil 8.26. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği

Optimizasyon çalışmalarından 1 nolu deney koşulları seçilmiştir. Bu deney koşullarının doğruluğunun tespiti için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler hurda (kompozisyonu karışık) ve deney soketi (kompozisyonu belli) soketlerle tekrarlanmıştır. Hurda soketler çeşitli firmalardan alınmış kompozisyonları farklı soketlerden oluşmaktadır. Prototip çalışmalarında soketler seçilirken Sn kompozisyonu XRF ile analiz edilmiştir. %10 ve daha yüksek kalay içeren soketler bronz soket olarak tanımlanmıştır. Hücre içerisinde yapılan deneyde kullanılan hurda soketin kimyasal kompozisyonu %78 Cu, %13 Sn, %5 Co ve %1 Si olarak analiz edilmiştir. Tablo 8.22'de sonuçlar incelendiğinde kullanılmamış soketler ile yapılan doğrulama deneylerinin optimizasyon sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Hurda soketlerle yapılan doğrulama deneyinde ise anodik ve katodik verimin optimizasyon sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Fakat hurda soketlerin kompozisyonunda ki farklılıktan dolayı; üretilen tozun kompozisyonu %74 Cu, %24Sn olması beklenirken, %80Cu, %19 Sn olarak analiz edilmiştir. Optimizasyon noktaları aynı zamanda prototipte denenmiştir. Prototip deneyi 3 saat sürdürülmüştür. Prototip deneylerinde karıştırma imkanı bulunmadığı için Tablo 8.22'de karıştırma sütunu boş bırakılmıştır. Prototip deneylerinde hücreye 12V, 10,4A/dm²

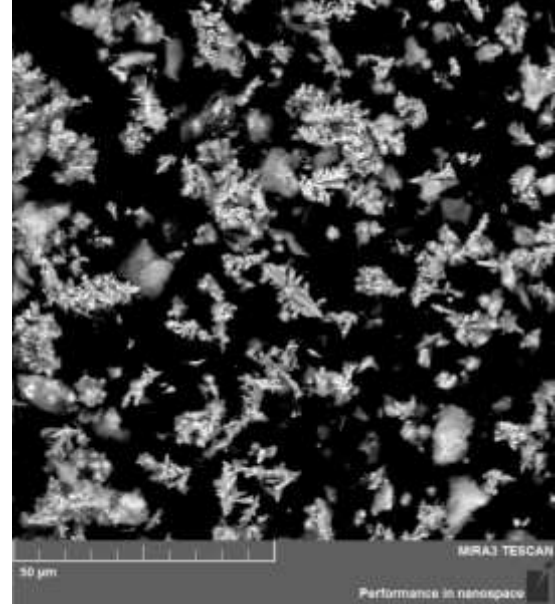
akım yoğunluğunda elektrik akımı uygulanmıştır. Bu çalışmalarda yüksek voltajdan dolayı prototipin üst haznesinde soketlerin ve katodun olduğu bölümde elektrolitin ısındığı görülmüştür. Deney başlatıldıktan kısa bir süre sonra (10dk) elektrolitin sıcaklığı 55 °C'ye kadar çıkmıştır. Elektrolit sirkülasyonunu sağlayan peristaltik pompanın devri artırılarak ve alt haznede bulunan elektrolit su ile soğutulmuş üst haznenin sıcaklığı düşürülmüştür. Elektrolit sıcaklığı yaklaşık 30°C'de sabit tutulabilmiştir. Diğer prototip çalışmalarından farklı olarak üretilen tozun kompozisyonu incelendiğinde ilk 1 saatte üretilen tozun kompozisyonu %79Cu %20Sn olarak analiz edilmiştir. Deney devam ettikçe elde edilen tozun kimyasal kompozisyonu %90 Cu %10Sn analiz edilmiştir. Prototip çalışmalarında kullanılan hurda soketlerin bronz içeriği yaklaşık olarak %10'dur. Deney başlatıldığında çözündürülen soketlerden ve elektrolitten kalay katotta indirgenmiştir. Deney sürdürüldükçe elektrolit bakır derişimi artmaktadır. Bu ise başlangıçta elektrolite eklenen Cu/Sn oranının (2,5) değişmesine sebep olmaktadır. Dolayısıyla uzun süreli prototip çalışmalarında elektrolit metal iyonu konsantrasyonu dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Aksi takdirde prototip çalışmalarından elde edilecek tozun kimyasal kompozisyonunda farklılıklar oluşması muhtemeldir.

Tablo 8.22. Optimum koşullarda yapılan sağlama deneyleri

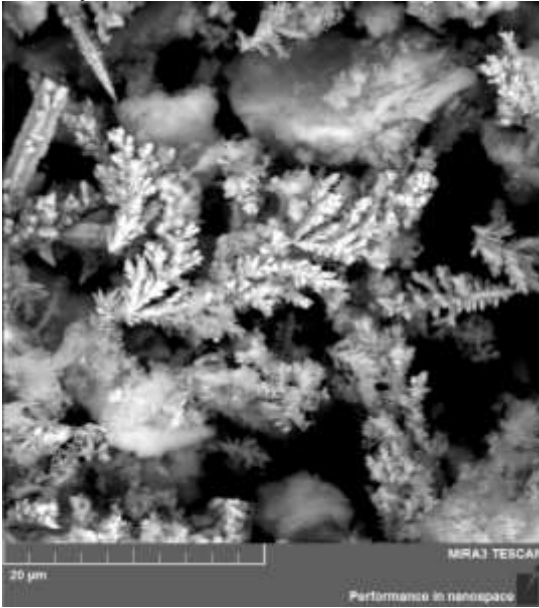
	[Akım Yoğunluğu (A/dm ²) Cu ⁺² (g/L)]	Karıştırma Hızı, (rpm)	HCl Derişimi (g/L)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn	
Optimizasyon şartları	21.85	11.90	221.20	0.50	0.8726	1.2741	83.906	112.206	74.343	23.822
Prototip 3 saat	21.85	11.90	0	0.50	24,15	18,23	53,64	40,49	89,81	9,45
Sıfır Soket Hücre 1 saat	21.85	11.90	220	0.50	0.790	1.014	75.291	90,431	74.55	24,26
Hurda Soket Hücre 1 saat	21.85	11.90	220	0.50	0.821	1.002	78,927	93,074	80,11	18,88



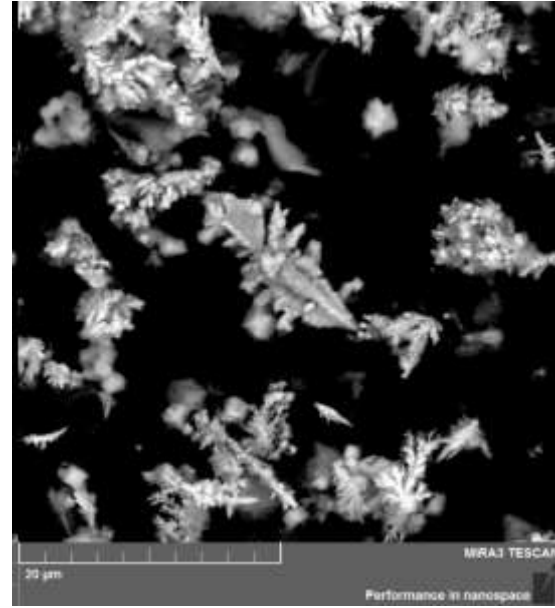
Deney Soketi 1000X



Hurda Soket 5000x



Deney Soketi 1000x

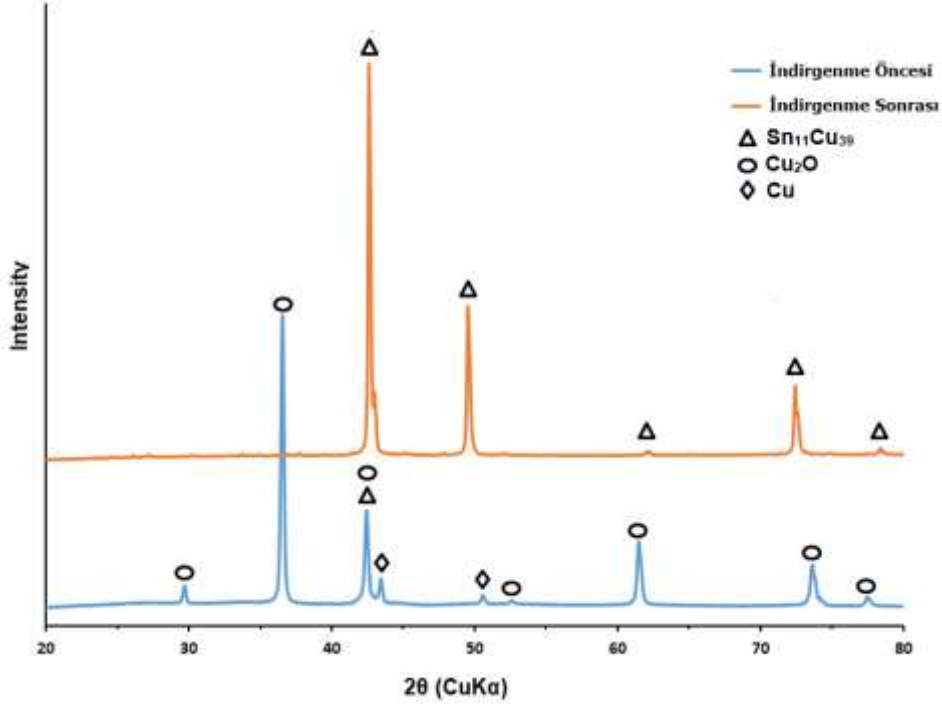


Hurda Soket 5000x

Şekil 8.27. Deney soketi ile hurda soketin SEM fotoğrafları

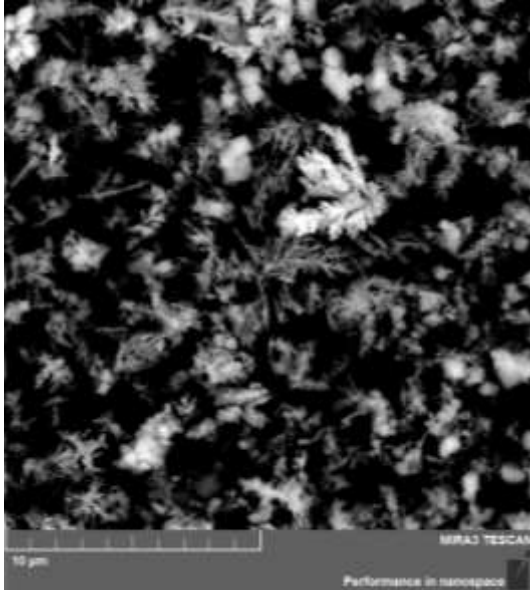
8.3.11. Üretilen bronz tozlarının SEM ve XRD analizi

Optimizasyon şartlarında üretilen tozların H_2 gazı ortamında indirgenme öncesi ve sonrasında XRD analizi Şekil 8.27'de verilmiştir. Elektro çözündürme- biriktirme prosesi sonrasında üretilen tozun XRD analizi incelendiğinde yapıda Cu_2O , Cu ve $Sn_{11}Cu_{39}$ fazları bulunmaktadır. Bu nedenle oksitli formda üretilen tozların indirgenmesi amaçlanarak H_2 gazı ile $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi sonrasında ise $Sn_{11}Cu_{39}$ alaşımı toz üretildiği XRD analizinden görülmektedir.

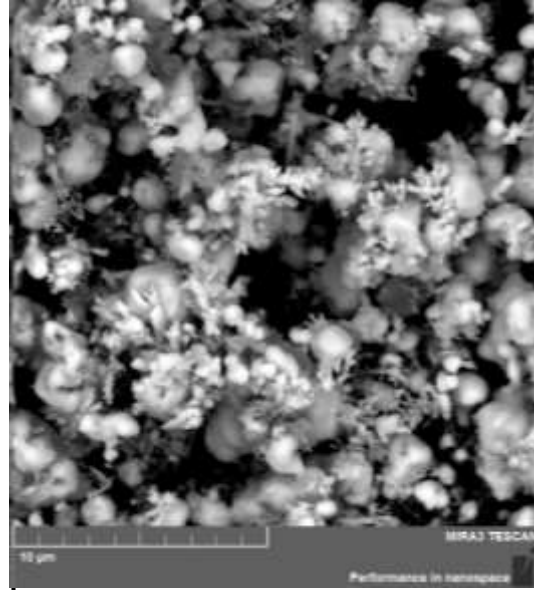


Şekil 8.27. Optimizasyon şartlarında üretilen tozların XRD analizi

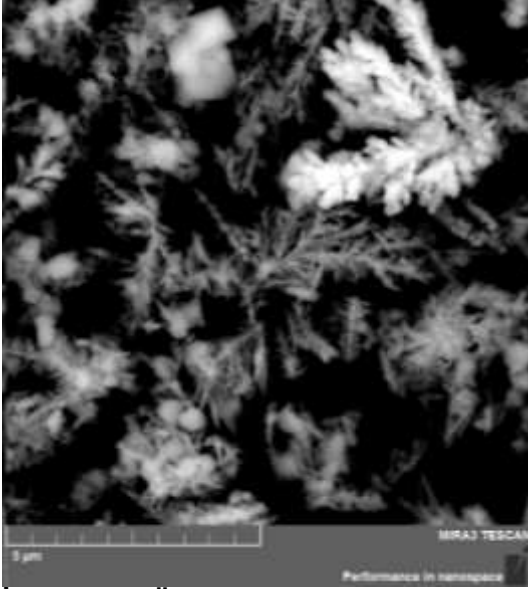
Şekil 8.28’de prototipten üretilen tozların indirgeme öncesinde ve sonrasında çekilen SEM fotoğrafları verilmiştir. Tozların genellikle dentritik formda olduğu görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında tozların küresel forma dönüştüğü görülmektedir.



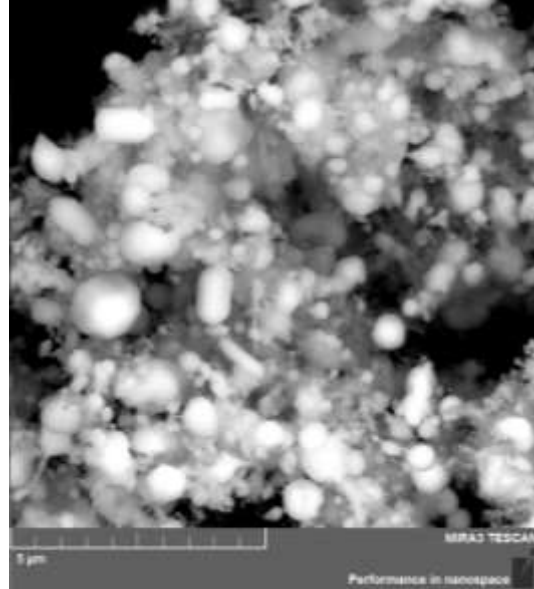
İndirgeme Öncesi 10000 Büyütme



İndirgeme Sonrası 10000 Büyütme



İndirgeme Öncesi 20000 Büyütme



İndirgeme Sonrası 20000 Büyütme

Şekil 8.28. Üretilen tozların indirgeme öncesinde ve sonrasında çekilen SEM fotoğrafları.

Üretilen tozların tane boyut analizi ise Tablo 8.23'de verilmiştir. Tane boyut analizinden görüldüğü üzere indirgeme işlemi sonrasında tozların tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir.

Tablo 8.28. Prototipte üretilen tozların tane boyut analizi

	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
İndirgeme Öncesi	2,67	15,8	204	870,5
İndirgeme Sonrası	1,32	4,74	28	1915



9 BRONZ ESASLI SOKETLERİN İYONİK SIVI ÇALIŞMALARI

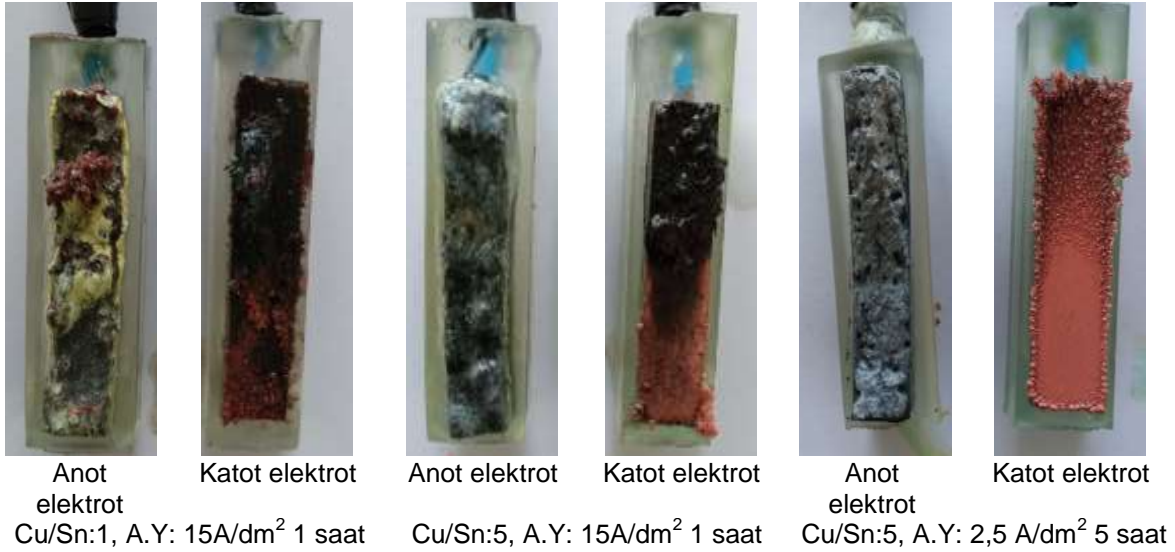
9.2 Bronz Matrisli Soketler İle İyonik Sivi İçerikli Elektrolitler Kullanılarak Elektro Çözündürme-Biriktirme Ön Çalışmaları

Bakır ve kobalt esaslı soketlerin elektro çözündürme biriktirme çalışmalarında üç farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Bunlar; malonik asit, üre ve choline chloride'in etilen glikol ile karışımlarından oluşmaktadır. Bu üç elektrolitten en iyi sonuçlar ethaline iyonik sıvısı ile yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Bu nedenle bronz esaslı soketlerin elektro çözündürme biriktirme çalışmalarına ethaline iyonik sıvısı ile denemelere başlanmıştır. Önceki çalışmalarda iyonik sıvıların elektriksel iletkenliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda iyonik sıvıya su eklenerek daha düşük hücre potansiyelleri uygulanarak toz üretilmiştir. Bronz çalışmalarında da %10 ethaline %90 saf su karışımı ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara ilişkin veriler Tablo 9.1'de verilmiştir. Elektrolit Cu^{+2} derişimi 20g/L olarak belirlenmiştir. Elektrolite eklenen Cu/Sn oranı ve akım yoğunluğu değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Yapılan deneylerin verileri Tablo 9.1'de verilmiştir. Cu/Sn oranı 1 seçilerek yapılan deneyde anot yüzeyinde kirlilikler Şekil 9.1'de görülmektedir. Elektrolit içerisinde ve anot yüzeyinde oluşan kirliliklerin tespiti için yapılan XRF analizinde Sn oranının çok yüksek olduğu görülmüştür. Elektrolite eklenen Sn miktarı azaltmak için Cu/Sn oranı 5 seçilerek çalışmalara devam edilmiştir. Anot yüzeyinde ve elektrolitte oluşan kirliliklerin azaldığı görülmüştür. Uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek de denemeler yapılmıştır. Akım yoğunluğunun artması ile sokette çözünme miktarının ve katotta biriken tozun arttığı Tablo 9.1'de görülmektedir. Düşük akım yoğunluğunda ($1,5 A/dm^2$) yapılan deneylerde katot yüzeyinde toz oluşmamıştır bu nedenle katodik verim 0 olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu arttırıldığında ise anodik ve katodik verimde artışlar görülmüştür. Fakat elektrolitte ve anot yüzeyinde kirlilikler giderilememiştir. Anot yüzeyinde oluşan bu kirliliklerin uzun süreli deneylerde prosese etkisinin incelenmesi için 5 saat süren bir deney yapılmıştır. Bu deneyde de elektrolitte ve anot yüzeyindeki kirlilikler azalmamıştır. Bunun yanı sıra anot yüzeyinde oluşan tabaka pasivasyona sebep olarak soketin çözünmesini engellemiştir. Tablo 9.1'de alt satırda veriler incelendiğinde 5 saat sonunda soket ancak 0,688g çözünmüştür.

Tablo 9.1. Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolit ile yapılan deney verileri.

No	Cu/Sn Oranı	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)
B.1	1	15	0,44	0,88	61,52	130,10
B.2	5	1,5	0,041	0	57,08	15,37
B.3	5	2,5	0,196	0,127	164,43	116,49
B.4	5	3	0,138	0,136	96,21	97,94
B.5	10	3	0,219	0,178	153,00	137,69
B.6	5	15	0,759	0,976	104,50	144,71
B.7	5	20	1,056	1,036	109,90	149,79
B.8	5	25	1,237	1,751	127,62	151,75
B.9	*5	2,5	0,688	0,664	104,73	116,70

Deneyler 1 saatte tamamlanmıştır.*Alt satırda verileri bulunan deney ise 5 saat sürmüştür.



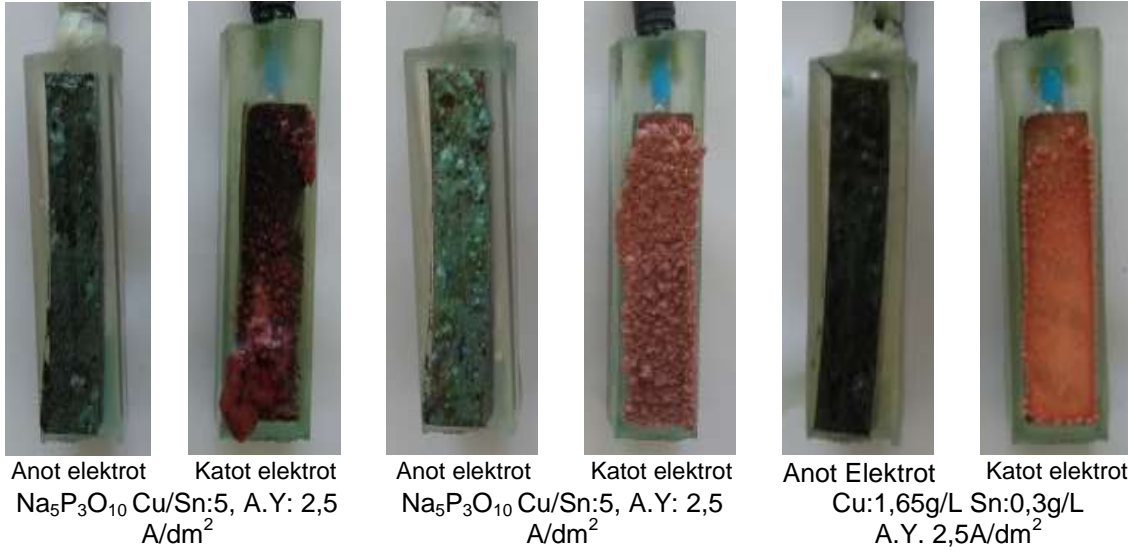
Şekil 9.1. %10 ethaline % 90 saf su ile yapılan denemelerin makro fotoğrafları

Proses esnasında oluşan kirliliklerin giderilmesi için ethaline iyonik sıvısının içerisine Sodyum Tripoli Fosfat eklenerek çalışmalara devam edilmiştir Orhan vd. (2008). Elektrolite eklenen Sn miktarının değişiminin incelenmesi için 20g/L Cu derişimi sabit tutularak elektrolite sırasıyla 4g/L Sn ve 10 g/L Sn eklenerek çalışmalarda yapılmıştır. Katodik verimin Cu/Sn oranının düşmesiyle yani Sn miktarının artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. 10g/L Sn (Cu/Sn:2) derişimi ile yapılan deneyde katodik verimin %190 olarak hesaplanmıştır. 10g/L Sn derişimi üretilen tozların XRF sonuçları incelendiğinde Sn kompozisyonu %1 olarak tespit edilmiştir. Elektrolit Sn derişimi 20g/L olarak yapılan deneyde ise Sn kompozisyonu %8 olarak tespit edilmiştir. Şekil 9.2'de deney sonrası soketlerin makro fotoğrafları incelendiğinde ise anotların yüzeyinde kirlilik belirgin bir şekilde görülmektedir.

Tablo 9.2 Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolite Sodyum Tripoli Fosfat eklenerek yapılan deney verileri.

Elektrolit [Cu ⁺² - Sn ⁺²] (g/L)	Akım Yoğunlu ğu (A/dm ²)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	% Cu	% Sn
5	2,5	0,127	0,142	104,78	124,49	91,67	8,07
2	2,5	0,115	0,203	95,42	190,96	97,49	1,06
5*	2,5	0,158	0,136	138,12	127,94	98,83	0,42

* Cu:1,65g/L Sn:0,3g/L



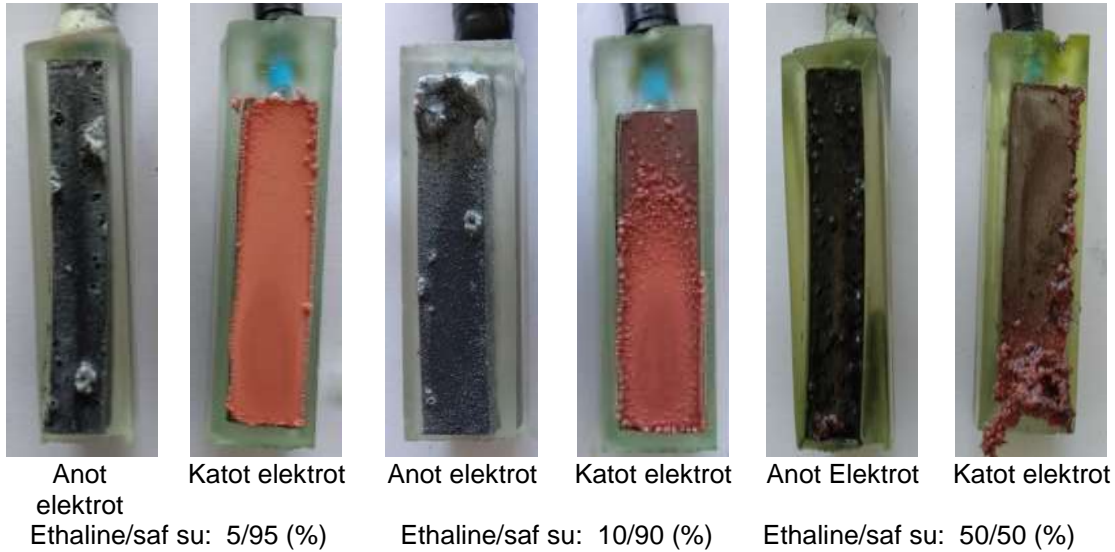
Şekil 9.2. Bronz esaslı soketlerin %10 ethaline % 90 saf su ile hazırlanan elektrolite yapılan deneylerin makro fotoğrafları.

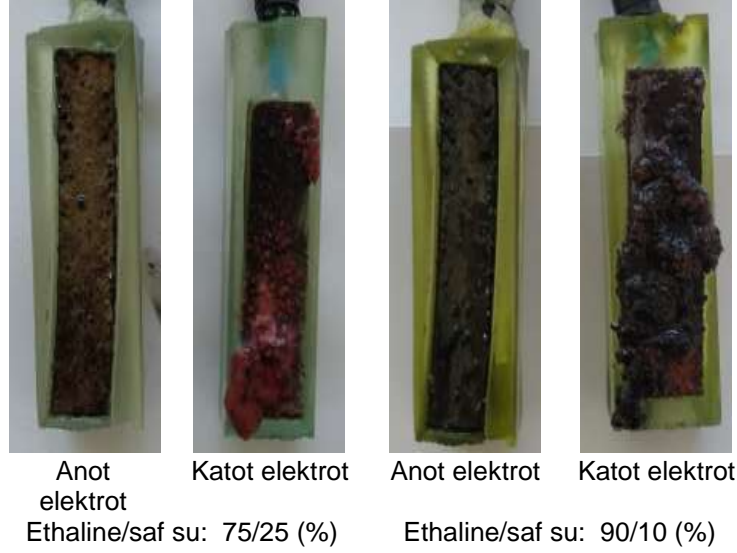
Bronz esaslı soket çalışmalarında oluşan kirliliklerin giderilmesi için elektrolit Cu /Sn oranı değiştirilmeden elektrolit metal derişimi azaltılarak denemeler yapılmıştır. Bu deneyde Cu derişimi 1,65 g/L, Sn derişimi ise 0,3g/L olarak seçilmiştir. Anot yüzeyinde ve elektrolitte kirlilik oluşmamıştır. Şekil 9.2 ve üretilen tozun kompozisyonu incelendiğinde %Sn oranının 0,42 olduğu görülmüştür. Fakat bronz esaslı soketlerin kompozisyonuna yakın kompozisyonda veya endüstride kullanılan bronz tozlarına yakın kompozisyonda toz üretmek projenin amaçlarından birisidir. Bu nedenle elektrolite eklenen metal tozlarının derişimi değiştirilerek denemelere devam edilmiştir. Elektrolit Cu/Sn oranı belirlenirken soketin Cu/Sn oranına yakın olması için denemeler yapılmıştır fakat elektrolit Sn derişimi yüksek olunca elektrolitte özellikle anot yüzeyinde kirlilikler oluşmaktadır. Bu ise hem anodun pasivasyonuna sebep olmaktadır hemde üretilen tozun saflığını bozmaktadır. Elektrolit Cu derişimi önceki çalışmalardaki gibi 20g/L seçilmiştir, Cu/Sn oranı ise 5 yerine 2,5 seçilmiştir. Elektrolite eklenen su miktarının etkilerinin incelenmesine yönelik denemeler yapılmıştır. Elektrolite eklenen Ethaline miktarının artırılması ile özellikle %50 ethaline oranından sonra kirliliklerin kaybolduğu görülmektedir. Kullanılan iyonik sıvı elektrolitinde asit

kullanılmamaktadır. Sn içeren bu çöktürlerin su içerisinde çözünmediği fakat ethaline içerisinde çözünebilmesi nedeniyle ethaline miktarı arttıkça kirliliklerin oluşmadığı düşünülmektedir. Tablo 9.3'de %75 ethaline, %25 saf su ile yapılan deney sonrasında üretilen tozun kompozisyonu incelendiğinde ise %14,91 Sn içerdiği görülmektedir. Bu değer ticari olarak kullanılan (85-15) bronz tozuna çok yakındır. Bunun yanında elektrolitte kirlilikte oluşmamıştır. Yukarıdaki sebeplerden dolayı deneylere %75 ethaline, %25 saf su ile devam edilecektir.

Tablo 9.3. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin verileri.

Elektrolit [ethaline-safsu] (%)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Cu (%)	Sn (%)
5-95	10	0,597	0,574	124,27	134,80	99,52	0,054
10-90	10	0,634	0,578	130,13	131,83	98,32	0,078
50-50	10	0,661	0,641	136,28	147,18	97,01	2,59
75-25	10	0,565	0,508	117,49	105,91	84,82	14,91
90-10	10	0,569	0,495	118,77	102,45	73,57	26,05





Şekil 9.3. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin makro fotoğrafları.

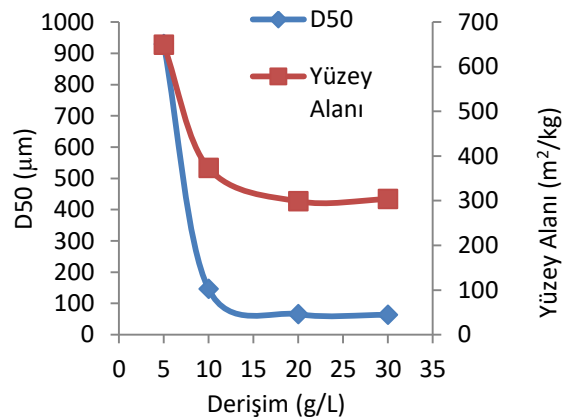
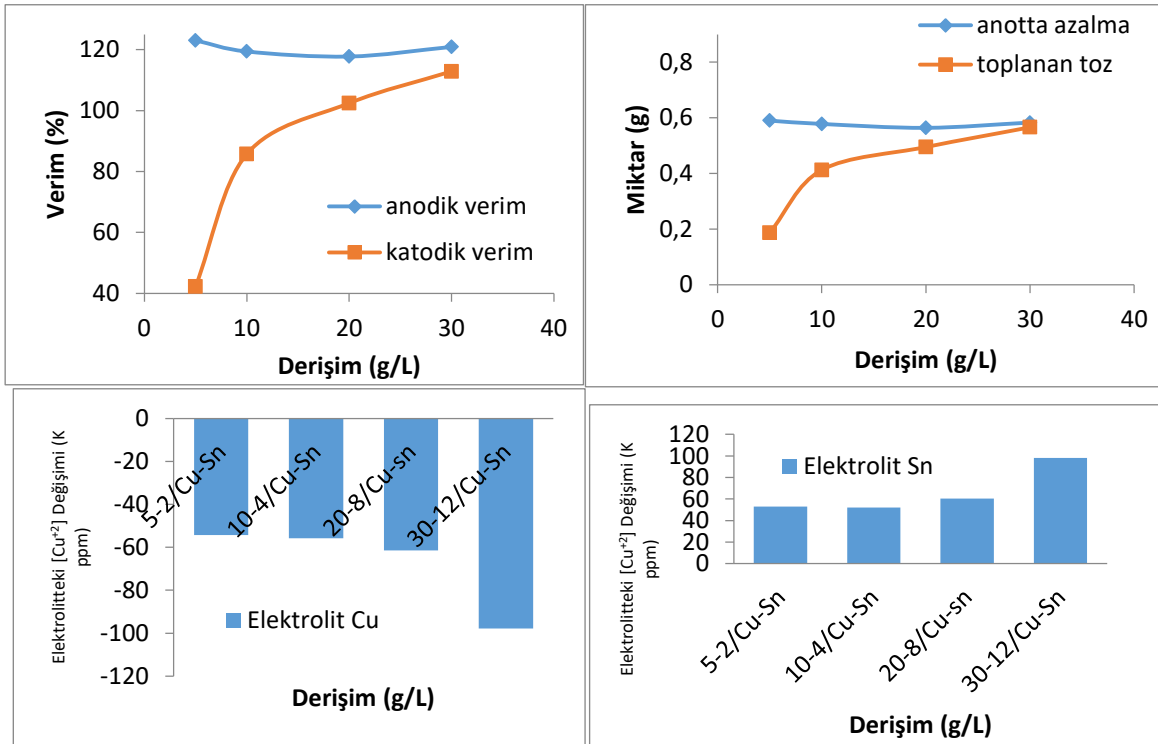
9.2.1 Bronz Esaslı Soketlerde Elektrolit Cu^{+2} ve Sn Derişiminin Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektro çözündürme biriktirme prosesinde elektrolit metal derişiminin üretilen tozun tane boyutuna, kompozisyonuna etkisi olduğu bilinmektedir. Bakır esaslı soket çalışmalarından farklı olarak bronz esaslı soketlerde üretilen tozun saflığına da etkisi olduğu ön çalışmalarda belirtilmiştir. Bu başlık altında Cu/Sn oranını 2,5 sabit olacak şekilde farklı Cu derişimlerinde denemeler yapılmıştır. Deneylerde %75 Ethaline - %25 saf su elektroliti kullanılmıştır. Sabit tutulan deney parametreleri ise 10 A/dm^2 akım yoğunluğu, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ elektrolit sıcaklığı, 200 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Sırası ile 5, 10 20 ve 30 g/L Cu^{+2} derişimleri ile Cu/Sn=2,5 oranı ile denemeler yapılmıştır. 5g/L Cu^{+2} , 2g/L Sn derişimi ile yapılan deneyde katodik verim %46 olarak hesaplanmıştır

Tablo 9.4. Bronz esaslı soketlerde kullanılan elektrolitin ethaline miktarı değiştirilerek yapılan deneylerin verileri.

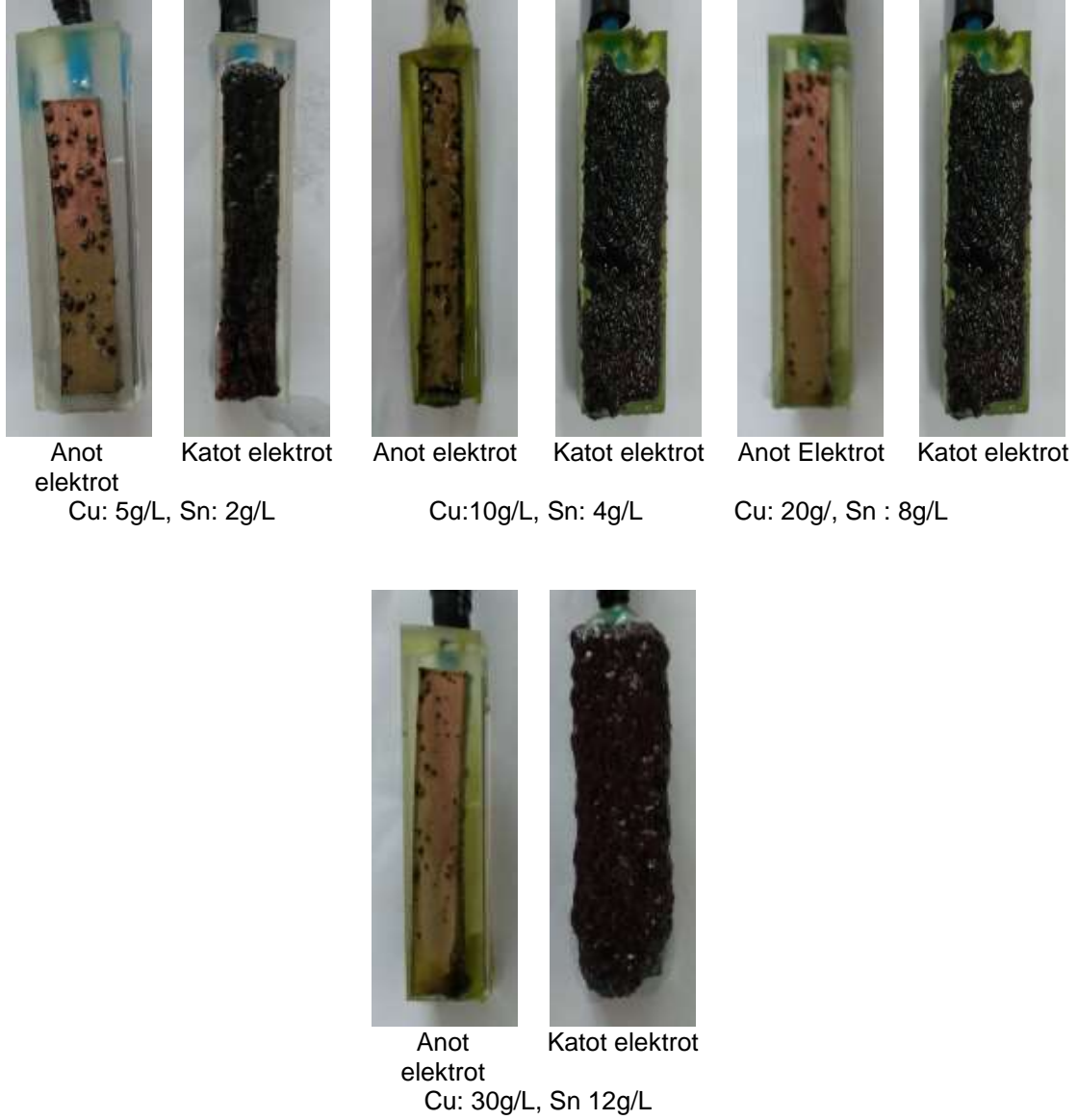
Elektrolit [Cu^{+2} -Sn] (g/L)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu^{+2}] Değişimi (K ppm)	Elektrolit [Sn] Değişimi (K ppm)	d50 (μm)	Cu	Sn
5-2	0,59	0,186	123,03	42,26	-54,3	53	929	94,69	4,34
10-4	0,578	0,412	119,39	85,71	-55,8	52,2	146	84,84	14,82
20-8	0,564	0,495	117,73	102,42	-61,4	60,3	65,5	83,96	15,63
30-12	0,583	0,565	120,89	112,87	-97,8	98,1	63,6	79,46	20,28

Elektrolit metal derişimi arttırıldığında anodik verimde belirgin bir değişiklik görölmezken katodik verimin arttığı görölmektedir. Katot yüzeyinde toz üretiminin gerçekleşebilmesi için katot yüzeyindeki metal konsantrasyonun yüksek olması gerekmektedir. Metal iyonları katot yüzeyine difüzyon ve konveksiyon ile taşınmaktadır. Elektrot yüzeyinde yeterince metal iyonun bulunması ile indirgenme gerçekleşir ve katot yüzeyinde metal tozu üretilir. İyonik sıvıların sulu elektrolitlerden daha viskoz olması sebebiyle elektrolite eklenen metal tuzlarının konsantrasyonu daha önemli bir hal almaktadır.



Şekil 9.4. Elektrolit Cu⁺² ve Sn Derişiminin a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d)Elektrolitteki bakır ve kalay derişiminin değişimine etkisi. (Akım Yoğunluğu : 10 A/dm², Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)

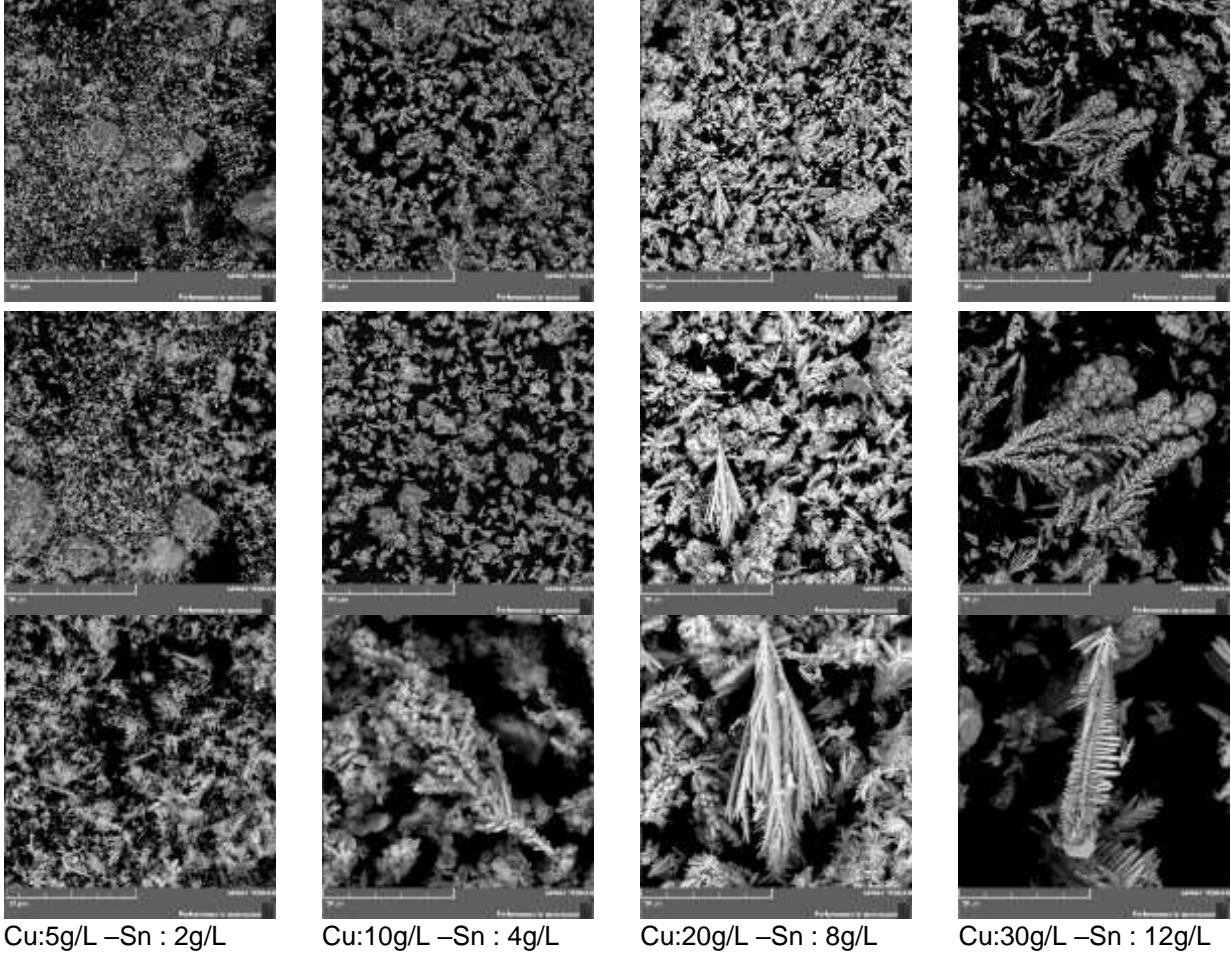
Şekil 9.4’de görüldüğü üzere elektrolit Cu ve Sn derişiminin artması ile katot yüzeyinde daha fazla toz üretilmektedir. 20g/L Cu ve 8g/L Sn ile yapılan deneyde üretilen tozun kompozisyonu %84 Cu, %15,6 Sn olarak analiz edilmiştir. Anodik verim %117,7 Katodik verim %102,4 olarak elde edildi. Toz tane boyutu ise 65,5 µm olarak belirlendi. Deneyler sonrasında 20g/L Cu, 8g/L Sn derişimi ile çalışmalarına devam edilmiştir.



Şekil 9.5. Elektrolit Cu^{+2} ve Sn^{+2} derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları

Elektrolit metal derişiminin artırılması ile tane boyutunun arttığı Şekil 9.6’da görülmektedir. 5g/L Cu derişimi ile yapılan deneyin SEM fotoğrafı incelendiğinde toz tanelerinin büyük çoğunluğu dentritik formda oluştuğu görülmektedir. Dentritler küçük ve dallarının ise ince kaldığı görülmektedir. Ayrıca tozların içerisinde masif yapılar mevcuttur. Mastersizer

analizleri incelendiğinde 5g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde d50 değerinin çok yüksek (929 μm) çıkması bu masif yapılarla ilgili olduğu sanılmaktadır. Elektrolit bakır ve kalay derişiminin aynı oranda artırılmasıyla dentrit kollarının kalınlaştığı dolayısıyla tane boyutunun arttığı yine Şekil 9.6'da görölmektedir.



Cu:5g/L –Sn : 2g/L

Cu:10g/L –Sn : 4g/L

Cu:20g/L –Sn : 8g/L

Cu:30g/L –Sn : 12g/L

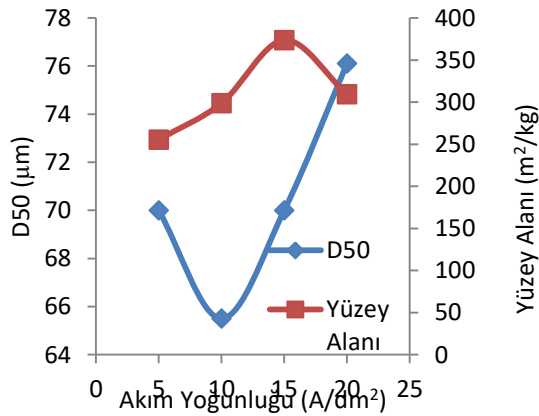
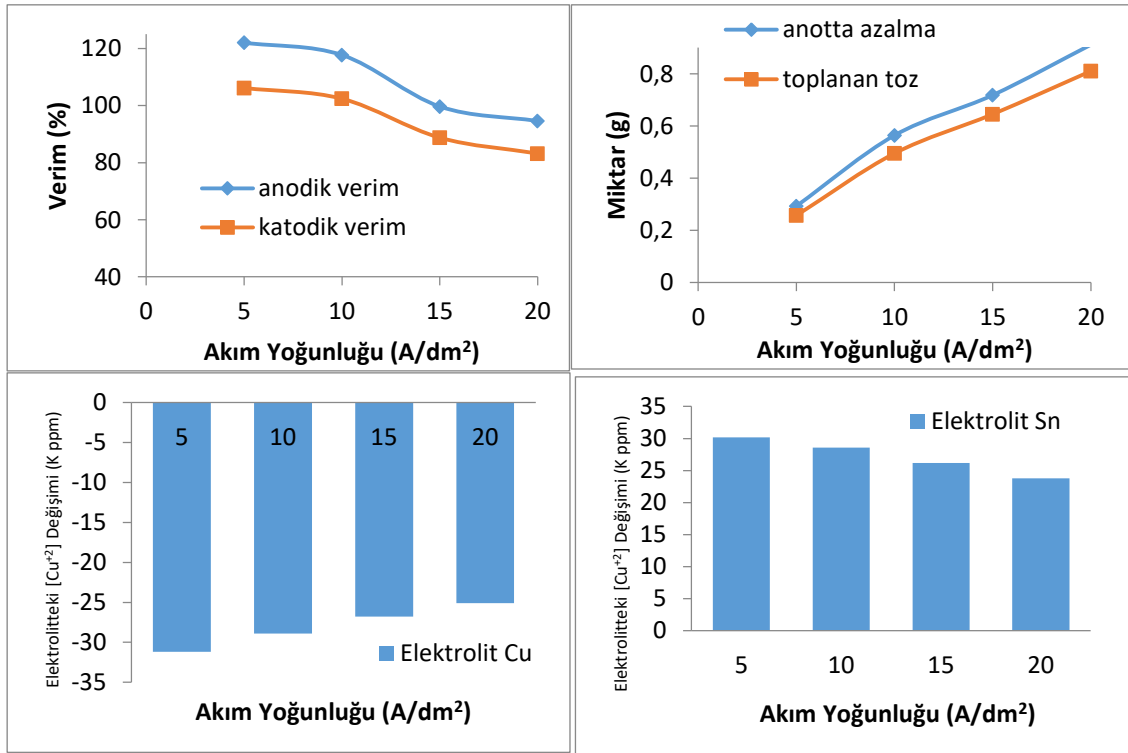
Şekil 9.6. Elektrolit bakır derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

9.2.2 Bronz Esaslı Soketlerde Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektro çözünme biriktirme prosesinde uygulanan akım yoğunluğunun etkisini incelemek üzere bir seri deney yapılmıştır. Deneylerde sabit tutulan değerler %75 Ethaline-%25 Saf su, elektrolit metal derişimi 20 g/L Cu, 8 g/L Sn, 25 °C elektrolit sıcaklığı, 200 rpm karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Hücreye 5, 10, 15, 20 A/dm² akım yoğunluğu uygulanarak deneyler yapılmıştır.

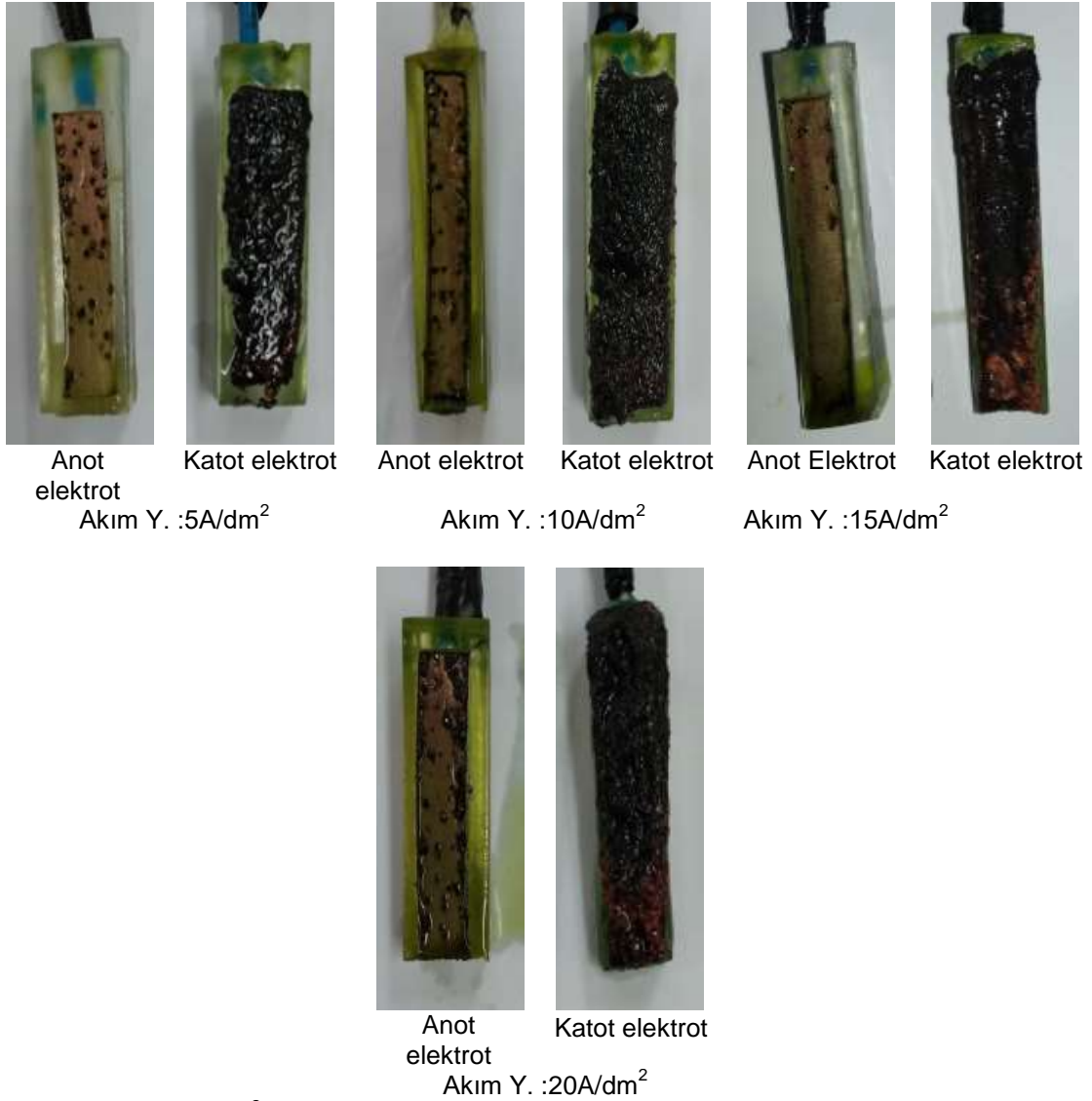
Tablo 9.5 Bronz esaslı soketlerde akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.

Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Sokette çözünme (g)	Katoda biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (K ppm)	Elektrolit [Sn] Değişimi (K ppm)	d50 (µm)	% Cu	% Sn
5	0,293	0,257	122,04	106,17	-31,2	30,2	70	84,09	15,65
10	0,564	0,495	117,73	102,42	-28,9	28,6	65,5	83,96	15,63
15	0,718	0,645	99,694	88,775	-26,8	26,2	70	83,81	15,81
20	0,911	0,81	94,615	83,215	-25,1	23,8	76,1	83,29	16,36



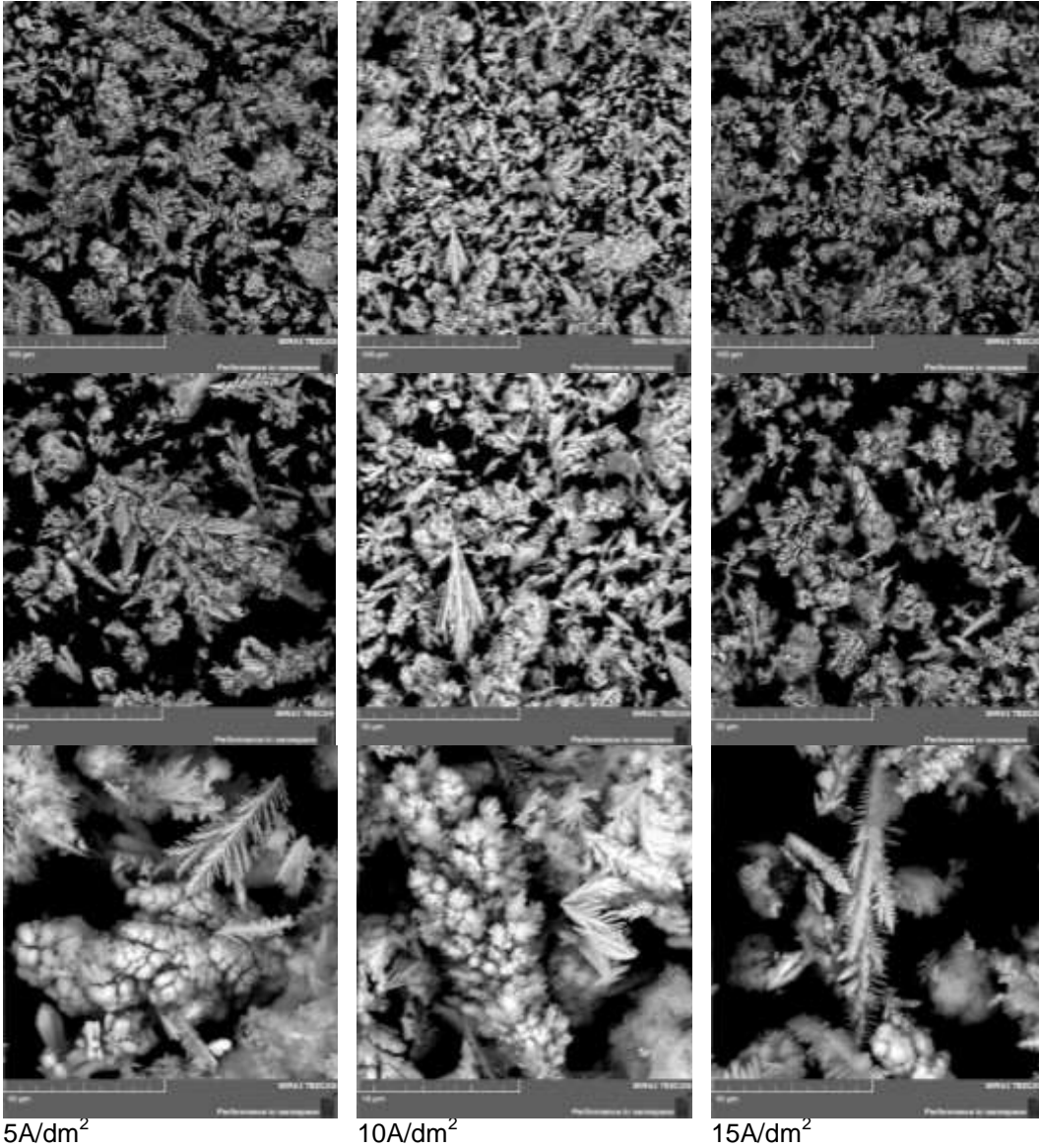
Şekil 9.7. Akım yoğunluğunun a) Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, d) Elektrolitteki bakır ve kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu⁺²:20g/L, Sn: 8g/L , Sıcaklık : 25 °C, Karıştırma Hızı : 200rpm)

Tablo 9.5'de deney sonuçları verilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça sokette çözünme ve katotta biriken toz miktarı artmıştır. Fakat anodik ve katodik verimin düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi $H_2(g)$ oluşumu gibi elektron tüketen reaksiyonların gerçekleşmesi olabilir. Akım yoğunluğunun artışı ile tane boyut dağılımındaki değişim incelendiğinde belirgin bir fark görülmemektedir. Bu çalışmalar sonucunda en yüksek anodik ve katodik verim $10 A/dm^2$ akım yoğunluğu için sırasıyla, %117,7 ve %102,4 olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra $10A/dm^2$ akım yoğunluğunda üretilen tozun tane boyutu ise $65,5 \mu m$ olarak belirlendi. Deneyde üretilen tozun XRF analizinde %84 Cu, %15,6 Sn elde edildi. Bu değerler endüstride kullanılan tozlara benzer özellikler taşıdığı için $10A/dm^2$ akım yoğunluğu değeri seçilerek çalışmalara devam edilmiştir



Şekil 9.8. Elektrolit Cu^{+2} ve Sn Derişiminin etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları

Şekil 9.9'da akım yoğunluğu artırıldığında tozların morfolojisi ve tane boyutundaki değişim incelendiğinde belirgin farklılıklar görülmektedir. Teoride akım yoğunluğunun artması ile manyetik alan artar. Metal iyonlarının katot yüzeyine daha hızlı ve farklı yerlere çarpması sonucunda çekirdeklenme bölgeleri artar. Bu ise daha küçük tane boyutunda toz üretimi ile sonuçlanır. Şekil 9.9'da yüksek büyütme fotoğrafları incelendiğinde akım yoğunluğu arttıkça dentrit kollarının incelendiği görülmektedir. Düşük akım yoğunluğunda üretilen tozların dentrit kollarında irileşme görülmekteyken akım yoğunluğu arttırıldıkça ince dentrit kollarının arttığı ve büyümeye fırsat bulamadığı görülmektedir.



Şekil 9.9. Akım yoğunluğunun etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları

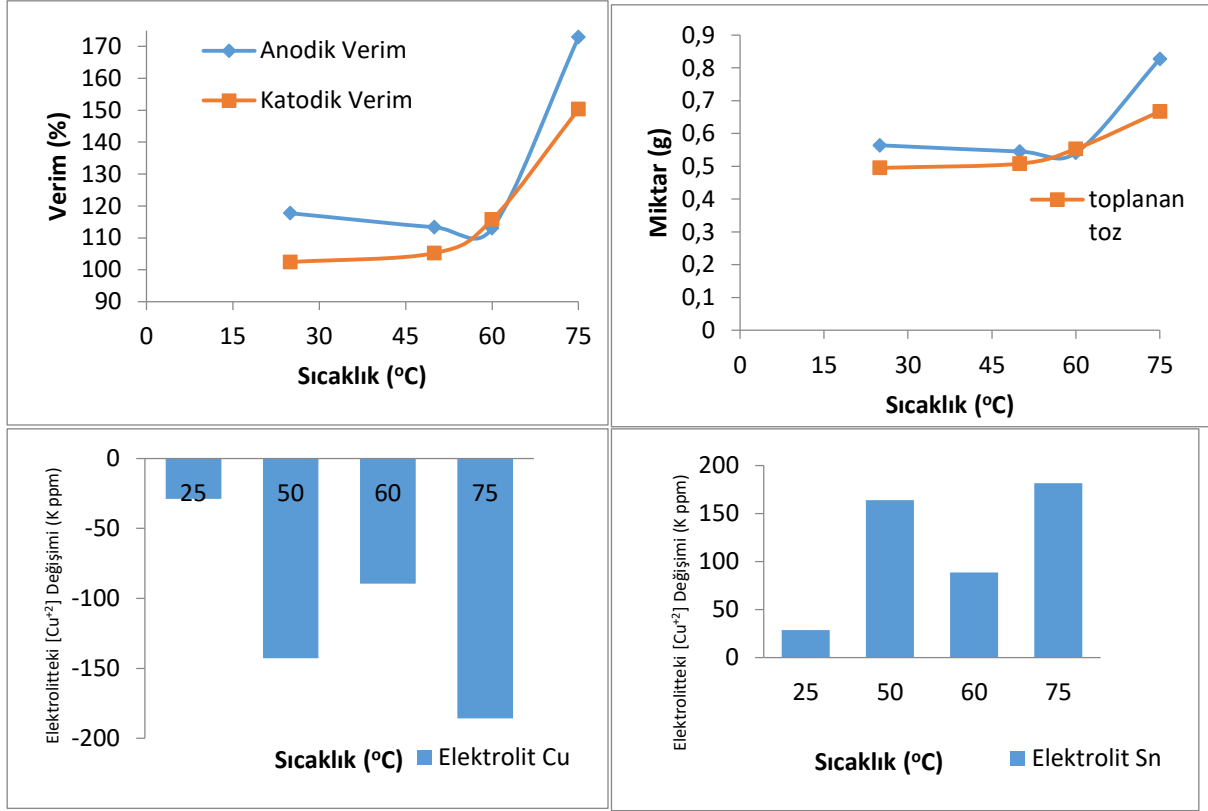
9.2.3 Bronz Esaslı Soketlerde Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

Elektrokimyasal tepkimelerde sıcaklığın artması proses kinetiğini etkileyen faktörlerdendir. Bu nedenle bronz esaslı soketlerin elektro çözünme biriktirme davranışlarına sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 50, 60 ve 75 °C lik elektrolit sıcaklıkları ile denemeler yapıldı. %75-25 ethaline iyonik sıvısı ve su elektroliti 20 g/L bakır , 8 g/L kalay kullanılarak hazırlandı.

Tablo 9.6. Bronz esaslı soketlerde sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.

Sıcaklık (°C)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (K ppm)	Elektrolit [Sn] Değişimi (K ppm)	Cu	Sn
25	0,564	0,495	117,73	102,42	-28,9	28,6	94,91	4,71
50	0,545	0,508	113,33	105,24	-142,7	164	85,57	14,03
60	0,541	0,553	112,97	115,73	-89,4	88,8	84,82	14,91
75	0,827	0,667	172,86	150,31	-185,7	181,7	83,96	15,63

Elektrolit sıcaklığı 75 °C'ye ayarlanarak yapılan deneyde anodik ve katodik verimde belirgin bir artış gözlenmiştir. Üretilen tozların XRF değerleri incelendiğinde %94,91 Cu, %4,71 Sn olarak tespit edilmiştir. Üretilen tozun kompozisyonu çalışmanın amacı ile uyuşmamaktadır. Üretilen tozun kimyasal kompozisyonun soketinkine benzer bir kompozisyonda üretilmesi amaçlanmıştır. Böylece uzun süreli yapılacak çalışmalarda elektrolite daha az metal tuzu eklenerek prosesin devamı sağlanacağı düşünülmektedir. Diğer taraftan Şekil 9.10 c'de elektrolitlerin deney öncesi ve sonrası Cu⁺² derişimindeki değişim verilmiştir. Burada 75 °C'de yapılan deneyin elektrolitten daha fazla Cu⁺² iyonu olarak toz ürettiği görülmektedir. 25,50 ve 60 °C'de yapılan deneylerin anodik ve katodik verimleri incelendiğinde ise aralarında belirgin farkların olmadığı anlaşılmıştır.



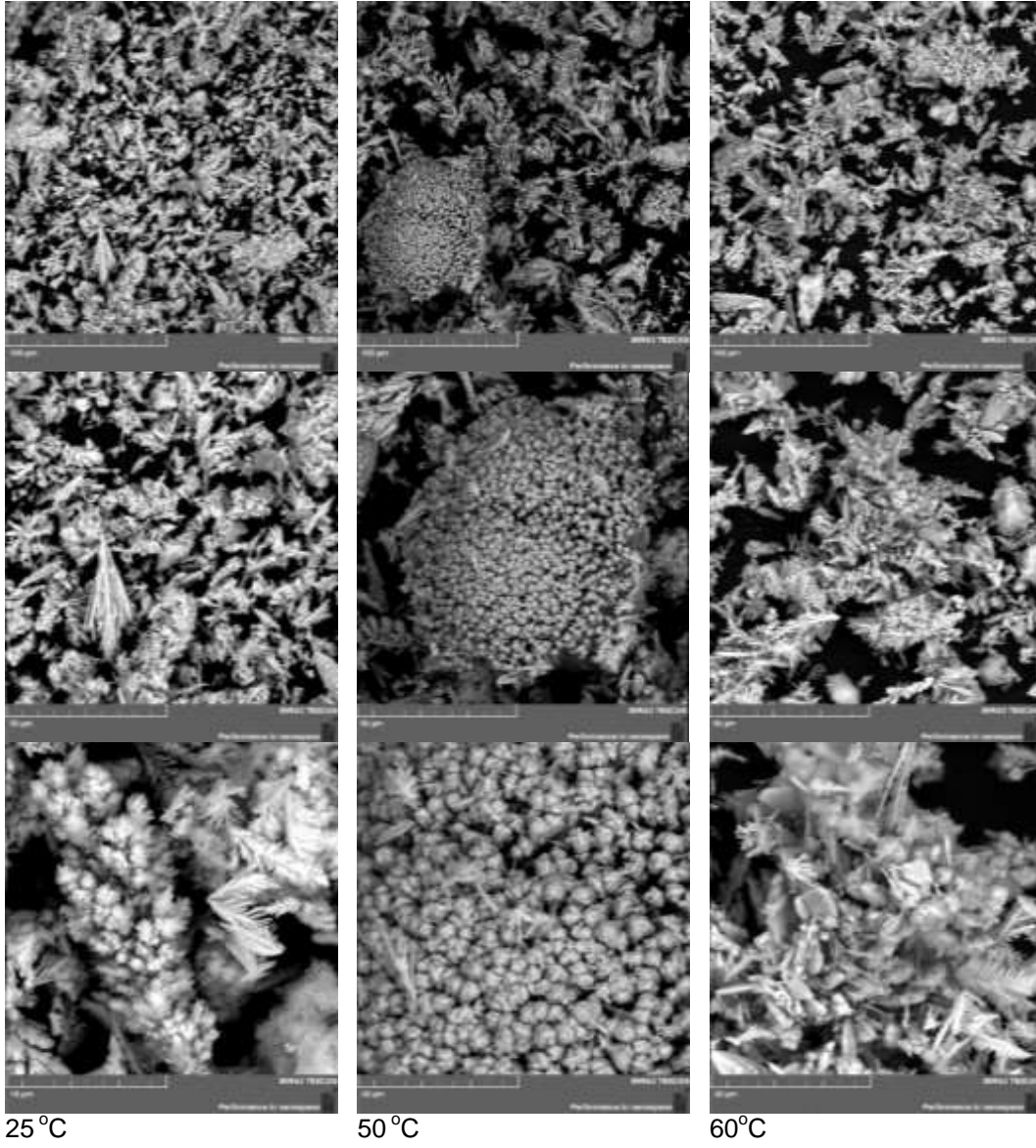
Şekil 9.10. Akım yoğunluğunun a)Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi, d)Elektrolitteki kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu⁺²:20g/L, Sn: 8g/L , Akım yoğunluğu : 10A/dm², Karıştırma Hızı : 200rpm)

Şekil 9.11'de deneylerde kullanılan anot elektrotların fotoğrafları görölmektedir. Bu fotoğraflarda yüksek sıcaklıklarda (50, 60, 70) anodun yüzeyinde ince bir film tabakası oluştuğu görölmüştür. Bu tabaka uzun süreli deneylerde pasivasyon sorununa yol açabilir. Yukarıda sıralanan sebeplere ek olarak endüstriyel toz üretimi esnasında elektrolitin ısıtılması işletme maliyetlerini arttıracakı için çalışmalarımıza 25 °C elektrolit sıcaklığı ile devam edilecektir.



Şekil 9.11. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları.

Şekil 9.12’de farklı elektrolit sıcaklığında yapılan deneylerde toz morfolojisinin değişimi görülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde üretilen tozların morfolojisi incelendiğinde yapıda dentritik yapıların varlığı göze çarpmaktadır. Sıcaklık arttıkça dentritik tozların varlığı azalmaktadır. 50 °C’de yapılan deneyde masif büyümüş taneler SEM fotoğrafında görülmektedir. 60 °C’de yapılan deneyde ise dentritik yapıdan çok plaka şeklinde büyüyen toz taneleri görülmektedir.



Şekil 9.12. Elektrolit sıcaklığının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları.

9.2.4 Bronz Esaslı Soketlerde Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme ve Toz Metal Üretim Prosesine Etkisi

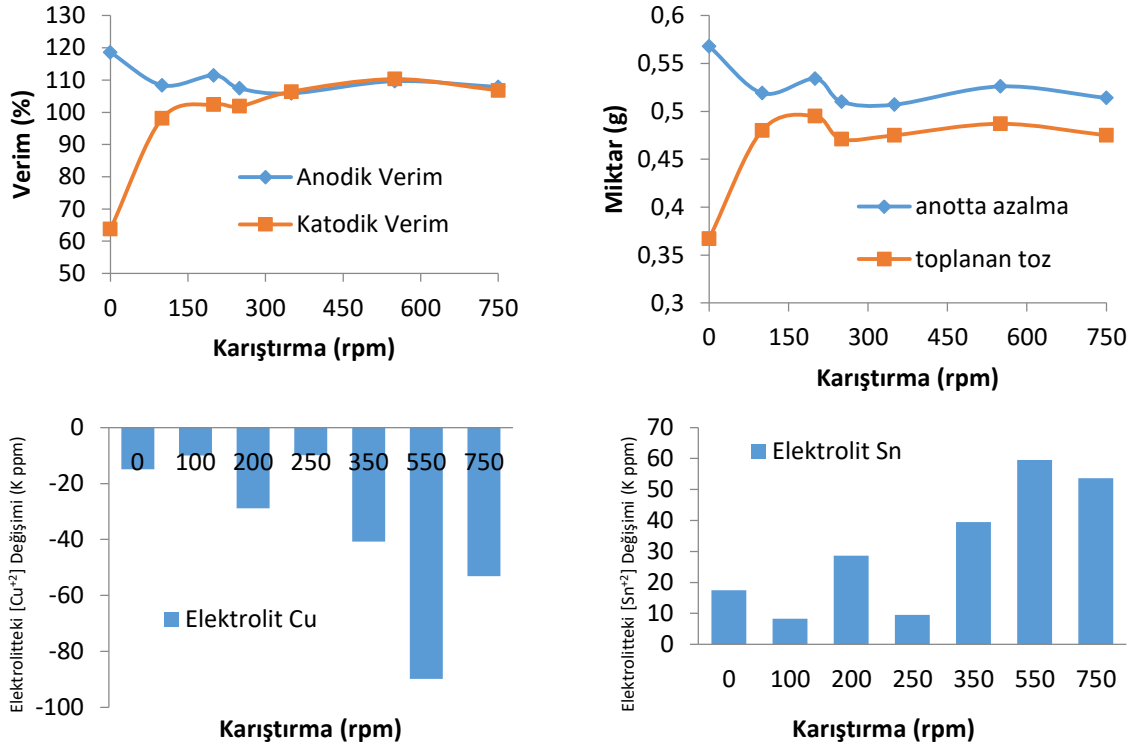
Elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisini incelemek için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde karıştırma hızı 0 ile 750 dev./dk. arasında değiştirilirken elektrolit 20 g/L bakır , 8 g/L kalay g/L, akım yoğunluğu 10 A/dm² ve elektrolit sıcaklığı 25 °C olarak sabit tutulmuştur. Bu deneylerin sonuçları Tablo 9.7 ve Şekil 9.13'de sunulmuştur.

Elektrolit karıştırılmadan yapılan deneyde katotta daha az toz üretilmiştir ve katodik verim daha düşüktür. 100 rpm ve daha yüksek karıştırma hızlarında ise anodik ve katodik verimde pek de değişiklik olmamıştır.

Tablo 9.7. Bronz esaslı soketlerde karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin verileri.

Sıcaklık (°C)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (K ppm)	Elektrolit [Sn] Değişimi (K ppm)	Cu	Sn
0	0,568	0,367	118,58	63,73	-14,9	17,5	59,12	40,38
100	0,519	0,48	108,38	98,12	-10	8,3	80,23	18,37
200	0,534	0,495	111,47	102,42	-28,9	28,6	83,96	15,63
250	0,51	0,471	107,41	101,84	-9,9	9,5	89,76	9,92
350	0,507	0,475	105,87	106,41	-40,7	39,5	92,4	6,49
550	0,526	0,487	109,66	110,29	-89,8	59,5	93,32	5,39
750	0,514	0,475	107,84	106,8	-53,1	53,6	94,63	5,09

Tablo 9.7 incelendiğinde elektrolit karıştırma hızının artmasıyla üretilen tozun Sn kompozisyonunun düştüğü görülmektedir. Karıştırma hızı arttıkça elektrot yüzeyine temas eden elektrolit sürekli yenilenir. Bakırın elektrokimyasal hücre potansiyeli daha pozitif bir değer olduğu için bakırın katotta indirgenmesi daha kolaydır. Şekil 9.13'de görüleceği üzere karıştırma hızının artmasıyla elektrolit Cu⁺² derişiminin düştüğü Sn⁺² derişiminin arttığı görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere indirgenen bakır tozları elektrolite eklenen metal tuzlarından üretilmiştir. Anotta çözünen Sn iyonları ise indirgenememiştir. Proje amaçları doğrultusunda %83,96 Cu, %15,63 Sn tozu üretilen karıştırma hızı değeri olan 200 rpm seçilerek deneylere devam edilmiştir.



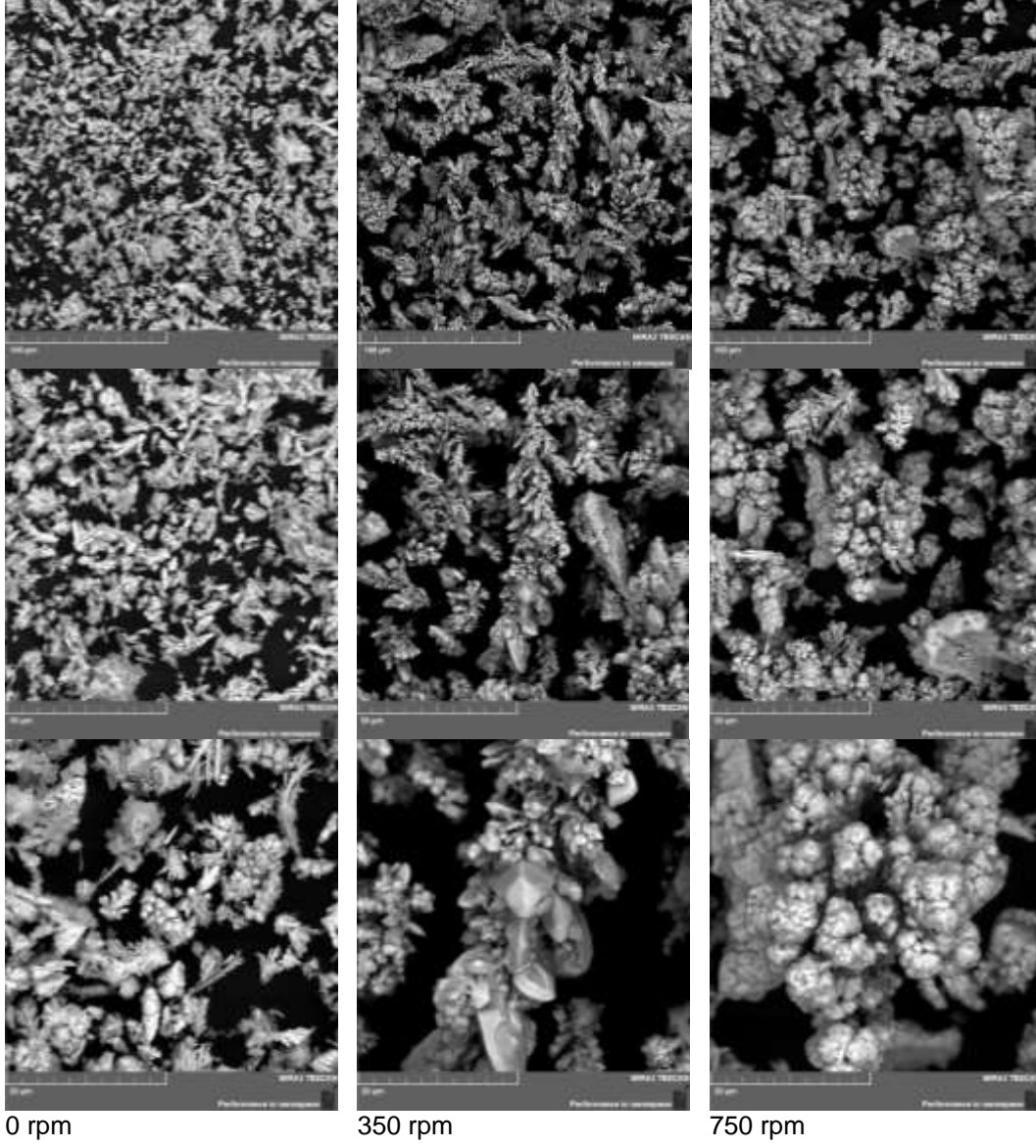
Şekil 9.13. Akım yoğunluğunun a) Anodik ve katodik verime etkisi, b) Sokette azalmaya etkisi, c) Elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi, d) Elektrolitteki kalay derişiminin değişimine etkisi. (Elektrolit Cu²⁺:20g/L, Sn: 8g/L , Akım yoğunluğu : 10A/dm², Sıcaklık 25° C)

Şekil 9.14'de elektrolit karıştırma hızının artması ile deney sonrası anot ve katot yüzeyinin makro fotoğrafları görülmektedir. Elektrolit karıştırılmadan yapılan deneyde anot yüzeyinde koyu renkli bir tabaka görülmektedir. Karıştırma ile bu tabaka oluşmamıştır. Karıştırma hızı arttıkça üretilen tozların bakır kompozisyonunun arttığı Şekil 9.14'de görülmektedir.

Karıştırma hızının artması ile toz morfolojisini incelemek üzere yapılan deneylerin SEM fotoğrafları Şekil 9.15'de verilmiştir. Elektrolit karıştırılmadığında tozların küçük tane boyutlu olduğu görülmektedir. Elektrolit karıştırma hızı 350 rpm olarak seçildiğinde ise dentrit kollarının kalınlaştığı ve daha büyük tane boyutlu tozların katotta indirildiği görülmektedir. 750 rpm gibi yüksek karıştırma hızında ise üretilen tozun morfolojisi, sulu elektrolitlerde üretilen bakır tozunun morfolojisine benzemektedir. Dentritlerin dallarında küresel formda büyümeler görülmektedir.



şekil 9.14. Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerde kullanılan anot ve katodun makro fotoğrafları.



Şekil 9.15. Elektrolit karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerin SEM fotoğrafları



9.3 İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bronz Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme – Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu

Önceki bölümlerde ethaline + su elektroliti kullanılarak bronz esaslı soketlerden metalik toz ve elmas geri kazanımına ilişkin klasik deney dizayn yöntemiyle proses parametreleri (akım yoğunluğu, elektrolit su ve metal içeriği, sıcaklık) incelenmiştir. Bu bölümde ise bu parametrelerin Merkezi kompozit deney dizaynı ile prosese etkisi incelenerek prosesi simule eden denklemler oluşturulacaktır. Ayrıca parametrelerin etkisini incelemek için üç boyutlu yüzey grafikleri ileriki bölümlerde paylaşılacaktır.

Yapılan deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 9.8'de merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler verilmiştir. Seviyeler, 0 merkez noktası olmak üzere -1, 0, +1'dir. Bu çalışmalarda hacimce %75 ethaline-%25 saf su karışımı elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Deney süreleri 1 saattir.

Tablo 9.8. Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.

Faktör		-1	0	+1
Akım Yoğunluğu, (A/dm ²)	A	9	14	19
Cu ⁺² Derişimi (g/L)	B	12	22	32
Karıştırma Hızı (rpm)	C	100	200	300

Tablo 9.9'da ise geliştirilen model için deney tasarımı bulunmaktadır. Deney tasarımı Design Expert (trial version) yazılımı ile tasarlanmış olup modelden ve deneyden elde edilen anodik ve katodik verimleri, soketin birim zamanda çözünme miktarı ve birikme miktarı, metal tozunun tane boyutu da Tablo 9.9'da sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler deneyden elde edilen veriler ile kısmen uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Tablo 9.9. Optimizasyon için geliştirilen model için deney tasarımı ve modelden elde edilen sonuçlar.

	Deney Sonuçları							Model Sonuçları			
	A	B	C	Çözünen Sokette (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Çözünen Sokette (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)
1	9	12	100	0.539	0.421	124.83	90.49	0.55	0.43	124.64	90.87
2	19	12	100	0.946	0.739	104.67	77.94	0.93	0.72	104.67	74.92
3	9	32	100	0.468	0.497	109.49	108.79	0.47	0.47	109.63	106.09
4	19	32	100	0.771	0.898	85.49	95.813	0.77	0.92	84.63	97.03
5	9	12	300	0.49	0.456	114.10	105.40	0.49	0.44	115.08	104.63
6	19	12	300	0.938	0.721	102.20	81.679	0.94	0.76	102.19	84.81
7	9	32	300	0.509	0.521	118.33	127.64	0.52	0.55	118.45	131.10
8	19	32	300	0.9	1.024	100.21	118.11	0.89	1.02	100.53	118.17
9	9	22	200	0.463	0.472	108.43	106.68	0.44	0.48	107.38	106.34
10	19	22	200	0.791	0.895	87.86	93.28	0.81	0.86	88.43	91.91
11	14	12	200	0.748	0.607	111.71	88.39	0.75	0.60	110.95	88.69
12	14	32	200	0.679	0.767	102.33	115,00	0.68	0.75	102.62	112.98
13	14	22	100	0.638	0.675	95.58	93.91	0.64	0.69	96.51	98.06
14	14	22	300	0.684	0.801	101.06	121.37	0.68	0.75	99.67	115.51
15	14	22	200	0.639	0.681	96.25	100.29	0.65	0.70	97.65	102.90
16	14	22	200	0.664	0.671	100.01	98.82	0.65	0.70	97.65	102.90
17	14	22	200	0.631	0.677	94.20	98.70	0.65	0.70	97.65	102.90
18	14	22	200	0.661	0.684	99.51	101.11	0.65	0.70	97.65	102.90
19	14	22	200	0.659	0.724	99.26	106.63	0.65	0.70	97.65	102.90
20	14	22	200	0.641	0.72	95.71	108.37	0.65	0.70	97.65	102.90

9.3.1 Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi

MKD'nin doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi Design Expert (trial version) programı kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 9.10-13'de verilmiştir.

Birim zamanda çözünme ve birikme miktarı, anodik ve katodik verim için oluşturulan 4 adet matematiksel modelin istatistiksel anlamlılığı F-testi yapılarak belirlendi. Varyans analizinden elde edilen P değerlerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olduğu dolayısıyla modeller istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca her matematiksel model için ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, Uyumsuzluk ise anlamsız olarak çıktı. Bunun anlamı ise modelin prosesi açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Her matematiksel model için Doğru-Kesinlik (adequate precision) değerleri 4'ten büyük olup, modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Bu bilgiler ışığında Tablo 9.10-13'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde bronz esaslı



soketin birim zamanda çözünme miktarını, katot elektrot üzerinde biriken elektrolitik toz miktarını, anodik ve katodik verimi gösteren modeller olduğu anlaşılmaktadır.

MKD sonuçlarının doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Tablo 9.10-13'de verilmiştir. Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Modellerde F testi değerleri sırasıyla 156,20, 44,77, 54,32, 17,48 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak elde edilen P değerlerinin 0,05'ten küçük olması modellerin elektro çözünme- biriktirme prosesini açıkladığını göstermektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Modelde R^2 değerleri anotta çözünme, katotta üretilen toz, anodik verim, katodik verim için sırasıyla 0,9929, 0,9758, 0,9800 ve 0,9402 olarak hesaplanmıştır. R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) için ise sırasıyla 0,9866, 0,9540, 0,9619, 0,8864 olarak hesaplanmıştır.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değerleri anotta çözünme, katotta üretilen toz, anodik verim, katodik verim için sırasıyla ise 42,544, 24,928, 29,820, 18,408 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar modellerdeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.

Soketin birim zamanda (1 saat) çözünme miktarını tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anot (soket) Çözünme (elmas geri kazanımı) (g)} = +0.65+(0.19 * A)-(0.033 * B)+(0.016 * C)-(0.020 * A * B)+(0.016 * A * C)+(0.028 * B * C)-(0.025 * A^2)+(0.061 * B^2)+(8.909E-003 * C^2)$$

Soketin birim zamanda (1 saat) katotta biriken toz miktarını tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Katotta Biriken Toz (g)} = +0.70+(0.19 * A)+(0.076 * B)+(0.029 * C)+(0.040 * A * B)+(6.125E-003 * A * C)+(0.017 * B * C)-(0.032 * A^2)-(0.029 * B^2)+(0.022 * C^2)$$

Anodik verimi tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Anodik Verim (\%)} = +97.65-(9.47 * A)-(4.17 * B)+(1.58 * C)-(1.26 * A * B)+(1.77 * A * C)+(4.59 * B * C)+(0.26 * A^2)+(9.13 * B^2)+(0.44 * C^2)$$

Katodik verimi tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.



$$\text{Katodik Verim (\%)} = +102.90 - (7.22 * A) + (12.15 * B) + (8.73 * C) + (1.72 * A * B) - (0.96 * A * C) + (2.81 * B * C) - (3.77 * A^2) - (2.06 * B^2) + (3.89 * C^2)$$

Tablo 9.10. Bronz esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	0.39	9	0.044	156.20	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	0.35	1	0.35	1260.76	< 0.0001	
B-Bakır derisimi	0.011	1	0.011	39.92	< 0.0001	
C-Karıştırma Hizi	0,002528	1	0,002528	9.05	0.0132	
AB	0,003240	1	0,003240	11.59	0.0067	
AC	0,002080	1	0,002080	7.44	0.0213	
BC	0,006441	1	0,006441	23.05	0.0007	
A ²	0,001731	1	0,001731	6.20	0.0320	
B ²	0.010	1	0.010	37.11	0.0001	
C ²	0,0002183	1	0,0002183	0.78	0.3976	
Artık	0,002794	10	0,000294			
Uyumsuzluk	0,001838	5	0,0003675	1.92	0.2455	Anlamsız
Teorik hata	0,0009568	5	0,0001914			
Toplam	0.40	19				
R ²	0.9929					
R ² _{adj}	0.9866					
Pred R-Squared	0.9502					
Doğru kesinlik	42.544					



Tablo 9.11. Bronz esaslı soketin birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	0.46	9	0.051	44.77	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	0.36	1	0.36	322.12	< 0.0001	
B-Bakır derisimi	0.058	1	0.058	51.40	< 0.0001	
C-Karistirma Hizi	0,008585	1	0,008585	7.58	0.0204	
AB	0.013	1	0.013	11.37	0.0071	
AC	0,0003001	1	0,0003001	0.27	0.6179	
BC	0,00221	1	0,002211	1.95	0.1926	
A^2	0,002872	1	0,002872	2.54	0.1424	
B^2	0,002284	1	0,002284	2.02	0.1860	
C^2	0,00135	1	0,001353	1.19	0.3000	
Artık	0.011	10	0,001133			
Uyumsuzluk	0,008671	5	0,001734	3.27	0.1099	Anlamsız
Teorik hata	0,002655	5	0,0005310			
Toplam	0.47	19				
R ²	0.9758					
R ² _{adj}	0.9540					
Pred R-Squared	0.7618					
Doğru kesinlik	24.928					



Tablo 9.12. Bronz esaslı soketin anodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1759.91	9	195.55	54.32	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	897.70	1	897.70	249.35	< 0.0001	
B-Bakır derisimi	173.64	1	173.64	48.23	< 0.0001	
C-Karistirma Hizi	25.11	1	25.11	6.97	0.0247	
AB	12.66	1	12.66	3.52	0.0902	
AC	25.02	1	25.02	6.95	0.0249	
BC	168.87	1	168.87	46.91	< 0.0001	
A ²	0.18	1	0.18	0.050	0.8277	
B ²	229.35	1	229.35	63.70	< 0.0001	
C ²	0.53	1	0.53	0.15	0.7104	
Artık	36.00	10	3.60			
Uyumsuzluk	6.89	5	1.38	0.24	0.9302	Anlamsız
Teorik hata	29.12	5	5.82			
Toplam	1795.91	19				
R ²	0.9800					
R ² _{adj}	0.9619					
Pred R-Squared	0.9443					
Doğru kesinlik	29.820					

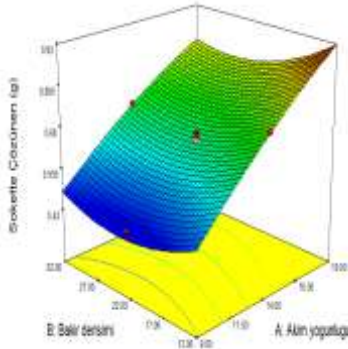
Tablo 9.13. Bronz esaslı soketin katodik verim için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	2930.86	9	325.65	17.48	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	521.24	1	521.24	27.98	0.0004	
B-Bakır derişimi	1475.13	1	1475.13	79.18	< 0.0001	
C-Karıştırma Hizi	761.51	1	761.51	40.87	< 0.0001	
AB	23.71	1	23.71	1.27	0.2856	
AC	7.45	1	7.45	0.40	0.5414	
BC	63.30	1	63.30	3.40	0.0951	
A ²	39.13	1	39.13	2.10	0.1779	
B ²	11.68	1	11.68	0.63	0.4469	
C ²	41.57	1	41.57	2.23	0.1661	
Artık	186.31	10	18.63			
Uyumsuzluk	100.19	5	20.04	1.16	0.4361	Anlamsız
Teorik hata	86.12	5	17.22			
Toplam	3117.17	19				
R ²	0.9402					
R ² _{adj}	0.8864					
Pred R-Squared	0.5889					
Doğru kesinlik	18.408					

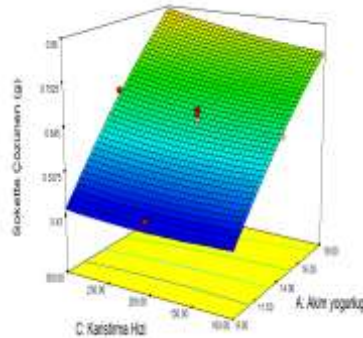
9.3.2.Soket Çözünme Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

Şekil 9.16'da matematiksel modellerden elde edilen verilerle çizilmiş sokette çözünme miktarını tanımlayan cevap yüzey grafikleri verilmiştir. Şekil 9.16 a incelendiğinde karıştırma hızı sabit tutularak bakır derişimi ve akım yoğunluğunun soketin çözünme miktarına etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu artırıldığında soketin çözünme miktarının arttığı Şekil 9.16a' da görülmektedir. Bakır derişiminin artırılması ile soketin çözünme miktarında belirgin bir artış bulunmamaktadır. Soketin en iyi çözüldüğü (0,93g) deney koşulları incelendiğinde en yüksek akım (19A/dm²), en düşük bakır derişimi (12g/L Cu) olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 9.16 b'de ise elektrolit bakır derişimi sabit tutularak akım yoğunluğu ve karıştırma

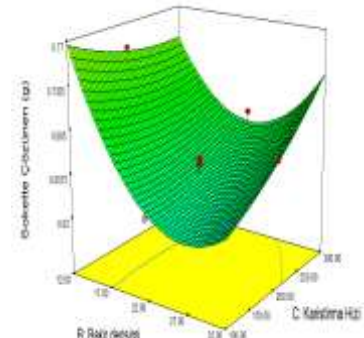
hızının etkisi incelenmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile socketin çözünme miktarının lineer olarak arttığı görülmektedir. Bu ise çözünmenin Faraday kanuna göre gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 9.16 c'de ise Elektrolit içerisindeki iyonların taşınmasında etkili olan karıştırma hızının ve elektrolit Cu derişiminin socketin çözünmesine etkisini gösteren cevap yüzey grafiği verilmiştir. Bu grafikte Cu derişimi için 22 g/L değerinde karıştırma hızının etkisinin az olduğu görülmektedir. Elektrolit Cu^{+2} derişimi daha yüksek değerlere çıkarıldığında ise karıştırma hızının etkisi artmaktadır. Anot elektrotunun yüzeyinde Cu derişiminin düşük olması oksidasyon mekanizması için itici güç oluşturur. Başka bir ifadeyle elektrolit karıştırıldığında anot elektrot ile temas eden elektrolitin yenilenmesi oksidasyon kinetiğine olumlu katkı yapmaktadır. Bu nedenle yüksek Cu derişimlerinde karıştırma hızının etkisi artmaktadır.



g) C: 200 rpm

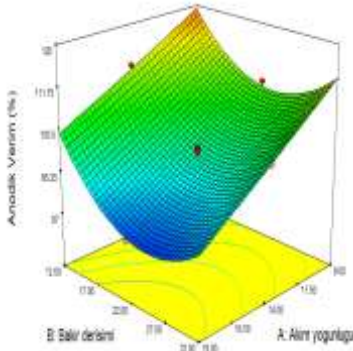


h) B: 22g/L

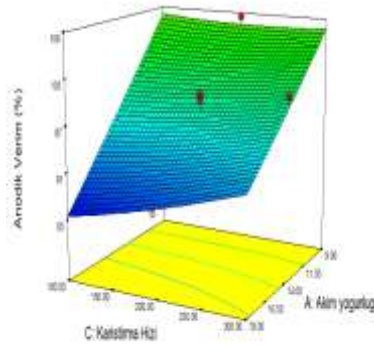


i) A:14A/dm²

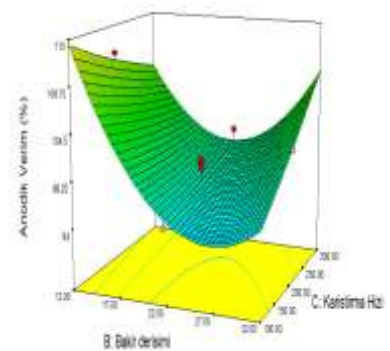
Şekil 9.16. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun socketteki çözünmeye etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun, socketteki çözünmeye etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin socketteki çözünmeye etkisi



g) C: 200 rpm



h) B: 22g/L



i) A:14A/dm²

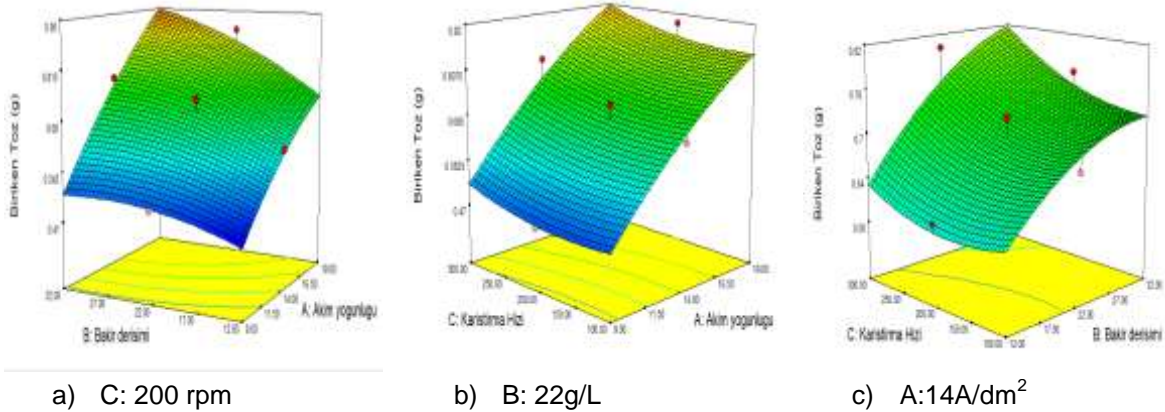
Şekil 9.17. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun anodik verime etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun

anodik verime etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin anodik verime etkisi.

Şekil 9.17'de ise elektro çözündürme-birikme prosesini etkileyen parametrelerin incelenmesi için çizilen cevap yüzey grafikleri verilmiştir. Akım yoğunluğu arttırıldığında birim zamanda soket çözünme miktarı artmaktadır. Bu durumda soket yüzeyinde oluşan film tabakasının kalınlığı artacak dolayısıyla çözünme eğilimi düşecek bu ise kullanılan enerjinin tamamının soketin çözünmesinde kullanılmasını engelleyecektir. Bu nedenle yüksek akım yoğunluklarında anodik verim düşmektedir. Şekil 9.17'den düşük bakır derişimlerinde anodik verimin arttığıda görülmektedir.

9.3.3. Katot Elektrot Üzerinde Biriken Toz Miktarını Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

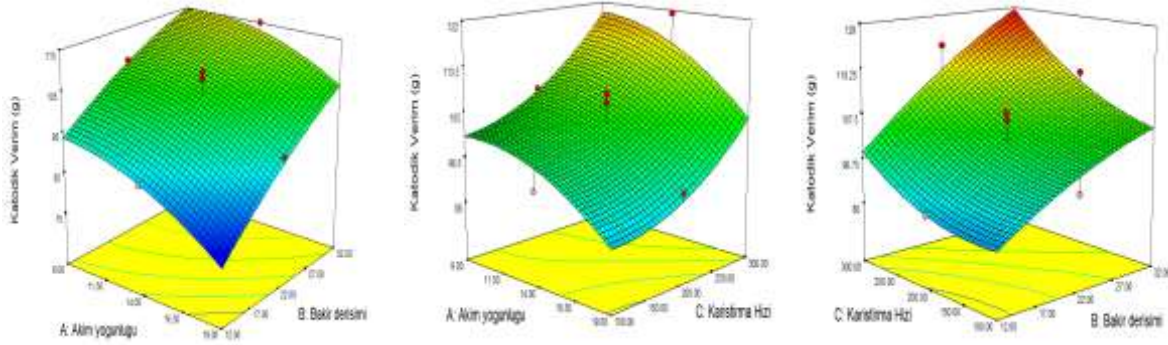
Şekil 9.18'de matematiksel modelden elde edilen verilerden çizilmiş cevap yüzey grafikleri verilmiştir. Şekil 9.18 a'da elektrolit bakır derişimi ile akım yoğunluğunun etkisi verilmiştir. Bakır derişiminin artması ve akım yoğunluğunun artması ile katotta biriken tozun arttığı görülmektedir. Hücreye düşük akım yoğunluğu uygulandığında bakır derişiminin etkisi az olurken yüksek derişimlerde akım yoğunluğunun etkisi artmaktadır. Şekil 9.18 c'de ise karıştırma hızı ile elektrolit bakır derişiminin etkisi görülmektedir. Yüksek karıştırma hızlarında bakır derişiminin artması ile katotta üretilen toz miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 9.18. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun katotta biriken toza etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun katotta biriken toza etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin katotta biriken toza etkisi.

Elektroliz parametrelerinin katodik verime etkilerinin incelenmesi için Şekil 9.19'da verilen cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Akım yoğunluğu ile bakır derişiminin artması ile katodik verimin arttığı görülmektedir. Yüksek bakır derişimlerinde akım yoğunluğunun etkisinin arttığı Şekil 9.19 a'da görülmektedir. Şekil 9.19 c'de ise karıştırma hızı ile bakır derişiminin sinerjik

etkisi görülmektedir. Karıştırma hızı ve bakır derişimi birlikte arttıkça katodik verimin arttığı görülmektedir.



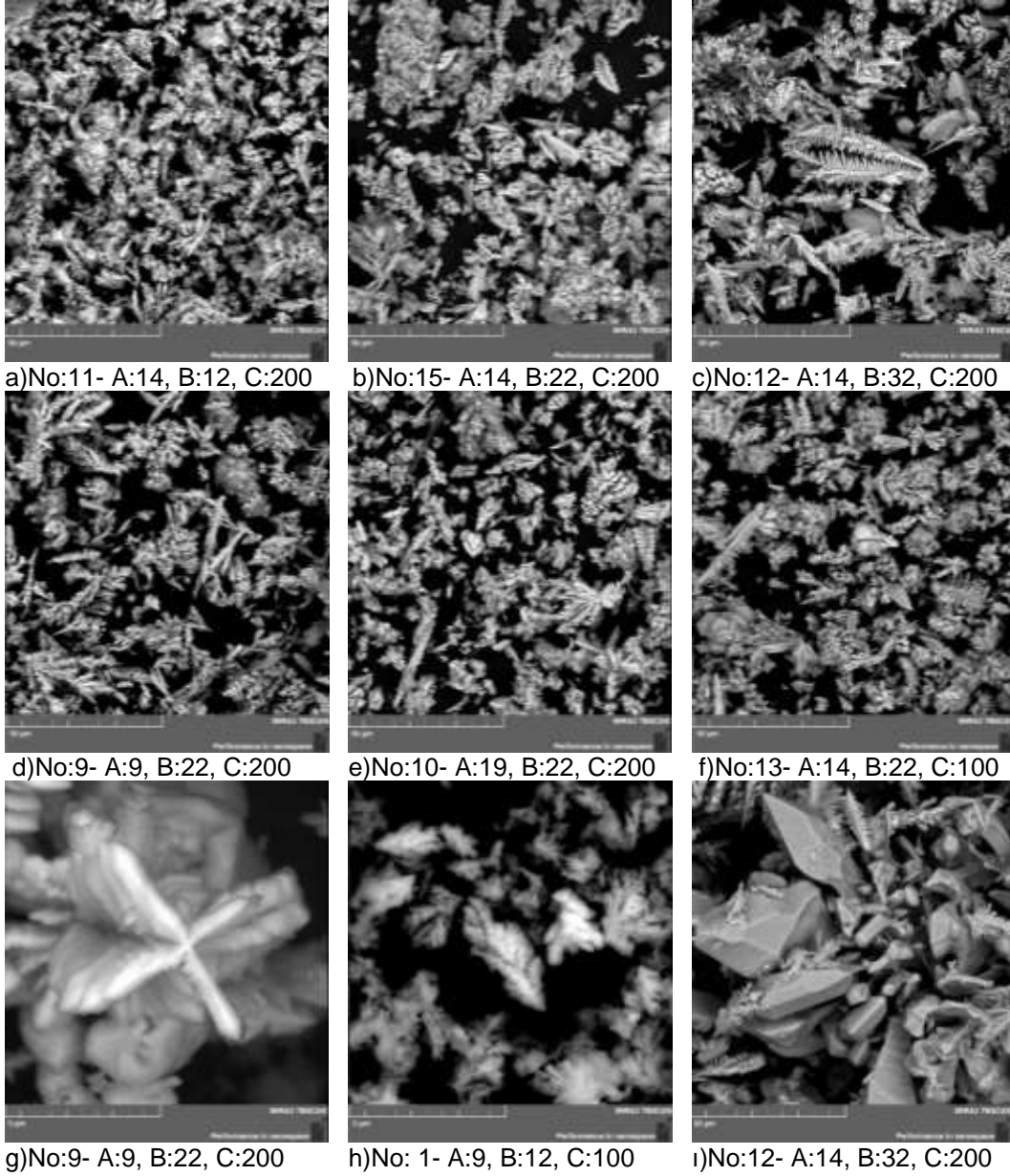
a) C: 200 rpm

b) B: 22g/L

c) A:14A/dm²

Şekil 9.19. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun katodik verime etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun katodik verime etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin katodik verime etkisi.

Optimizasyon deneylerinde üretilen tozların SEM fotoğrafları Şekil 9.20'de verilmiştir. Cu,Sn derişiminin, akım yoğunluğunun ve karıştırma hızının etkisini gösterecek fotoğraflar seçilmiştir. Bu fotoğraflardan anlaşılacağı üzere tozlar genel olarak dentritik formda olmasına rağmen karışık morfolojiye sahip toz taneleri de yapıda bulunmaktadır. Şekil 9.20 g'de dentritlerin oluşumunun başlangıç anı bulunmaktadır. Çarpı şeklinde büyüyen tanelerin uç kısımlarında bakır iyonları indirgenerek dentrit kolları belirginleşir. Şekil 9.20 a-b-c'de Cu,Sn derişiminin etkisi gösterilmektedir. Cu derişimi 32g/L seçildiğinde masif büyüyen tozlar yapıda görülmektedir. Fakat masif büyüme düşük Cu konsantrasyonu ile yapılan deneylerde görülmemektedir. Masif büyümenin başlangıç aşamalarını gösteren SEM fotoğrafı Şekil 9.20 i'de verilmiştir. Bu fotoğrafta masif büyümenin başlangıcında dentrit kollarının kalınlaşması ile oluştuğu görülmektedir. Şekil 9.20 b-d-e'de ise akım yoğunluğunun etkisi görülmektedir. Şekil 9.20 b ve f 'de ise karıştırma hızının etkileri görülmektedir. Çalışılan deney koşullarında akım yoğunluğunun ve karıştırma hızının tane morfolojisine ve boyutuna belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum Tablo 9.14'de tane boyut sonuçlarını doğrulamaktadır. Şekil 9.20 h'da ise düşük akım yoğunluğu (9A dm²), düşük Cu derişimi (12g/L), düşük karıştırma hızı (100 rpm) deney koşullarında üretilen tozun içerisinde çok küçük tane boyutuna sahip tozlar mevcuttur.



Şekil 9.20. Optimizasyon deneylerinin SEM Fotoğrafları

9.3.2 Elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin üretilen metalik tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elektrot üstünde biriken tozun tane boyut analizine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Deneyden elde edilen tozların tane boyut analizi Malvern Mastersizer cihazında yapılmıştır. Üretilen tozların tane boyut analizi için matematiksel modeller oluşturulmuştur. Fakat d90 ve özgül yüzey alanı tahmini için oluşturulan modellerin anova tabloları incelendiğinde istatistiksel olarak anlamsız olduğu görülmektedir. Fakat d10, d50 için oluşturulan model anova analizinde anlamlı olduğu anlaşılmıştır. Tablo 9.14 incelendiğinde üretilen tozların tane boyutlarının dar bir aralıkta dağıldığı görülmektedir. Üretilen tozların d50 tane boyut değerleri incelendiğinde 32 – 60 µm arasında dağıldığı



görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere üretilen tozların tane boyutu ciddi oranda değişmemiştir.

Tablo 9.14 Tane boyut analizi için yapılan deneylerin sonuçları ve modelden elde edilen sonuçlar.

	Deney Sonuçları							Model Sonuçları			
	A	B	C	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Özgül yüzey alanı (m ² /kg)
1	9	12	100	3.45	60.1	458	574.4	4.13	56.30	427.48	577.37
2	19	12	100	3.57	37.2	345	662.2	3.27	35.38	327.83	652.07
3	9	32	100	5.98	40.5	172	425.8	4.80	43.20	219.54	435.10
4	19	32	100	5.55	48.1	190	442.5	5.92	48.23	172.98	431.65
5	9	12	300	5.08	47.1	169	480.6	4.52	51.51	202.14	495.45
6	19	12	300	5.85	33.6	207	450	6.84	35.44	175.58	444.70
7	9	32	300	8.72	37.9	96.8	358.3	8.83	38.42	130.10	372.43
8	19	32	300	14	45.9	110	242.5	13.13	48.30	156.64	243.53
9	9	22	200	5.19	55.2	442	451.4	6.14	48.17	358.52	410.15
10	19	22	200	8.06	48.1	303	357.8	7.86	42.65	321.96	383.05
11	14	12	200	3.66	32.7	288	664.7	2.85	31.97	333.96	662.31
12	14	32	200	4.76	37.6	331	504.2	6.33	31.85	220.52	490.59
13	14	22	100	5.72	56.6	319	435.1	6.14	59.29	336.16	443.81
14	14	22	300	9.6	66.1	297	333.5	9.93	56.93	215.32	308.79
15	14	22	200	7.49	52.9	183	373.1	6.60	45.41	333.34	446.40
16	14	22	200	6.29	41.7	326	420.7	6.60	45.41	333.34	446.40
17	14	22	200	5.68	43.1	317	495.2	6.60	45.41	333.34	446.40
18	14	22	200	4.03	32.9	363	576.7	6.60	45.41	333.34	446.40
19	14	22	200	13.2	38.4	409	151.6	6.60	45.41	333.34	446.40
20	14	22	200	7.93	44.8	493	302.3	6.60	45.41	333.34	446.40

Model sonucunda Dv10 için elde edilen matematiksel model ise;

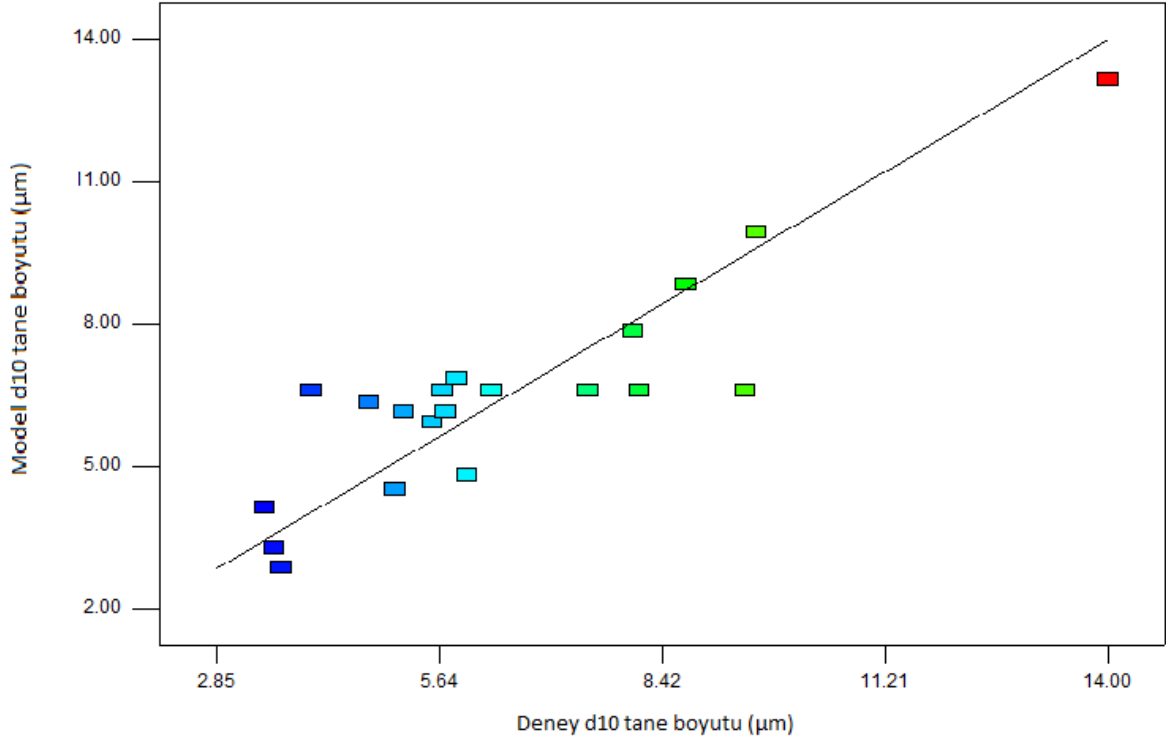
$$Dv10=+6.60+(0.86*A)+(1.74*B)+(1.90*C)+(0.49*A*B)+(0.79*A*C)+(0.91*B*C)+(0.40*A^2)-2.01*B^2+(1.44*C^2)$$



Tablo 9.15. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D10 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	99.99	9	11.11	4.06	0.0198	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	7.41	1	7.41	2.71	0.1310	
B-Bakir derisimi	30.28	1	30.28	11.05	0.0077	
C-Karistirma Hizi	36.02	1	36.02	13.15	0.0046	
AB	1.96	1	1.96	0.72	0.4174	
AC	5.06	1	5.06	1.85	0.2041	
BC	6.62	1	6.62	2.42	0.1510	
A ²	0.45	1	0.45	0.16	0.6938	
B ²	11.12	1	11.12	4.06	0.0716	
C ²	5.70	1	5.70	2.08	0.1798	
Artık	27.39	10	2.74			
Uyumsuzluk	8.87	5	1.77	0.48	0.7809	Anlamsız
Teorik hata	18.52	5	3.70			
Toplam	127.38	19				
R ²	0.7850					
R ² _{adj}	0.5915					
Pred R-Squared	-0.0832					
Doğru kesinlik	8.787					

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv10 değerinin Tablo 9.15'de ANOVA tablosu incelendiğinde modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk ise anlamsız çıkmaktadır. Şekil 9.15 incelendiğinde ise birkaç deney dışında genel olarak deney sonuçlarının model sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,7850 ve 0,5915 olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Kısaca Dv10 için oluşturulan model prosesin %78.5'ini açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 8.78 değeri 4'den büyük olduğu için modelin anlamlı olduğu söylenebilir. İstatiksel olarak R^2_{pre} değerinin de yüksek olması istenir. Bu değer modelin doğru tahmin edebilme yeteneğinin bir göstergesidir. Değer ne kadar yüksek olursa model ile deney sonuçları arasındaki fark azalır. Bu değer Dv10 için -0,0832 olarak hesaplanmıştır. Bu ise istatiksel olarak tahminlerde sapmaların olacağına işaretidir.



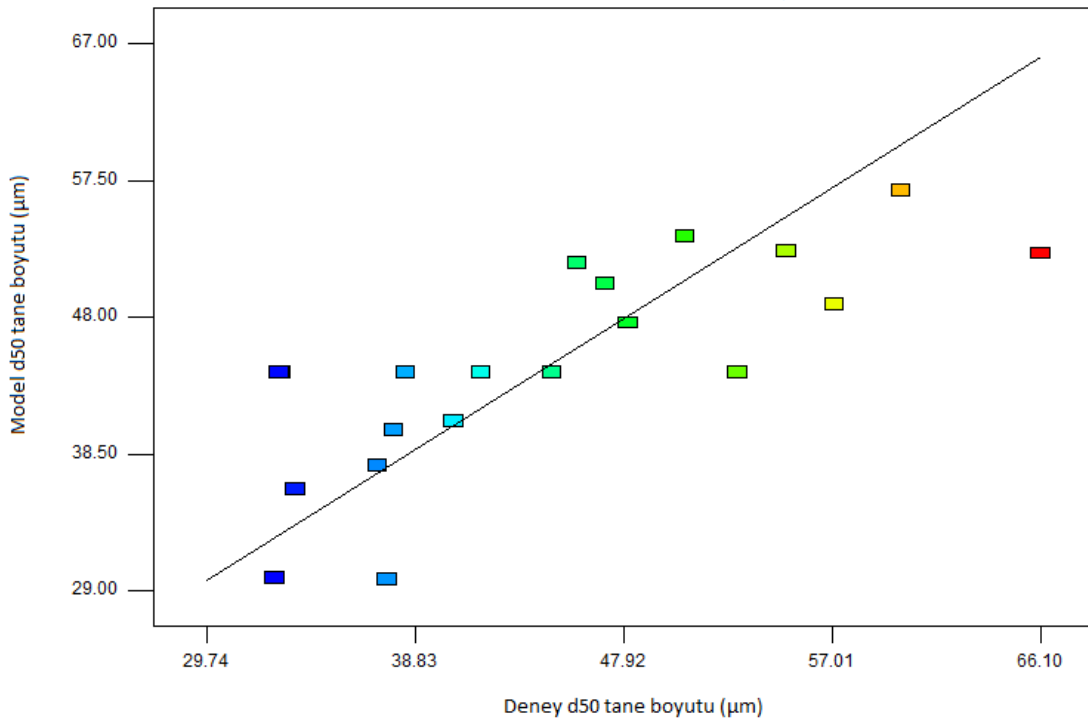
Şekil 9.21. Modelden elde edilen tahmini Dv10 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv10 arasındaki ilişki.

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv50 değerinin Tablo 9.16'de ANOVA tablosu incelendiğinde modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk ise anlamsız çıkmaktadır. R^2 ve R^2_{adj} değerleri 0,6777 ve 0,4897 olduğu ve değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kısaca Dv50 için oluşturulan model prosesin %67.77'sin açıklamaktadır. Doğru-kesinlik değeri ise 6,49 değeri 4'den büyük olduğu için modelin anlamlı olduğu söylenebilir. İstatiksel olarak R^2_{pre} değerinin de yüksek olması istenir. Bu değer modelin doğru tahmin edebilme yeteneğinin bir göstergesidir. Değer ne kadar yüksek olursa model ile deney sonuçları arasındaki fark azalır. Bu değer Dv50 için 0,22 olarak hesaplanmıştır. Bu ise istatiksel olarak tahminlerde sapmaların olacağına işaretidir.

Model sonucunda Dv50 için elde edilen matematiksel model ise;
 $d50 = +45.41 - (2.76 * A) - (0.060 * B) - 1.18 * C + (6.49 * A * B) + (1.21 * A * C) + (13.51 * B^2) + (12.69 * C^2)$

Tablo 9.16. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D50 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1127.68	7	161.10	3.60	0.0251	Anamlı
A-Akim yoğunluğu	76.18	1	76.18	1.70	0.2162	
B-Bakir derisimi	0.036	1	0.036	8.054E-004	0.9778	
C-Karıştırma Hizi	13.92	1	13.92	0.31	0.5870	
AB	336.70	1	336.70	7.53	0.0178	
AC	11.76	1	11.76	0.26	0.6173	
B ²	583.74	1	583.74	13.06	0.0036	
C ²	515.62	1	515.62	11.54	0.0053	
Artık	536.35	12	44.70			
Uyumsuzluk	313.32	7	44.76	1.00	0.5171	Anlamsız
Teorik hata	223.03	5	44.61			
Toplam	1664.03	19				
R ²	0.6777					
R ² _{adj}	0.4897					
Pred R-Squared	0.2214					
Doğru kesinlik	6.490					



Şekil 9.22. Modelden elde edilen tahmini Dv50 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki. Bunu değiştirecek d50okdx7 dosyasındaki çizilecek



Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun Dv90 değerinin Tablo 9.16'da ANOVA tablosu incelendiğinde modelin anlamsız olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk ise anlamsız çıkmaktadır. D90 tane boyutu incelendiğinde ise 150 – 662 µm arasında değiştiği görülmektedir. Bunun sebebi tozların aglomere olmasından kaynaklanabilir. Optimizasyon deney setinde her bir deney 1 saat sürmüştür. Deneylerden 0,43- 0,9g aralığında toz üretilmiştir. Tane boyut dağılımı analizinde az miktarda toz kullanıldığı için aglomere olmuş tozlar D90 sonuçlarında büyük değişikliklere sebep olabilmektedir.

Model sonucunda Dv90 için elde edilen matematiksel model ise;

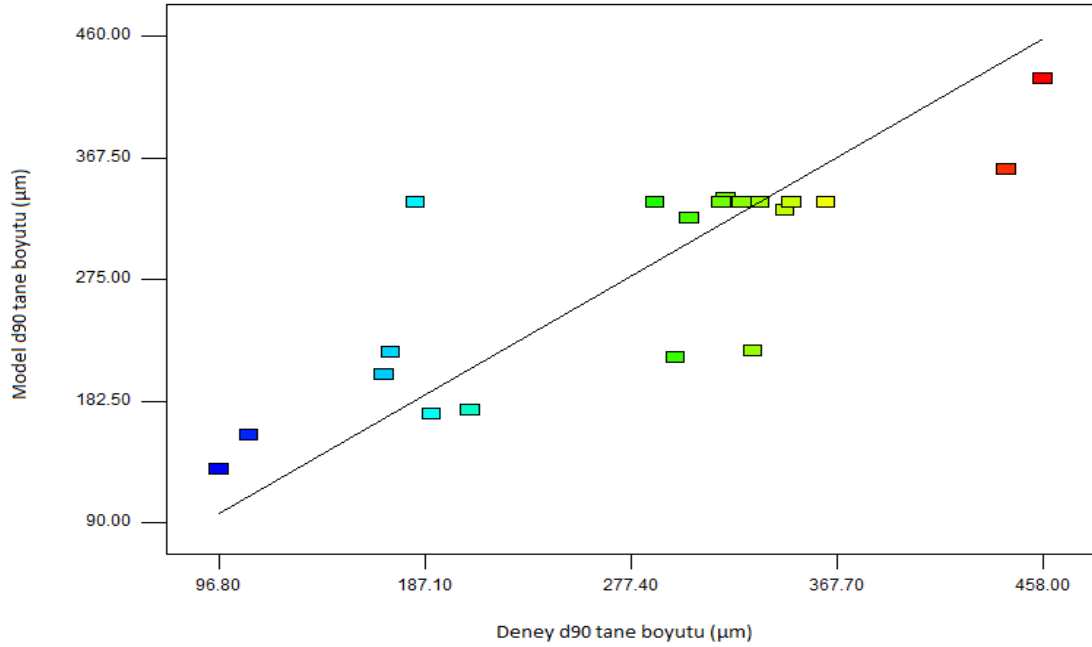
$$d90=+333.34-(18.28*A)-(56.72*B)-$$

$$(60.42*C)+(13.27*A*B)+(18.27*A*C)+(33.98*B*C)+(6.90*A^2)-(56.10*B^2)-(57.60*C^2)$$

Tablo 9.17. Bronz esaslı soketten üretilen tozun D90 analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1.326E+005	9	14730.98	2.38	0.0960	Anlamsız
A-Akim yoğunluğu	3341.58	1	3341.58	0.54	0.4790	
B-Bakir derisimi	32171.58	1	32171.58	5.21	0.0456	
C-Karistirma Hizi	36505.76	1	36505.76	5.91	0.0354	
AB	1409.81	1	1409.81	0.23	0.6431	
AC	2671.80	1	2671.80	0.43	0.5256	
BC	9234.40	1	9234.40	1.49	0.2495	
A^2	130.93	1	130.93	0.021	0.8871	
B^2	8654.83	1	8654.83	1.40	0.2639	
C^2	9123.84	1	9123.84	1.48	0.2522	
Artık	61777.34	10	6177.73			
Uyumsuzluk	40534.51	5	8106.90	1.91	0.2477	Anlamsız
Teorik hata	21242.83	5	4248.57			
Toplam	1.944E+005	19				
R ²	0.6821					
R ² _{adj}	0.3961					
Pred R-Squared	-0.8272					
Doğru kesinlik	5.351					

Katot elektrot üzerinde biriken metalik tozun özgül yüzey alanı değerinin Tablo 9.17'de ANOVA tablosu incelendiğinde modelin anlamsız olduğu görülmektedir. Bu tabloda uyumsuzluk ise anlamsız çıkmaktadır.



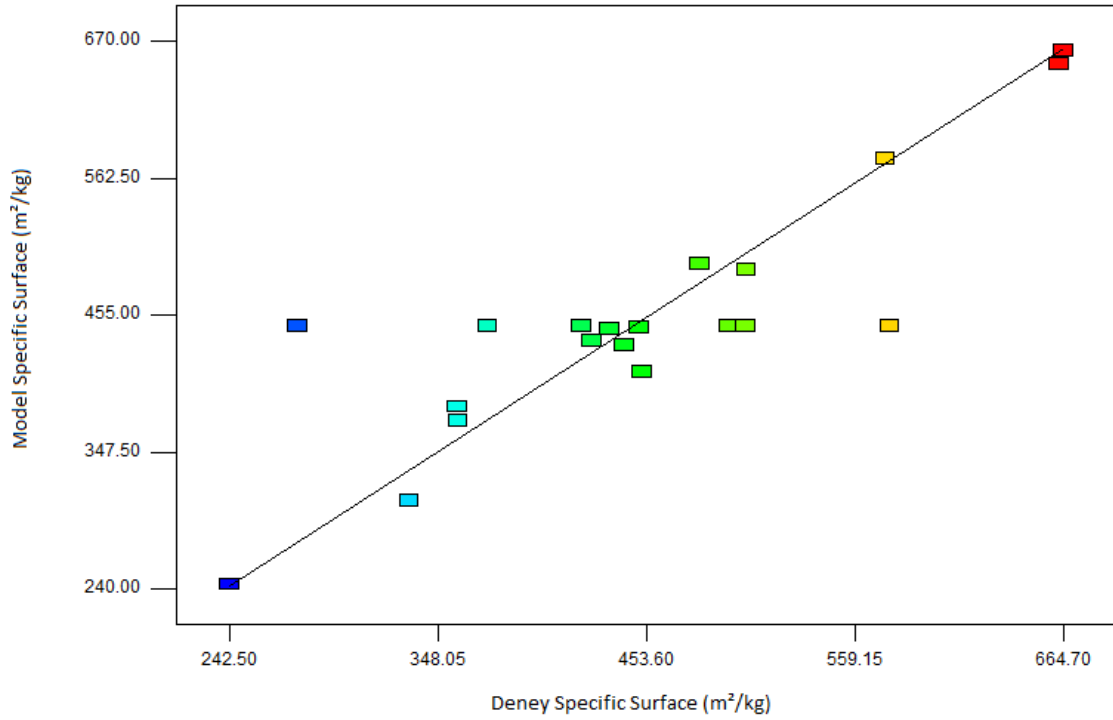
Şekil 9.23. Modelden elde edilen tahmini Dv90 ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.

Model sonucunda Özgül Yüzey Alanı için elde edilen matematiksel model ise;

$$\text{specific surface} = +446.40 - (13.55 * A) - (85.86 * B) - (67.51 * C) - (19.54 * A * B) - (31.36 * A * C) + (4.81 * B * C) - (49.80 * A^2) + (130.05 * B^2) - (70.10 * C^2)$$

Tablo 9.18. Bronz esaslı soketten üretilen tozun özgül yüzey alanı analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	1.812E+005	9	20129.05	3.28	0.0389	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	1836.03	1	1836.03	0.30	0.5962	
B-Bakır derisimi	73719.40	1	73719.40	12.02	0.0060	
C-Karistirma Hizi	45576.00	1	45576.00	7.43	0.0213	
AB	3053.71	1	3053.71	0.50	0.4965	
AC	7868.85	1	7868.85	1.28	0.2837	
BC	185.28	1	185.28	0.030	0.8655	
A^2	6821.36	1	6821.36	1.11	0.3163	
B^2	46507.51	1	46507.51	7.59	0.0203	
C^2	13515.28	1	13515.28	2.20	0.1684	
Artık	61309.14	10	6130.91			
Uyumsuzluk	4152.56	5	830.51	0.073	0.9940	Anlamsız
Teorik hata	57156.57	5	11431.31			
Toplam	2.425E+005	19				
R ²	0.7471					
R ² _{adj}	0.5196					
Pred R-Squared	0.5710					
Doğru kesinlik	7.564					

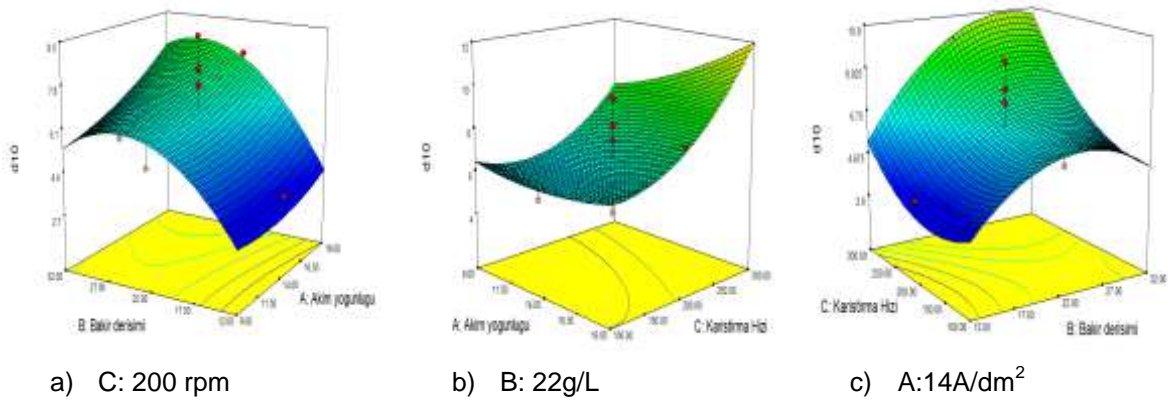


Şekil 9.24. Modelden elde edilen tahmini özgül yüzey alanı ile deneysel analiz sonucunda elde edilen Dv50 arasındaki ilişki.

9.3.3 Parçacık Boyutu İle İşlem Parametreleri Arasındaki İlişki

Dv10 parçacık boyutuna İşlem Parametrelerinin Etkisi

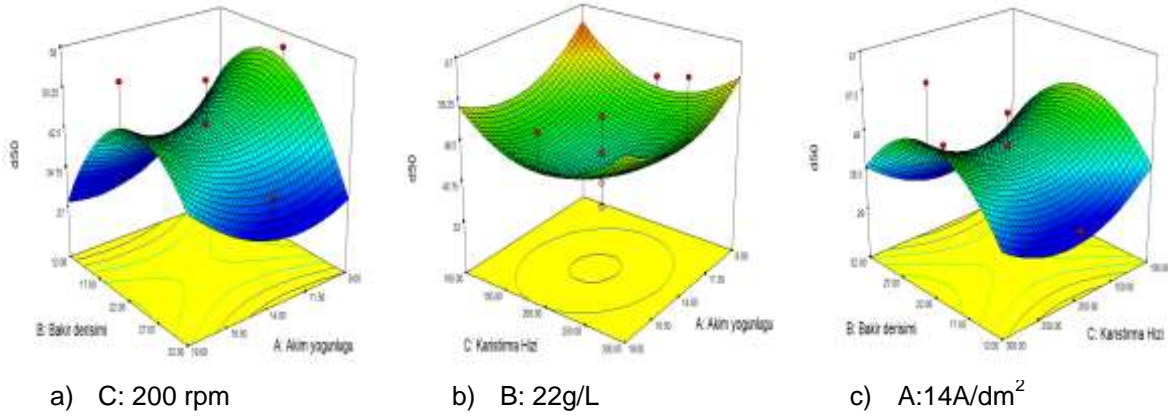
Elektroliz koşullarının değişimi ile üretilen tozların Dv10 tane boyutuna etkilerinin gösteren grafikler Şekil 9.25'de verilmiştir. Cevap yüzey grafiklerinin hassas gösteriminden dolayı tane boyutunda küçük artışlar (3-4 μ m) bile büyük değişimler olarak görünmektedir. Grafiklerden görüleceği üzere bakır derişiminin ve karıştırma hızının artması ile tane boyutunun arttığı görülmektedir. Aynı zamanda akım yoğunluğunun artışı ile de tane boyutunun arttığı grafiklerden görülmektedir.



Şekil 9.25. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 10'a etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 10'a, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 10'a etkisi.

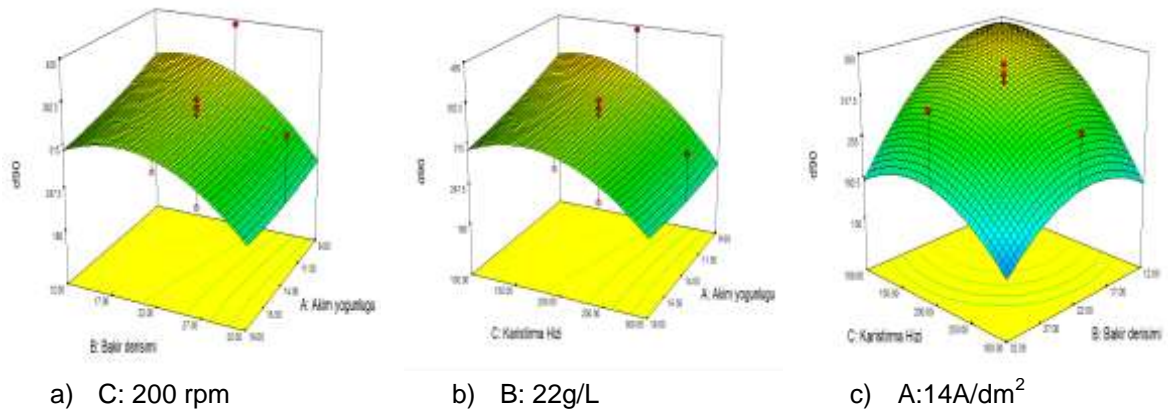
Dv50 parçacık boyutuna İşlem Parametrelerinin Etkisi

Şekil 9.26 a'da bakır derişiminin en yüksek ve en düşük değerlerinde Dv50 tane boyutunun düştüğü orta değerlerde ise tane boyutunun arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile tane boyutunun düştüğü görülmektedir. Şekil 9.26b'de ise karıştırma hızı ile akım yoğunluğunun orta değerinde Dv50 değerinin düştüğü sınır değerlerde ise yaklaşık 8µm arttığı görülmektedir.



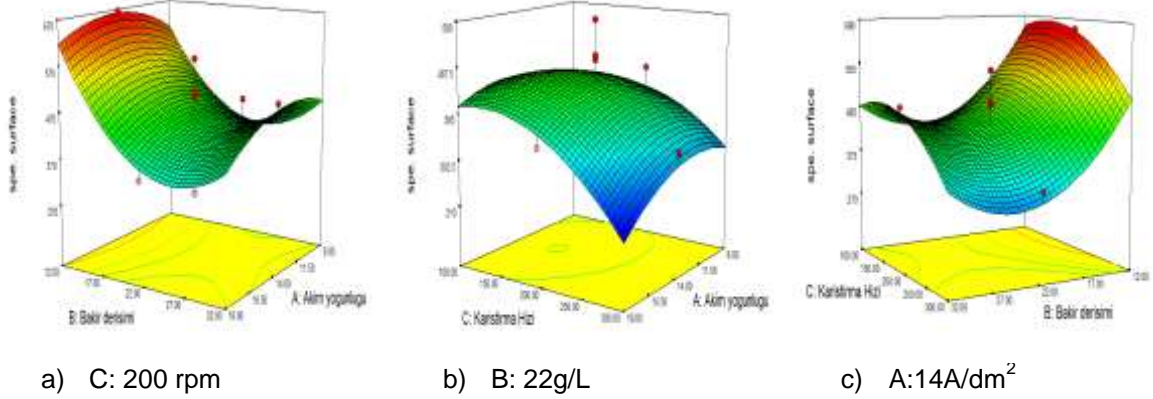
Şekil 9.26. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 50'ye etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 50'ye, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 50'ye etkisi.

Dv90 parçacık boyutuna İşlem Parametrelerinin Etkisi



Şekil 9.27. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun Dv 90'a etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun Dv 90'a, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin Dv 90'a etkisi.

Özgül Yüzey Alanına İşlem Parametrelerinin Etkisi



Şekil 9.28. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun özgül yüzey alana etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun özgül yüzey alana, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin özgül yüzey alana etkisi.

9.3.4 Kimyasal Özelliklerin Optimizasyon Sonucu Analizleri

Elektrokimyasal çözündürme biriktirme deneylerinden üretilen tozların kimyasal analizlerinin modellenmesi için çalışmalar bu başlık altında yapılmıştır. Bu prosesin endüstride kullanılmasına olanak sağlayacak en önemli çalışmalardan biriside tozların kimyasal analizinin optimizasyonudur. Bu çalışma sayesinde deney yapılmadan deney koşulları belirtilerek üretilecek tozun kimyasal bileşimi hesaplanabilecektir. Böylece sanayinin ihtiyacına göre toz üretimi mümkün olabilecektir. Üretilen tozların XRF analizleri yapılmıştır. Ayrıca üretilen tozların kompozisyonu (Tablo 9.19) incelendiğinde %99,3'ün üzerinde Cu ve Sn tozlarından oluşmaktadır.



Tablo 9.19. Üretilen tozların kimyasal kompozisyonun analizi için yapılan deneylerin sonuçları ve modelden elde edilen sonuçlar.

	A	B	C	Deney sonuçları		Model sonuçları	
				% Cu	% Sn	% Cu	% Sn
1	10	15	300	74.8	24.59	74.33	25.09
2	25	15	300	79.55	19.77	78.78	20.57
3	10	25	300	77.5	22.14	78.19	21.49
4	25	25	300	81.46	18.18	79.70	19.95
5	10	15	600	85.02	14.7	85.65	14.08
6	25	15	600	89.37	10.33	87.56	12.13
7	10	25	600	92.42	7.39	92.07	7.74
8	25	25	600	91.69	8.09	91.04	8.75
9	10	15	300	82.1	17.62	82.56	17.10
10	25	15	300	78.32	21.31	84.27	15.35
11	10	25	300	82.14	17.41	81.58	17.97
12	25	25	300	86.16	13.57	85.25	14.48
13	10	15	600	76.01	23.54	77.75	21.78
14	25	15	600	87.47	12.2	89.08	10.67
15	10	25	600	83.79	15.91	83.42	16.22
16	25	25	600	83.79	15.91	83.42	16.22
17	10	20	450	82.24	17.36	83.42	16.22
18	25	20	450	84.16	15.44	83.42	16.22
19	17.5	15	450	83.79	15.91	83.42	16.22
20	17.5	25	450	86.54	13.11	83.42	16.22

Model sonucunda toz içeriğindeki %Cu miktarı için elde edilen matematiksel model ise;

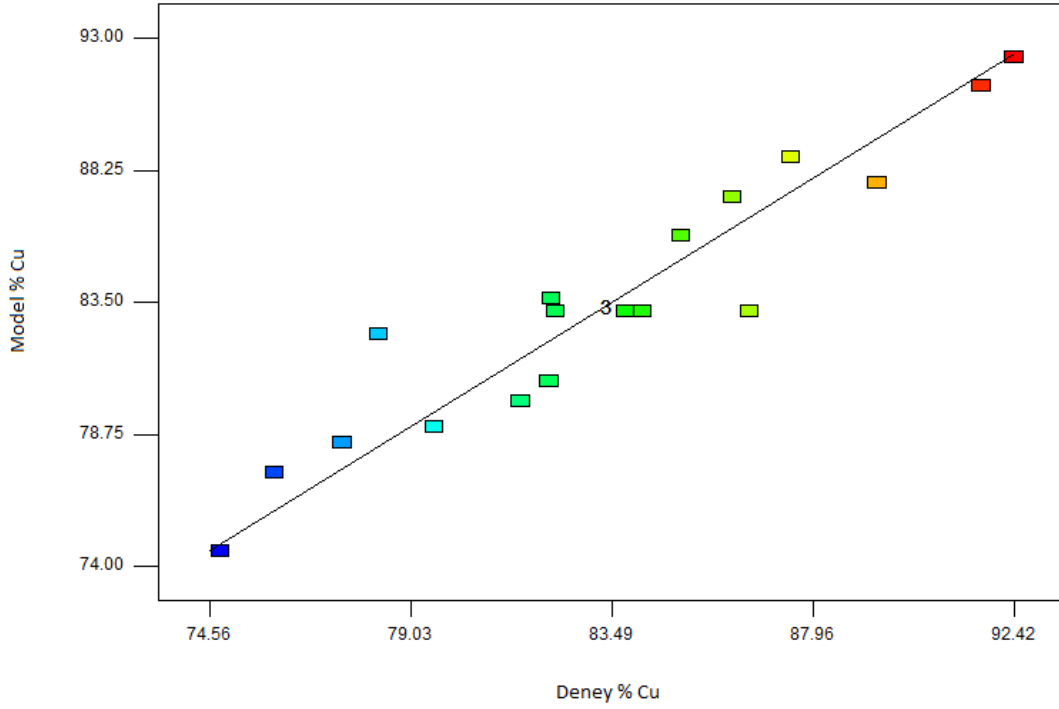
Üretilen tozların %Cu ve %Sn kompozisyonlarının tahmini için oluşturulan 2 adet matematiksel modelin istatistiksel anlamlılığı F-testi yapılarak belirlendi. Varyans analizinden elde edilen P değerlerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olduğu dolayısıyla modeller istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna varıldı.



Tablo 9.20. Bronz esaslı soketten üretilen tozun %Cu kompozisyonunun analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	372.71	6	62.12	12.80	< 0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	7.31	1	7.31	1.51	0.2415	
B-Bakir derisimi	33.67	1	33.67	6.94	0.0206	
C-Karistirma Hizi	320.92	1	320.92	66.11	< 0.0001	
AB	4.31	1	4.31	0.89	0.3634	
AC	3.24	1	3.24	0.67	0.4288	
BC	3.26	1	3.26	0.67	0.4270	
Artık	63.10	13	4.85			
Uyumsuzluk	53.41	8	6.68	3.44	0.0946	Anlamsız
Teorik hata	9.69	5	1.94			
Toplam	435.82	19				
R ²	0.8552					
R ² _{adj}	0.7884					
Pred R-Squared	0.5737					
Doğru kesinlik	13.610					

MKD sonuçlarının doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Tablo 9.20-21'de verilmiştir. Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ($\alpha=0,05$) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Modellerde F testi değerleri %Cu ve %Sn kompozisyonları için sırasıyla 12,80 ve 12,32 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak elde edilen P değerlerinin 0,05'ten küçük olması modellerin üretilen tozların kimyasal kompozisyonunu açıkladığını göstermektedir.



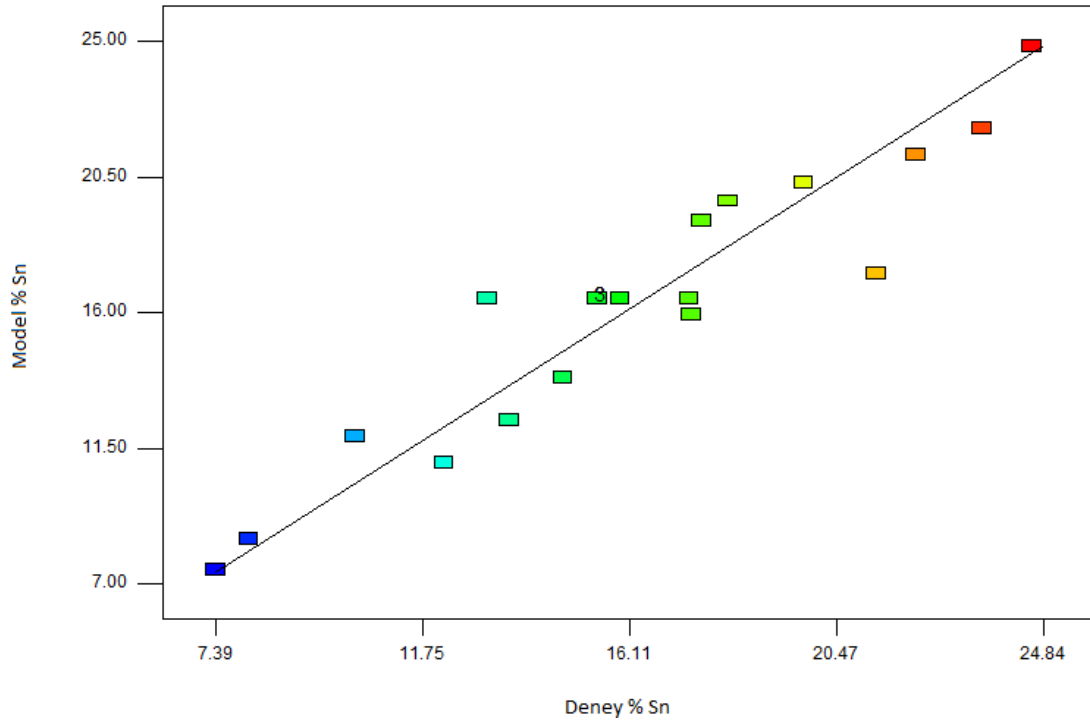
Şekil 9.29. Modelden elde edilen tahmini %Cu ile deneysel analiz sonucunda elde edilen %Cu arasındaki ilişki.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise R^2 ve R^2_{adj} değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. R^2 ile R^2_{adj} değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir R^2_{adj} değeri R^2 değerinden eşit veya küçüktür. Modelde R^2 değerleri üretilen tozların %Cu ve %Sn kompozisyonları için sırasıyla 0,8552, 0,8505 olarak hesaplanmıştır. R^2_{adj} (düzeltilmiş regresyon katsayısı) için ise sırasıyla 0,7884, 0,7814 olarak hesaplanmıştır.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modellerdeki doğru kesinlik değerleri üretilen tozların %Cu ve %Sn kompozisyonları için sırasıyla ise 13,610 ve 13,332 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar modellerdeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir.

Tablo 9.21. Bronz esaslı soketten üretilen tozun %Sn kompozisyonunun analizi için kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P Değeri	
Model	357.64	6	59.61	12.32	0.0001	Anlamlı
A-Akim yoğunluğu	7.67	1	7.67	1.59	0.2300	
B-Bakır derisimi	30.38	1	30.38	6.28	0.0263	
C-Karıştırma Hizi	308.14	1	308.14	63.70	< 0.0001	
AB	4.40	1	4.40	0.91	0.3579	
AC	3.26	1	3.26	0.67	0.4262	
BC	3.80	1	3.80	0.78	0.3919	
Artık	62.89	13	4.84			
Uyumsuzluk	53.28	8	6.66	3.46	0.0936	Anlamsız
Teorik hata	9.61	5	1.92			
Toplam	420.53	19				
R^2	0.8505					
R^2_{adj}	0.7814					
Pred R-Squared	0.5591					
Doğru kesinlik	13.332					



Şekil 9.30. Modelden elde edilen tahmini %Sn ile deneysel analiz sonucunda elde edilen %Sn arasındaki ilişki.

Şekil 9.29 ve 30'da modelden elde edilen tahmini toz kompozisyonları ile deney sonrası XRF analizi ile belirlenmiş toz kompozisyonları görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde birkaç deney haricinde genel olarak sonuçların birbirlerine yakın olduğunu görülmektedir.

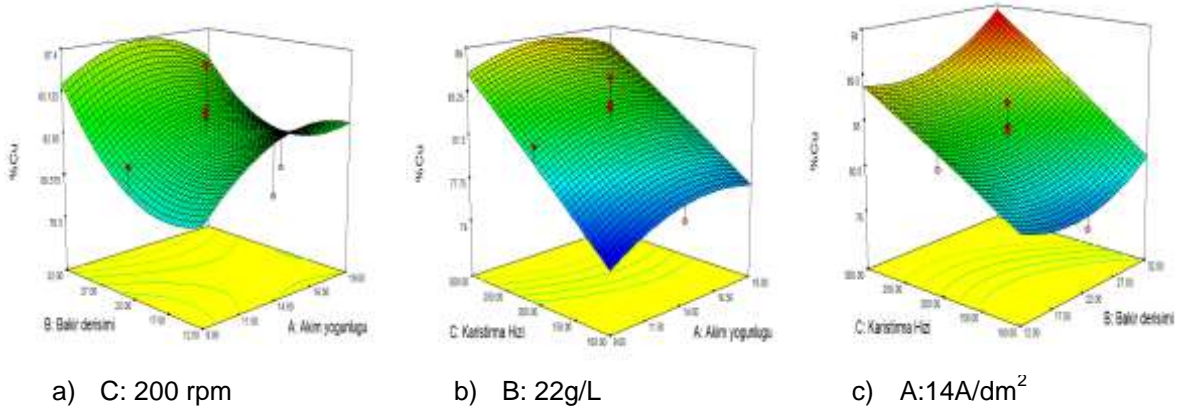
Optimizasyon çalışmaları sonrasında üretilen tozun kimyasal kompozisyonunu tanımlayan iki adet matematiksel eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlikler aşağıda sunulmuştur. Bu eşitlikler kullanılarak Şekil 9.31-32'de verilen cevap yüzey grafikleri çizilebilmektedir. Bu grafikler sayesinde deney yapmadan proses hakkında tahminlerde bulunmak mümkün olmaktadır.

$$\%Sn = +16.22 - (0.88 \cdot A) - (1.74 \cdot B) - (5.55 \cdot C) + (0.74 \cdot A \cdot B) + (0.64 \cdot A \cdot C) - (0.69 \cdot B \cdot C)$$

$$\%Cu = +83.42 + (0.85 \cdot A) + (1.83 \cdot B) + (5.66 \cdot C) - (0.73 \cdot A \cdot B) - (0.64 \cdot A \cdot C) + (0.64 \cdot B \cdot C)$$

9.3.5. Toz Bileşimindeki Cu Miktarına İşlem Parametrelerinin Etkisi

Üretilen tozun %Cu kompozisyonunun deney koşulları ile nasıl değiştiğini incelemek üzere Şekil 9.31'de verilen cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü üzere bakır derişimi arttıkça üretilen tozun bakır kompozisyonunda arttığı görülmektedir. Optimizasyon deneyleri yapılırken Cu/Sn oranı 2,5 değerinde sabit tutulmuştur. Dolayısıyla Cu derişimi artırıldığında aynı oranda Sn derişimi de artmaktadır. Şekil 9.31 b ve c incelendiğinde toz kompozisyonu etkileyen en etkili parametrenin karıştırma hızı olduğu görülmektedir. Hücreye yüksek karıştırma hızı uygulandığında toz bakır kompozisyonunun arttığı görülmektedir. Şekil 9.31 b'de ise sabit karıştırma hızında akım yoğunluğunun artması ile toz kompozisyonunda ciddi değişiklikler olmadığı görülmüştür.



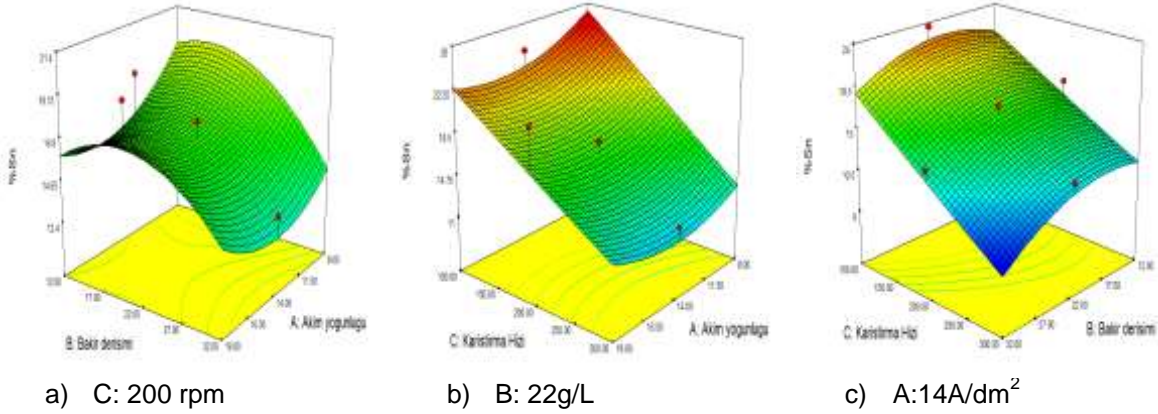
Şekil 9.31. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi, b) Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi

Şekil 9.31.b'de bakır derişiminin maksimum olduğu %89 değerine en yüksek karıştırma hızı (300 rpm) 14A/dm² akım yoğunluğu değerinde ulaşılmıştır. Elektrolit 300 rpm'de karıştırıldığında akım yoğunluğunu 9A/dm²'den 14 A/dm² değerine çıkartıldığında %Cu

kompozisyonu sadece %2 artıyor. Buna benzer bir durum Şekil 9.31a'da karşımıza çıkmaktadır. Akım yoğunluğunun, üretilen tozun %Cu kompozisyonuna etkisi daha azdır. Optimizasyon deneylerinde hücreye uygulanan potansiyel, elektrolit metal derişimi hem bakırın hem de kalayın katotta indirgenmesi için uygun koşullar sağlamaktadır. Fakat burada dikkat edilmesi gereken karıştırma hızı arttıkça bakır kompozisyonun artmasıdır. Bakırın standart hücre potansiyeli kalaydan daha yüksek olduğu için daha kolay indirgenecektir. Dolayısıyla indirgenmeyi kolaylaştıracak koşulların varlığında (elektrolit metal derişiminin artması, düşük karıştırma hızı vb.) bakır kompozisyonun arttığı görülmektedir.

9.3.6.Toz Bileşimindeki Sn Miktarına İşlem Parametrelerinin Etkisi

Elektroliz koşullarının üretilen tozların %Sn kompozisyonuna etkisini incelemek için Şekil 9.32'deki cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 9.32'de çizilen grafikleri destekler niteliktedir. Karıştırma hızı düştükçe %Sn kompozisyonun arttığı görülmektedir. Şekil 9.32 b ve c'de görüldüğü üzere Grafiklerde en yüksek %Sn kompozisyonu değeri % 26 olarak görülmektedir. Bu değerin elektroliz koşulları incelendiğinde en düşük akım yoğunluğu ($9A/dm^2$) ve en az karıştırma hızı (100rpm) ile bu değere ulaşıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 9.32. a) Sabit 200 rpm de, bakır derişiminin ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi, b)Sabit 22 g/L bakır derişiminde, Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi, c) Sabit 14 A/dm² akım yoğunluğunda, Karıştırma hızı ve bakır derişiminin üretilen tozun %Sn kompozisyonuna etkisi

Bronz esaslı soketlerin optimum elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin belirlenmesi Optimizasyon çalışmalarında soketteki çözünme, katotta biriken toz, anodik verim, katodik verim, tane boyut analizleri ve üretilen tozun Cu ve Sn kompozisyonları için matematiksel modeller oluşturulmuştur. Bu modeller yardımıyla çizilen cevap yüzey grafikleri proses hakkında fikir verebilmektedir. Fakat bu grafikler tek değişken sabit tutularak ve diğer iki değişkenin değişiminin etkisi incelemek için kullanılır. Bütün değişkenlerin optimum seviyelerinin belirlenmesi için yazılımda bulunan optimizasyon modülü kullanılmıştır.

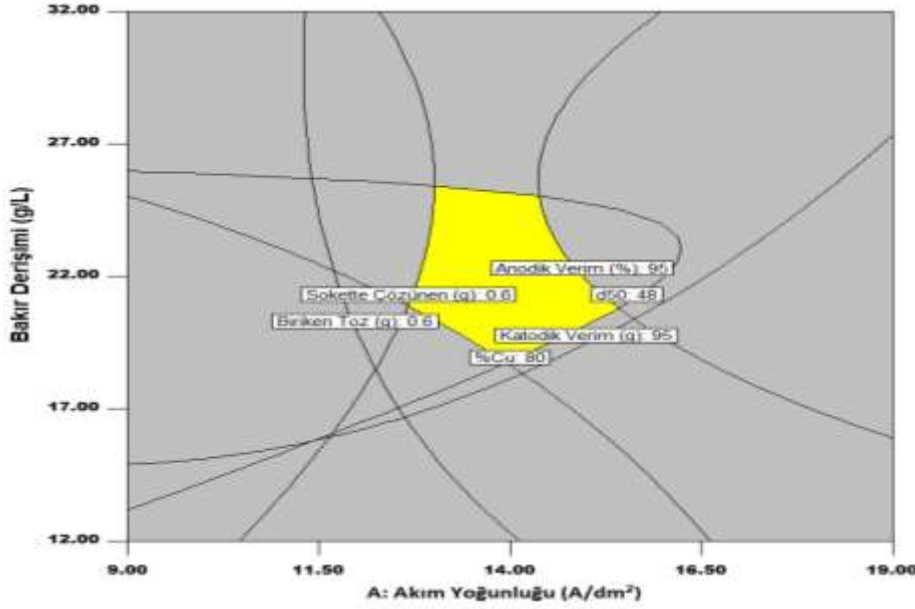
Optimizasyon modülünde değişkenlerin veya deney sonuçlarının (cevapların) kısıtlanması mümkün olmaktadır. Projenin amacı birim zamanda hurda soketten çözünme dolayısıyla elmas kazanımının maksimum ve hurdadan maksimum miktarda toz metal geri kazanımıdır. Bu amaç doğrultusunda; aşağıdaki kısıtlamalarla optimizasyon noktası belirlenmiştir.

*Sokette çözünme, katotta biriken toz, anodik ve katodik verimi maksimum yapan
*%80Cu ve %19 Sn kompozisyonu

Tablo 9.22. Bronz esaslı soket için tespit edilen optimum deney koşulları

Akim Yoğunluğu (A/dm ²)	Bakır derişimi (g/L)	Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette Çözünen (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (g)	%Cu	%Sn	d50 μ m
14.79	18.90	134.87	0.694	0.696	98.29	94.23	80.06	19.00	49

Tablo 9.22’de optimizasyon modülünden alınan öneri sunulmuştur. Yazılım 11 adet öneride bulunmuştur. Öneriler birbirlerine benzer deney noktaları olduğu için yalnızca bir tanesi paylaşılmıştır. Ayrıca Şekil 9.33’de bir aralık verilmiştir. Modellerden edinilen bilgilere göre sarı alanda yapılacak deneyler anodik ve katodik verimi %95’in üstünde, d50 tane boyutu 48 μ m üstü, anotta çözünme ve katotta biriken toz miktarının 0,6g ve üzerinde olacaktır.



Şekil 9.33. Simülasyon optimizasyon sonuçlarına ve deney sonuçlarına göre optimum bölge alan grafiği

Tablo 9.23’de verilen deney koşullarında hurda soket ve kullanılmamış bronz soket kullanılarak doğrulama deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda soketin çözünme miktarı, biriken toz miktarı, anodik ve katodik verimin modelle uyumlu olduğu görülmektedir. Fakat üretilen tozun kompozisyonu incelendiğinde ise model ile deney sonuçlarının arasında



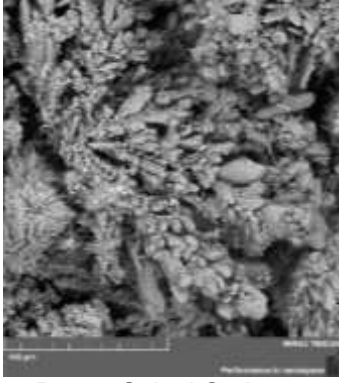
faklılıklar bulunmaktadır. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere sokette çözünen miktarı, anodik verim ve katodik verimde modeller sorunsuz çalışmaktadır. Fakat %Cu ve %Sn kompozisyonları için deney ve model sonuçları kıyaslandığında sırasıyla %10 ve %58.4 sapma fark edilmiştir.

	[Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	[Cu ⁺²] (g/L)	Karıştırma Hızı, (rpm)	Soket Çözünme (g)	Biriken Toz (g)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn
Optimizasyon şartları	14.79	18.90	134.87	0.872	1.27	83.90	112.20	74.34	23.82
Prototip 3 saat	14.79	18.90	0	15.23	13.21	43.13	37.41	90,55	8,11
Sıfır Soket Hücre 1 saat	14.79	18.90	134.87	0,685	0,669	98,57	96,21	88,55	11,11
Hurda Soket Hücre 1 saat	14.79	18.90	134.87	0,674	0,661	95,24	96,73	90,29	9,16

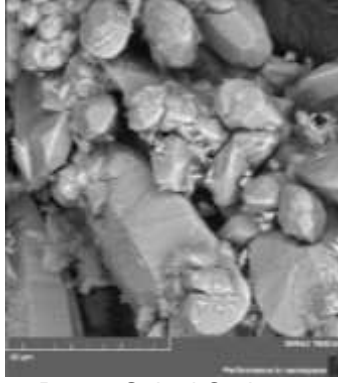
Tablo 9.23. Bronz esaslı soket için tespit edilen optimum deney koşullarında yapılan deneyler

		Sokette Çözünen	Biriken Toz	Anodik Verim	Katodik Verim	%Cu	%Sn	D50
Sıfır Soket	Bronz	0,685	0,669	98,5758	96,2164	88,55	11,11	47
Hurda Soket	bronz	0,674	0,661	95,2414	96,7329	90,29	9,16	

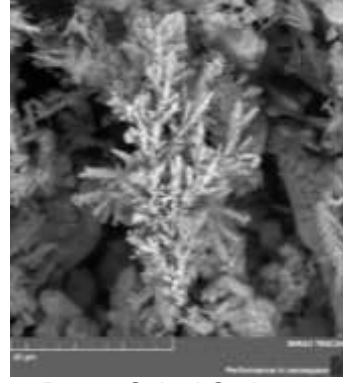
Şekil 9.34'de deney soketinin optimum koşullarda ve hurda soket ile optimum koşullarda yapılan deneylerden üretilen tozun SEM fotoğrafları verilmiştir. Üretilen tozların morfolojilerinde farklılıklar bulunmaktadır. Deney soketinde kolonumsu büyüyen taneler yapıda bulunuyor iken hurda sokette karnabaharimsi taneler yapıda görülmektedir. Bu farklılıklar hurda soket ve deney soketinin kimyasal kompozisyonlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



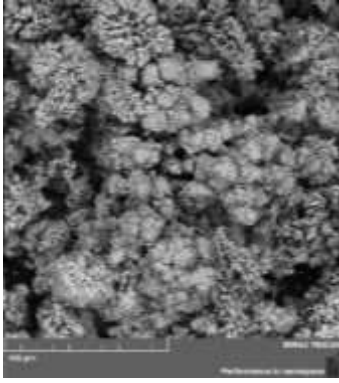
Deney Soketi Optimum
Şartlarda 1000x



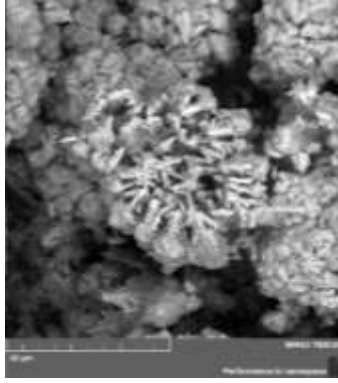
Deney Soketi Optimum
Şartlarda 5000x



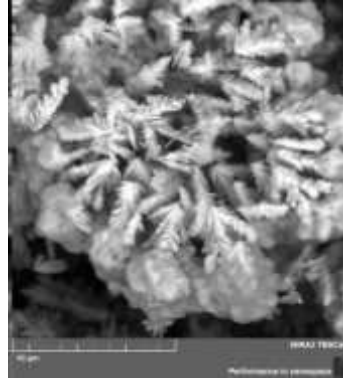
Deney Soketi Optimum
Şartlarda 5000x



Hurda Soket Optimum
Şartlarda 1000x



Hurda Soket Optimum
Şartlarda 5000x



Hurda Soket Optimum
Şartlarda 10000x

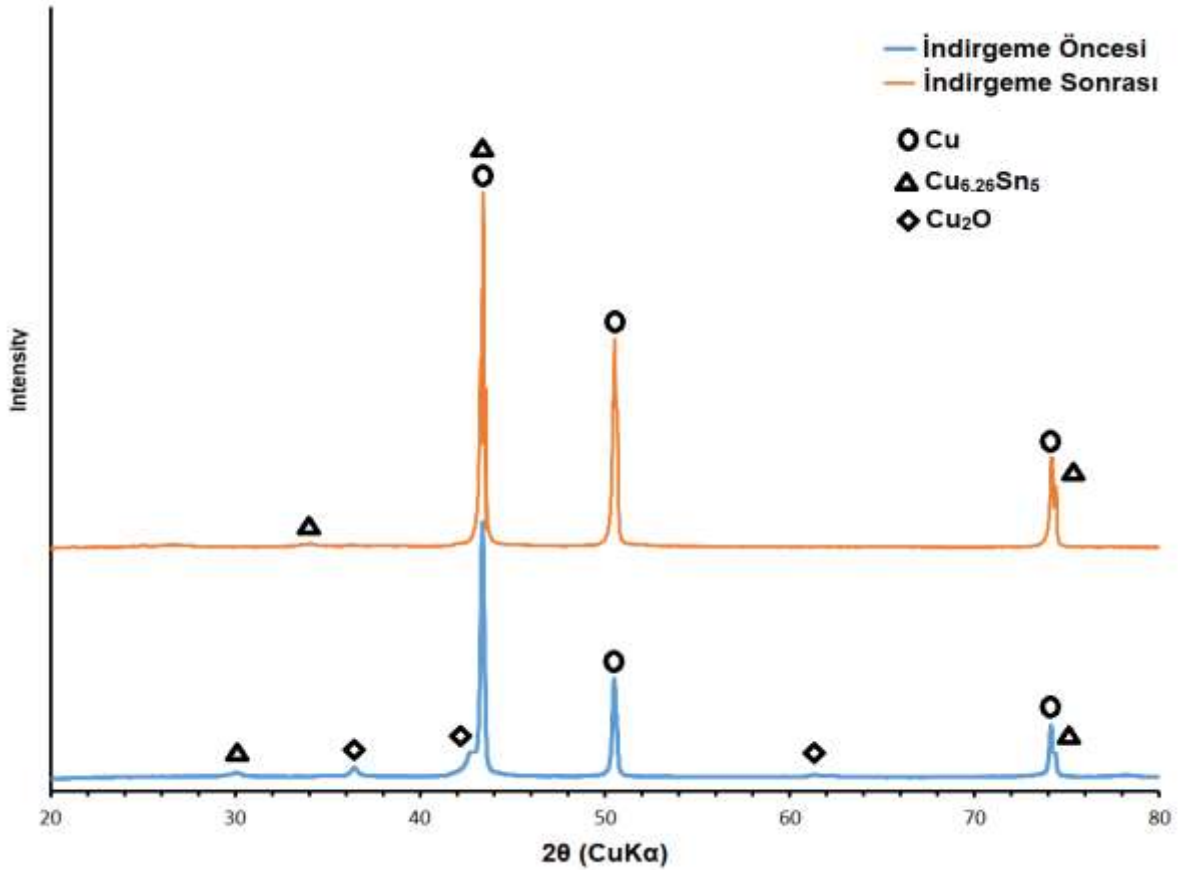
Şekil 9.34. Deney soketi ile soketin optimum şartlarda yapılan deneylerde

Bronz esaslı soketlerden elmas geri kazanımı ve toz üretimine yönelik prototip çalışmaları Bronz esaslı soketlerin optimizasyon çalışmalarında elde edilen proses koşullarını prototipte denemek üzere denemeler yapılmıştır. Optimum koşullar $14,79 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğu bakır derişimi $18,90\text{g/L}$ Sn derişimi ise $7,56\text{g/L}$, elektrolit olarak %75 ethaline + %25 su belirlenmiştir. Denemelerde bronz esaslı Bronz esaslı soketlerin prototip çalışmalarında anot yüzey alanına bağlı olarak hesaplamalar yapılmış ve $8,5\text{A/dm}^2$ akım yoğunluğu hücreye uygulanmıştır. Bu akım değerinde uygulanan voltaj ise 12 V değerlerine kadar çıkmaktadır. İyonik sıvılarla yapılan ön çalışmalarda bahsedildiği üzere ethaline iyonik sıvısının miktarı arttıkça elektrolitin viskozitesi artmakta elektriksel iletkenliği düşmektedir. Elektrolit direncinin artması ile elektrolite daha yüksek potansiyeller uygulanmasına sebep olmaktadır. Proses çalıştıktan kısa bir süre sonra elektrolizin gerçekleştiği soketlerin ve katodun olduğu haznenin ısındığı fark edilmiştir. Bu ısınma sorunun çözülmesi için prototipin elektrolit taşıyıcı haznesi soğutulmuştur. Bunun yanı sıra elektrolit sirkülasyonu sağlayan peristaltik pompa (60rpm) daha yüksek devirlerde çalıştırılarak üst haznenin soğutulması sağlanmıştır. Üretilen tozun kimyasal kompozisyonu Tablo 9.24'de verilmiştir.

Tablo 9.24. Prototip çalışması sonuçları

	Sokette Çözünen	Biriken Toz	Anodik Verim	Katodik Verim	%Cu	%Sn
Prototip çalışması	15.231	13.211	43.13274	37.41229	90,55	8,11

Prototip çalışmalarından üretilen tozların indirgeme öncesi ve sonrasında XRD diyagramları Şekil 9.35’de verilmiştir. Bu diyagramda görüldüğü üzere indirgeme öncesi yapıda Cu_2O fazı mevcuttur. Bu nedenle oksitli formda üretilen tozların indirgenmesi amaçlanarak %95 Argon - %5 H_2 gazı ile 350 °C’de 3 saat indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi sonrasında ise $\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5$ alaşımı toz üretildiği XRD analizinden görülmektedir.



Şekil 9.35. Üretilen bronz tozlarının XRD analizi

10. ÜRETİLEN TOZLARDAN SOKET ÜRETİMİ

Proje kapsamında temel olarak iyonik ve sulu elektrolit olmak üzere iki farklı elektrolitte çalışmalar yapılmıştır. Bu elektrolitler kullanılarak bakır, kobalt ve bronz tozları üretilmiştir. Proje kapsamının son aşaması üretilen tozlardan ticari bir soket üretimi gerçekleştirilmiştir. Aynı kompozisyona sahip sulu ve iyonik elektrolitten üretilen tozlar olmak üzere iki adet soket üretilmiştir. Başka bir deyişle bir soket sadece iyonik elektrolitten üretilen tozlar kullanılarak



üretimiştir. Diğer soket sadece sulu elektrolitten üretilen tozlar kullanılarak üretilmiştir. Karşılaştırmak için bir de ticari tozlar ile aynı kompozisyona sahip soket üretilmiştir. Tozlar Turanoğlu Diamand Tools firmasında sıcak pres cihazı ile preslenmiştir. Soketlerin kompozisyonu %78 Cu, %16 Cu, %5 Sn, %1 Fe olarak belirlenmiştir.

Üretilen soketlerin relative density ve sertlik değerleri ölçülmüştür ve Tablo 10.1'de paylaşılmıştır. Proje kapsamında üretilen tozlar ile ticari tozlar kullanılarak sinterlenmiş soketlerin sertlik değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Relative density değerlerinde ise farklılıklar görülmektedir. Pres sonrasında prototipten üretilen tozların hot pres esnasında ergidiği bu nedenle grafit kalıba yapıştığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni üretilen tozun tane boyutunun ticari tozdan daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sinterleme rejiminin ayrıntılı bir şekilde çalışılarak endüstriye uygun soket üretiminin gerçekleşeceği Tablo 10.1'de verilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Tablo 10.1. Üretilen soketlerin mekanik özellikleri

	İyonik elektrolitte üretilen soket	Sulu elektrolitte üretilen soket	Ticari tozlarla üretilen soket
Relative Density	0,879	0,876	0,955
Sertlik HRB	101	103	106

11. SONUÇLAR

Elektro çözündürme biriktirme deneylerinde sulu elektrolit ve iyonik sıvı olmak üzere iki farklı elektrolit ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. İki elektrolit ile bakır, kobalt ve bronz soket olmak üzere üç farklı soket grubu ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sırası ile polarizasyon çalışmaları, ön deneyler, optimizasyon çalışmaları ve prototip çalışmaları olmak üzere dört farklı aşamada tamamlanmıştır.

Elektro çözündürme-biriktirme çalışmalarında anlatıldığı üzere farklı toz kompozisyonlarında üretim yapmak mümkündür. Elektrolit kompozisyonu (metal ve asit derişimleri) ve elektrolite uygulanan akım yoğunluğu toz kompozisyonunu ve soket çözünme kinetiğini etkileyen önemli faktörler olduğu anlaşılmıştır.

Sulu elektrolit çalışmalarında optimum koşulların prototipte uygulanması ile Tablo 11.1'de verilen sonuçlara ulaşılmıştır. Bakır esaslı soketlerde elektro çözündürme biriktirme prosesi için en uygun banyo bileşimi için elektrolit içerisine Tablo 11.1'de verilen miktarlarda $CuSO_4$ ve H_2SO_4 eklenerek ulaşılmıştır. Kobalt esaslı soketlerde ise NH_4Cl ve $CoSO_4$ kimyasalları kullanılarak projenin amaçlarına uygun toz üretilmiştir. Bronz esaslı soketlerde ise elektrolit Cu/Sn oranı 2,5 olmak şartıyla 10g/L $CuSO_4$ eklenerek optimum koşullarda toz üretimi gerçekleşmiştir.

Tablo 11.1. Sulu elektrolit kullanılarak prototipte yapılan deneylerin sonuçları

	[Akım Y. (A/dm ²)	Metal Derişimi (g/L)	Asit Derişimi (g/L)	Sıcaklık (°C)	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn	%Co	%Fe
Bakır esaslı soket	20	21 g/L Cu	124,87 H ₂ SO ₄	36,5	78,69	76,864	96,61	1,37		
Kobalt esaslı soket	20	30 g/L Co	2 g/L NH ₄ Cl	25	69,96	61,33	7,19		87,3	4,64
Bronz esaslı soket	21,8	10g/L Cu 4g/L Sn	0,5 g/L HCl	25	97,14	92,379	89,41	9,45		

İyonik sıvı içeren elektrolit ile yapılan deneylerin sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 11.2'de sunulmuştur. İyonik sıvı çalışmalarında choline chloride + ethylene glycol, (ethaline), choline chloride + malonik asit ve choline chloride + üre iyonik sıvılarıyla denemeler yapılmıştır. Bu iyonik sıvılardan prosese en uygun olarak ethaline iyonik sıvısı olduğu deneysel çalışmalardan anlaşılmıştır. Fakat iyonik sıvıların viskozitesi yüksek olduğu için elektrokimyasal proseslerde direnç oluşturmaktadır. Bu nedenle iyonik sıvılara saf su eklenerek elektrolit iletkenliği artırılmıştır. Bakır ve kobalt esaslı soketlerde %90 su + %10 ethaline ile en iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Bronz esaslı soketlerde ise %75 ethaline %25 su kullanılarak en iyi sonuçlara ulaşılmıştır.

Tablo 11.2. İyonik Elektrolitler kullanılarak yapılan prototip çalışması

	[Akım Y. (A/dm ²)	Metal Derişimi (g/L)	Sıcaklık	Anodik Verim, (%)	Katodik Verim (%)	%Cu	%Sn	%Co	%Fe
Bakır esaslı soket	20	38 g/L Cu	55	70,42	66,23	97,72	0,67		
Kobalt esaslı soket	20	25g/L Co	55	62,40	59,60	80,12	1,15	80,12	5,02
Bronz esaslı soket	14,7	19 g/L Cu 7,8 g/L Sn	25	43,13	37,41	90,55	8,11		

Elektrolit derişimi proje çalışmalarında belirtildiği üzere üretilen tozun kimyasal kompozisyonunu ciddi oranda etkilemektedir. Bu nedenle ön deney ve optimizasyon



çalışmalarında prosesin uzun süre çalışması için elektrolit metal derişimi sabit tutacak koşullar belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, özellikle ön çalışmalarda soket çözünme miktarının, üretilen toz miktarından bir miktar yüksek olmasına özen gösterilerek deney koşulları belirlenmiştir. Ön çalışmalarda ve optimizasyon çalışmalarda elektrolit kompozisyonu sabit tutulabilmiştir. Buna rağmen uzun süreli prototip çalışmalarında kullanılan gerek hurda soketlerin kompozisyonlarında ki farklılıklardan dolayı gerekse deney süresinin çok uzun olmasından dolayı deneyin ilk başladığı andaki elektrolit metal kompozisyonu ile deney sonunda elektrolit metal kompozisyonunun farklı olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra hücre içerisinde yapılan deneylerde, anot ve katot yüzeyinde bulunan elektrolitin yenilenmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Prototipte ise karıştırma mekanizması yerine peristaltik pompa ile anot ve katodun bulunduğu haznenin içerisindeki elektrolitin sirkülasyonu yoluyla elektrotlara temas eden elektrolit sürekli yenilenmiştir. Bu sıralanan sebepler nedeniyle hücre ile prototipte üretilen tozların kimyasal kompozisyonunda farklılıklar oluştuğu düşünülmektedir.

Prototip çalışmalarında soketlerin çözünmesi için anot haznesi olarak grafit levha kullanılmıştır. Bu grafit levhanın uygulanan voltajlarda ısındığı gözlemlenmiştir. Bu ise elektrolitin çok kısa sürede olması gerekenden daha yüksek sıcaklıklara çıkmasına sebep olmuştur. Anot ve katodun bulunduğu elektrolit haznesinin büyütülmesi ile bu sorun aşılabilecektir.

Üretilen bakır ve bronz tozlarının XRD analizinde tozların oksitlendiği anlaşılmıştır. Bu nedenle tozlar %95 Argon %5 H₂ atmosferinde indirgenmiştir. Böylece metalik tozlar elde edilmiştir. Kobalt tozunun XRD analizinde ise oksitli bileşenlere rastlanmamıştır.

Üretilen tozlar ile elmas soket üretimine yönelik çalışmalarda ticari tozlarla aynı sinterleme koşullarında üretim yapılamayacağını göstermiştir. Elektro çözündürme biriktirme prosesinden üretilen tozların tane boyutlarının ticari tozlardan farklılık göstermesi nedeniyle sinterlenme rejiminin kapsamlı bir şekilde çalışması ile bu sorunun aşılabileceği düşünülmektedir.

Proje kapsamında yapılan çalışmalarda soket çözünme veriminin (Anodik verim) artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Elmas soketin çözünme veriminin artması ile soket içerisinde bulunan elmasların kazanım veriminde doğru orantılı olarak artmaktadır. Başka bir deyişle soket içerisindeki elmas elektro çözündürme işleminden etkilenmediğinden, yani elmasın etrafındaki metal matris başarıyla elektro çözünme ile çözündürüldükten sonra etrafındaki metallerin çözündüğü elmaslar doğal olarak yer çekiminin etkisiyle hücrenin tabanına dökülerek geri kazanılmıştır. Bu durumu gösteren optik mikroskop fotoğrafı Şekil 3.24 ve 3.25'de sunulmuştur.



Kaynaklar

Aghazadeh, M., Zakeri ,A., Bafghi, M.Sh., 2011. "Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning" *Hydrometallurgy*, 111-112,103-108

Bakkar, A. Neubert, V., 2015. "A new method for practical electrodeposition of aluminium from ionic liquids" *Electrochemistry Communications*, 51, 113–116.

Bard A. J., Faulkner L. R. 2001. "Electrochemical Methods Fundamentals And Applications" JOHN WILEY & SONS, INC.

Bardak F., 2013. Dynamics of probes in ionic liquids from ultrafast to ultraslow, Doktora Tezi, Texas Tech University

Barmi, M. J., Nikoloski, A., N., 2012. "Electrodeposition of lead–cobalt composite coatings electrocatalytic for oxygen evolution and the properties of composite coated anodes for copper electrowinning", *Hydrometallurgy*, 59-66.

Bor, F. Y., 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ, Gümüşsuyu,

Celep, O., Aydin G., Karakurt I., 2013. "Diamond recovery from waste sawblades: A preliminary investigation" *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 227, 6, 917-921.

Chu, Q., Liang, J., Hao, J., 2014. "Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from choline chloride–urea ionic liquid", *Electrochimica Acta*, 115, 499-503.

Du, C., Zhao, B., Chen, X., Birbilis, N., & Haiyan Yang. 2016 "Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid", *Nature*, 29225.

Das, S.C., Subbaiah, T., 1984. " Electrowinning of cobalt", *Hydrometallurgy*, 12, 317-333.

Fedyushkina, Y.A., Pomosov, A.V., 1971. "Electrodeposition of Copper-Tin Alloy Powder From A Sulfamine Electrolyte, *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*, 1068-1302 (Print) 15739066 (Online), Volume 10, Number 6 / June, 434-436

Fornari, P., Abbruzzese, C., 1999 "Copper and Nickel Selective Recovery by Electrowinning from Electronic and Galvanic Industrial Solutions", *Hydrometallurgy*, 52, 209-222.

Frank, A.C., Sumodjo, P.T.A., 2014. "Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths", *Electrochimica Acta*, 132, 75-82.



- Ghosh, S., Roy, S., 2014. "Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl₂·2H₂O DES", *Surface and Coatings Technology*, 238, 15, 165–173.
- Griselda V. González Mercado, Carlos J. González, Marcos I. Oliva, Verónica B., 2015. "Morphology of Copper Deposits Obtained by Metallic Electrodeposition" *Procedia Materials Science* 8, 635 – 640.
- Guimarães, Y.F., Santos, I.D., Dutra A.J.B., 2014. "Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching - electrodeposition process", *Hydrometallurgy*, 149, 63-70.
- İşcanlı Y., 2010. "Nikel Bakır Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrotta Hidrojen Gazı Çıkışının Araştırılması" Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Maksimović, V., Pavlović, Lj., Pavlović, M., Tomić M. 2009. "Characterization Of Copper Powder Particles Obtained By Electrodeposition" *Journal of Applied Electrochemistry*.15 (1),19-27.
- Mood, A.R., Buchner., R., 2017. "Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide", *Journal of Molecular Liquids* 225, 689-695.
- Moradi, E. H., Jafarzadeh K., Borji, S., Abbaszadeh, H., 2015. "Pulse electrodeposition as a new approach in electrowinning of high purity cobalt from WC–Co scraps. Part I: The effect of frequency and duty cycle", *Minerals* 77,10-16
- Nasonova, M.N., Galinker, V.S., Gorbatyuk, V.A., Klimuk, L.L., 1976 "Production of Bronze Powders from Tripolyphosphate Electrolytes", *Powder Metallurgy and Metal Ceramic* , 15, Number 2, 83-85
- Nikolić, N. D., Pavlović, Lj. J., Pavlović, M. G., Popov, K. I., 2008. "Morphologies of electrochemically formed copper powders particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen" *Powder Technology*, 185, 195-201
- Nitkiewicz, Z., Swierzy M., 2006. "Tin influence on diamond–metal matrix hot pressed tools for stone cutting", *Journal of Materials Processing Technology*, 175, 306-315.
- Nusheh, M., Yoozbashizadeh, H., 2010. "Study on electrowinning of cobalt by cyclic voltammetry technique", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 7, 2, 45-48.
- Orhan, G., Gezgin, G. G., 2012 "Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities", *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (5) 651–665.
- Orhan, G., Hapçı, G., 2010 "Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell" *Powder Technology* 201, 57–63.
- Orhan, G., Kahruman, C., Kırtay S., Arabacı, A., 2008. "Bakır (Cu), Nikel (Ni) Metal Tozlarının ve Bakır – Çinko (Cu-Zn), Bakır – Kalay (Cu-Sn) Alaşım Tozlarının Elektrometalurjik Yöntemle Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu" Tübitak proje no : 105M137



Owais, A., 2009 "Effect of electrolyte characteristics on electrowinning of copper powder" *J Appl Electrochem* 39,1587–1595.

Pavlovi, M. G., Nikoli, 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" *J.Serb.Chem.Soc.* 68 (8–9)649–656 ,(2003).

Pavlović, M. G., Pavlović, Lj. J., Ivanović, E. R., Radmilović, V., Popov, K. I., 2001. "The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper powder" *J. Serb.Chem. Soc.* 66, 923

Plechkova N. V., Seddon K. R. 2008."Applications of ionic liquids in the chemical industry" *Chem. Soc. Rev.*, 37,123-50.

Popov K. I., Djokić S. S., Grgur B. N., 2002. *Fundamental Aspects of Electrometallurgy.* Newyork. Kluwer Academic/Plenum Publishers,.

Popov, K. I., Krstić, S. B., Pavlović, M. G., 2003. "The critical apparent density for the free flow of copper powder," *J. Serb. Chem. Soc.* 68, 511

Popov K.I., Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Maksimović V.M., Ivanović E.R., 2004. "The effect of reversing current on the properties of copper and electrolytic copper powder II. The apparent density and flowability of powders," *Materials Science Forum*, 453-454, 399-404.

Pozzo, R.L., Malicsi, A.S., Iwasaki, I., 1991. "Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution-delamination method' *Resources, Conservation and Recycling*, 5, 1, 21–34.

Robbiolaa, L., Tran T.T.M., Dubot P., Majerus O., Rahmouni K.,2008."Characterisation of anodic layers on Cu–10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution" *Corrosion Science*, 9, 2205-2215.

Feng, R., Xu, S., Liu, J., Wang C., 2014. "The influence of Cl on the electrochemical dissolution of cobalt white alloy containing high silicon in a sulfuric acid solution," *Hydrometallurgy*, 142,12-32

Siğircık, G.,2011. "İyonik sıvıda poliselenofen, politiyofen sentezi ve karakterizasyonu" Yüksek lisans tezi, Çukurova üniversitesi

Skury, A.L.D. Bobrovnichii ,G.S., Monteiro S.N., Gomes C.C., 2004 "Recovery of synthetic diamonds from scrapped sawblades" *Separation and Purification Technology* 35 185–190.

Tian, G., Li, J., Hua, Y., 2010. "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 3, 513-520.

Tonshoff, H.K., Hillmann-Apmann, Asche, H. J., 2002. "Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications" *Diamond and Related Materials*, 11, 736-741.



Topaloğlu, F., 2013. "Kobalt esaslı alaşımların bağlayıcı matris olarak kullanıldığı doğal taş kesiminde kullanılan elmas kesici uçların karakterizasyonu" İTÜ. Yüksek lisans tezi.

Üneri S. 1988 "Elektrokimya" Ankara Üniversitesi Fen Fakóltesi yayınları Cilt 1, No : 138.

Walden P., 1914 "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts" Bull. Acad. Imper. Sci.,8, 405-422.

Wang L. , Zhang G., Ma F., 2012. "A study on comprehensive recycling of waste diamond tools" Rare Metals,31, 1, 88-91

Yang P., An, M., Su C., Wang, F., 2008. "Fabrication of cobalt nanowires from mixture of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and ethylene glycol using porous anodic alumina template" Electrochimica Acta 54 763–767.

Yang, J-G., Wu Y-T, J. Li, 2012. "Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards" Hydrometallurgy 121–124 1–6.

Zhang, Q., Wang R., Chen, K., Hua Y., 2014. "Electrolysis of solid copper oxide to copper in Choline chloride-EG Eutectic melt" Electrochimica Acta 121, 78– 82.

<http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/10.pdf>, Altınok, S.,

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MEHMET KUL
Proje No:	116M406
Proje Başlığı:	Elektro Çözündürme-Biriktirme İle Elmas Testere Hurda Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Ve Toz Metal Üretimi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	MEHMET ŞİMŞİR, LEVENT CENK KUMRUOĞLU, İSHAK KARAKAYA
Danışmanlar:	HACI ALİ ERTAŞ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	CUMHURİYET Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2017 - 15/04/2019
Onaylanan Bütçe:	495000.0
Harcanan Bütçe:	463716.89
Öz:	<p>Elmas testere, soket adı verilen kesici uçların dairesel bir çelik gövdeye kaynatılması ile elde edilir. Soketler bir takım metal tozlarının ve sanayi elmaslarının karışımı olup, yüksek ısı ve basınca tabi tutularak (sinterlenerek) elde edilir. Elmas testere kullanım sırasında soketler aşmakta ve kırılmaktadır, işlevini yitiren soketler (üretim sırasında hasarlı çıkanlar, çalışma boyundan daha kısa duruma gelen soketler) herhangi bir işlemle yeniden kullanılabilir duruma dönüştürülmektedir. Proje kapsamında elektro çözündürme-biriktirme prosesi kullanılarak elmas soketlerin geri kazanımına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda anot olarak bağlanan elmas soketler çözündürülürken, katotta ise toz biriktirmek amaçlanmıştır. Soket içerisinde bulunan elmas partikülleri ise hücre içerisinde toplanmaktadır. Proje kapsamında bakır, kobalt ve bronz esaslı olmak üzere üç farklı soket kompozisyonu ile çalışılmıştır. Soketlerin geri dönüşümü için iyonik ve sulu elektrolitler ile çalışmalar yapılmıştır. Sulu elektrolit olarak sülfatlı ve klorürlü elektrolitler denenmiştir. İyonik çözelti olarak choline chloride + ethylene glycol, choline chloride + ure ve choline chloride + malonik asit olmak üzere üç farklı iyonik sıvı ile denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde ethaline (choline chloride + ethylene glycol) elektroliti ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ethaline iyonik sıvısının viskozitesini düşürmek için saf su eklenerek yapılan çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalarda saf ethaline elektrolitinden daha iyi anodik ve katodik verim değerlerine ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda anodik ve katodik verimi, üretilen tozların tane boyutunu etkileyen akım yoğunluğu, elektrolit metal ve asit konsantrasyonu gibi birçok faktör incelenmiştir. Ön deneylerden elde edilen veriler kullanılarak anodik ve katodik verimi arttırmaya yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Proje kapsamında endüstride kullanılabilecek bir prototip tasarlanmış ve imal edilmiştir. Optimizasyon verileri kullanılarak prototipte çalışmalar yapılmıştır. Bu prototipte hurda elmas soketler çözündürülerek başarılı bir şekilde bakır, kobalt ve bronz tozları üretilmiş ve elmas geri kazanılmıştır. Prototipte üretilen bakır ve bronz tozlarının oksitlendiği XRD analizi ile belirlenmiştir. Bu tozlar argon-H2 gazı karışımı atmosferinde indirgenerek metalik toz üretilmiştir. Üretilen tozlardan ticari bir soket üretilmiştir. Üretilen soketin sertlik ve yoğunluk değerlerinin ticari tozlarla üretilen soketlere benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Elektro çözündürme-biriktirme, hurda soket, elmas geri kazanımı, toz metal üretimi.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır