



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

**ELMAS TESTERE HURDA  
SOKETLERİNDEN ELMAS GERİ  
KAZANIMI VE TOZ BAKIR ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Selim KORKMAZ**

**(20169210015)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet KUL**

**SIVAS**

**KASIM 2019**

**Selim KORKMAZ**'ın hazırladığı ve “**ELMAS TESTERE HURDA SOKETLERİNDEN ELMAS GERİ KAZANIMI VE TOZ BAKIR ÜRETİMİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**      **Prof. Dr. Mehmet KUL**  
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



**Jüri Üyesi**            **Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR**  
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



**Jüri Üyesi**            **Doç. Dr. Ramazan KATIRCI**  
İstanbul Aydın Üniversitesi



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

**Prof. Dr. Özlem Pelin CAN**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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



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



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Selim KORKMAZ, 2019

*Koca bir ınar gibi kendime gölgesinde hep yer bulduğum ve orada kendimi güvende hissettiğim;*

**BABAM'a**

## ETİK

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

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

22/11/2019

Selim KORKMAZ

## **KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve yol gösteren danışmanım Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Mehmet KUL'a,

Her konuda desteklerini hep üzerimde hissettiğim Sayın Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR'e

Çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, samimiyeti ile aile ortamında gibi hissetmemi sağlayan Sayın Ar. Gör. Dr. Kürşad Oğuz OSKAY'a ve Ar. Gör. Dr. Kerim Emre ÖKSÜZ'e,

Bölümümüz çalışanlarına ve birlikte çalıştığımız Metalurji ve Malzeme Mühendisi arkadaşlarım Onur KARASUNGUR, Yusuf Alper AKINALP ve Nida KURT'a,

Yaşamımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda hissettiğim ve öyle de olduğunu bildiğim, Babam Latif KORKMAZ'a, Annem Hacer KORKMAZ'a ve Ablalarım Seher BİÇER, Mehtap DENERER ve Tuba ÇAKI'ya ve değerli eşlerine ve de son olarak her zaman destekçim olduğunu bildiğim, her zaman yanımda olan sevgilim Eşim Fatime KORKMAZ'a sonsuz teşekkürler.

## ÖZET

# ELMAS TESTERE HURDA SOKETLERİNDEN ELMAS GERİ KAZANIMI VE TOZ BAKIR ÜRETİMİ

**Selim KORKMAZ**

**Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mehmet KUL**

**2019, 83 + xvi sayfa**

Doğal taşların işlenmesinde elmas testereleler kullanılmaktadır. Bu testereleler çelik disk üzerine kaynatılmış soketlerden oluşmaktadır. Bu soketlerin matris yapısına göre farklı kesme ömürleri vardır ve boyut olarak yaklaşık %80'i kullanıldıktan sonra hurda statüsünde ayrılmaktadır. Hurda soketler içerisinde sentetik elmaslar ve bazı değerli metaller bulunmaktadır. Bu hurdalardan sentetik elmas ve değerli metal geri kazanılması yapılan bu çalışmada incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmada elektro çözündürme-biriktirme prosesi kullanılmıştır. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak elektrolitte iyonik sıvı kullanılmıştır.

Yapılan ön çalışmalarla öncelik olarak kullanılacak elektrolite karar verilmiştir. Sonrasında elektrolitin metal derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve elektrolit karıştırma hızı irdelenmiştir. Ön deneyler sonrasında optimize edilecek aralıklar belirlenmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen metal tozlarının kimyasal kompozisyonları XRF ile tane boyutları ise Master Sizer ile belirlenmiş ve SEM analizleri ile mikro yapı fotoğrafları çekilmiştir. Optimizasyon deneyleri sonrasında optimum koşullar belirlenmiştir.

Yapılan optimizasyon çalışmalarının sonucunda sokette çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan parametreler elde edilmiştir. Optimum parametreler; akım yoğunluğu 20 A/dm<sup>2</sup>, elektrolit Cu<sup>+2</sup> derişimi 38 g/L, karıştırma hızı 250 rpm, elektrolit sıcaklığı 54,67 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde 1 saatlik deney sonucunda sokette çözünme 0,901 gr, anodik verim %105,80 olmaktadır. İstenirlik ise %81 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İyonik Sıvı; Elektro çözündürme-biriktirme; Elmas Testere; Hurda soket; Geri Kazanım.



## **ABSTRACT**

### **DIAMOND RECOVERY AND POWDER COPPER PRODUCTION FROM DIAMOND SAW SCRAP SOCKETS**

**Selim KORKMAZ**

**Master of Science Thesis, Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Supervisor: Associate Professor Mehmet KUL**

**2019, 83 + xvi pages**

Diamond saws are used in the processing of natural stones. These saws consist of sockets welded on a steel disc. These sockets have different cutting lives depending on the matrix structure and approximately 80% in size are separated in scrap status after being used. Scrap sockets include synthetic diamonds and some precious metals. The recovery of synthetic diamonds and precious metals from these scraps was investigated in this study.

Electro dissolution-deposition process was used in this study. Unlike other studies in the literature, ionic fluid was used in electrolyte.

With the preliminary studies, the electrolyte to be used as a priority was decided. Then, metal concentration, current density, electrolyte temperature and electrolyte mixing speed of the electrolyte were examined. After the preliminary experiments, the intervals to be optimized were determined and optimization studies were performed. Chemical compositions of the metal powders obtained by these studies were determined by XRF, grain sizes were determined by Master Sizer and microstructure photographs were taken by SEM analysis. Optimum conditions were determined after optimization experiments.

As a result of the optimization studies, the parameters that maximize dissolution and anodic efficiency in the socket were obtained. Optimum parameters; current density 20 A / dm<sup>2</sup>, electrolyte Cu<sup>+2</sup> concentration 38 g / L, mixing speed 250 rpm, electrolyte temperature was determined to be 54.67 °C. At these values, the dissolution in the socket is 0,901 g and the anodic efficiency is 105,80%. Desirability was obtained as 81%.

**Keywords:** Ionic Liquid; Electro-dissolution-deposition; Diamond Saw; Scrap socket; Regain.

## İÇİNDEKİLER

<b>KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>x</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR</b> .....	<b>3</b>
2.1 SENTETİK ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLAR.....	3
2.2. BAKIR .....	5
2.2.1. Bakır ve Genel Özellikleri.....	5
2.2.2. Bakırın Kullanım Alanları.....	6
2.2.3. Bakır Tozu Üretim Yöntemleri.....	6
2.2.3.1. Mekanik Üretim Yöntemi .....	6
2.2.3.2. Kimyasal Üretim Yöntemi .....	6
2.2.3.3. Atomizasyon Yöntemi .....	7
2.2.3.4. Buharlaştırma Yöntemi.....	8
2.2.3.5. Elektro Kimyasal Üretim Yöntemi.....	8
2.2.3.5.1. Madde Transferi.....	9
2.2.3.5.2. Limit Akım Kavramı .....	10
2.3. YEŞİL KİMYA .....	10
2.3.1. İyonik Sıvı .....	11
2.3.2. Derin Ötektik Çözücüler .....	12
2.4. LİTERATÜR TARAMASI.....	13
2.4.1.İyonik Sıvılar veya Derin Ötektik Solventler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar .....	13
2.4.2. Elektroliz yöntemi ile toz metal üretimi üzerine yapılan çalışmalar .....	14
2.5. MATERYAL VE METOD .....	16
2.5.1. Çalışmalarda Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanışı.....	18
2.5.2. Kullanılan Cihazlar .....	19
<b>3. DENEYSEL YÖNTEM</b> .....	<b>23</b>

3.1. Deneş Soketlerinin Belirlenmesi.....	23
3.2 Deneşel Prosedür .....	25
3.2.1. Elektro çözüdüürme-biriktirme deneme çalışmaları.....	25
3.2.2. Elektrokimyasal polarizasyon deneşleri .....	26
3.2.3. Ön çalışmalar .....	27
3.2.4. Optimizasyon Çalışmaları .....	27
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>28</b>
4.1. Polarizasyon Çalışmaları.....	28
4.1.1 Anodik Polarizasyon Çalışmaları .....	28
4.1.2 Katodik Polarizasyon Çalışmaları.....	34
4.1.3 Hücre Polarizasyon Çalışmaları.....	35
4.2. Ön Çalışmalar .....	36
4.2.1 Elektrolit Cu <sup>+2</sup> Derişiminin Elektro Çözüdüürme-Biriktirme Prosesine Etkisi .....	37
4.2.2 Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözüdüürme-Biriktirme Prosesine Etkisi.....	42
4.2.3 Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözüdüürme-Biriktirme Prosesine Etkisi ...	46
4.2.4 Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözüdüürme-Biriktirme Prosesine Etkisi.....	51
4.3. OPTİMİZASYON ÇALIşMALARI .....	54
4.3.1. İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bakır Esaslı Soketlerin Elektro Çözüdüürme-Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu .....	55
4.3.2. Optimizasyonu Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin Analizi ..	60
4.3.3. Soket Çözünme Miktarını etkileyen Faktörlerin İncelenmesi .....	66
4.3.4. Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi.....	70
4.3.5. Soket Çözünme Miktarı ve Anodik Verimin Optimizasyonu .....	73
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>75</b>
5.1. ÖNERİLER .....	78
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİş.....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1</b> Farklı boyutlarda elmas takviyeli kesici soket bağlantısı yapılmış elmas testereler [7].	1
<b>Şekil 2</b> a) Soketleri takılmış testere, b) Elmas soketleri sökülmüş testere (çelik gövde), c) Elmas esaslı soketler, d) Elmas esaslı soketin yakın görünüşü [5]	3
<b>Şekil 3</b> Elektroliz Hücresi basit gösterimi [21]	9
<b>Şekil 4</b> Bakır esaslı soket	16
<b>Şekil 5</b> Epoksiye alınmış kesici soket ve 316L paslanmaz çelik katot	17
<b>Şekil 6</b> İyonik sıvı deneylerinde kullanılan anot, katot ve hücrenin fotoğrafları	17
<b>Şekil 7</b> Ag/AgCl referans elektrot [38]	18
<b>Şekil 8</b> Ethaline elektrolitin hazırlanışı	18
<b>Şekil 9</b> Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı	19
<b>Şekil 10</b> Potansiyostat Cihazı	19
<b>Şekil 11</b> Programlanabilir güç kaynağı	20
<b>Şekil 12</b> XRF Cihazı	20
<b>Şekil 13</b> Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı	21
<b>Şekil 14</b> Mira 3XMU-Tescan Taramalı Elektron Mikroskobu	21
<b>Şekil 15</b> Nikon Eclipse L150 optik mikroskop	22
<b>Şekil 16</b> Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları	24
<b>Şekil 17</b> Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları	24
<b>Şekil 18</b> İyonik sıvı kalıntıları (mavi ve yeşil renkli partiküller iyonik sıvı atıkları)	26
<b>Şekil 19</b> Ethaline 25 °C ve 70 °C’de anodik polarizasyon eğrileri (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S)	29
<b>Şekil 20</b> Bakır soketin 70 °C’de ethaline ile yapılan deneyde köpürmenin gösterimi	30
<b>Şekil 21</b> Ethaline ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a)Saf Ethaline, (b)Ethaline elektrolitine bakır klorür eklenmesi, (c) Deney sonrası filtreleme işlemi, (d) Katotta toplanan tozun filtre kağıdında görünümü	31
<b>Şekil 22</b> ChCl-urea ile 70C’de 40g/L ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a. ChCl-üre 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)	32
<b>Şekil 23</b> Saf ethaline ve sulu ethaline elektrolitlerinin anodik polarizasyon eğrileri	34
<b>Şekil 24</b> Ethaline elektrolitine su eklenmesi ile katodik polarizasyon eğrisinin değişimi (Scan rate: 50mV/s, Cu <sup>+2</sup> derişimi: 40g/L, Oda Sıcaklığı)	34

<b>Şekil 25</b> Deneme deneylerinden elde edilen bakır tozlarının optik mikroskop fotoğrafları .....	35
<b>Şekil 26</b> Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu: 40g/L, Scan Rate 50mV/S) .....	36
<b>Şekil 27</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit $Cu^{+2}$ derişiminin elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	40
<b>Şekil 28</b> Tablo 5'deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları .....	42
<b>Şekil 29</b> Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	46
<b>Şekil 30</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	50
<b>Şekil 31</b> 25 °C (a), 40 °C(b) ve 70 °C (c)'de elde edilen tozların SEM fotoğrafları .....	51
<b>Şekil 32</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	54
<b>Şekil 33</b> Optimizasyon denelerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları .....	60
<b>Şekil 34</b> Soket çözüdürme miktarını simüle eden grafikler .....	69
<b>Şekil 35</b> Anodik verimi simüle eden grafikler .....	73

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1</b> Organik solventler ve iyonik sıvıların karşılaştırılması [29].....	11
<b>Tablo 2</b> Bakır esaslı kesici soketlerin kimyasal analizi .....	23
<b>Tablo 3</b> Ethaline ve ChCl-Üre ile yapılan ön çalışmalar (Deney süresi 1 saat).....	30
<b>Tablo 4</b> Ethaline elektrolitine su eklenerek yapılan çalışmalar. (0,54 A (15A/dm <sup>2</sup> ), 40g/L Cu <sup>+2</sup> , 25 °C).....	33
<b>Tablo 5</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit Cu <sup>+2</sup> derişiminin elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	38
<b>Tablo 6</b> Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	44
<b>Tablo 7</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.....	48
<b>Tablo 8</b> Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözüdürme ve toz metal üretim prosesine etkisi .....	52
<b>Tablo 9</b> Birim zamanda soket çözünme miktarını, toz metal boyutunu, anodik ve katodik verimi tanımlayan merkezi kompozit dizayn için seçilen faktörler ve seviyeleri.....	55
<b>Tablo 10</b> Optimizasyon için geliştirilen model deney tasarımı.....	56
<b>Tablo 11</b> Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	57
<b>Tablo 12</b> Bakır esaslı soketin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	62
<b>Tablo 13</b> Bakır esaslı soketin birim zamanda katot elektrot üzerinde biriken metal tozu miktarının optimizasyonunda kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	63
<b>Tablo 14</b> Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu.....	64
<b>Tablo 15</b> Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu .....	65
<b>Tablo 16</b> Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi .....	74

## SİMGELER DİZİNİ

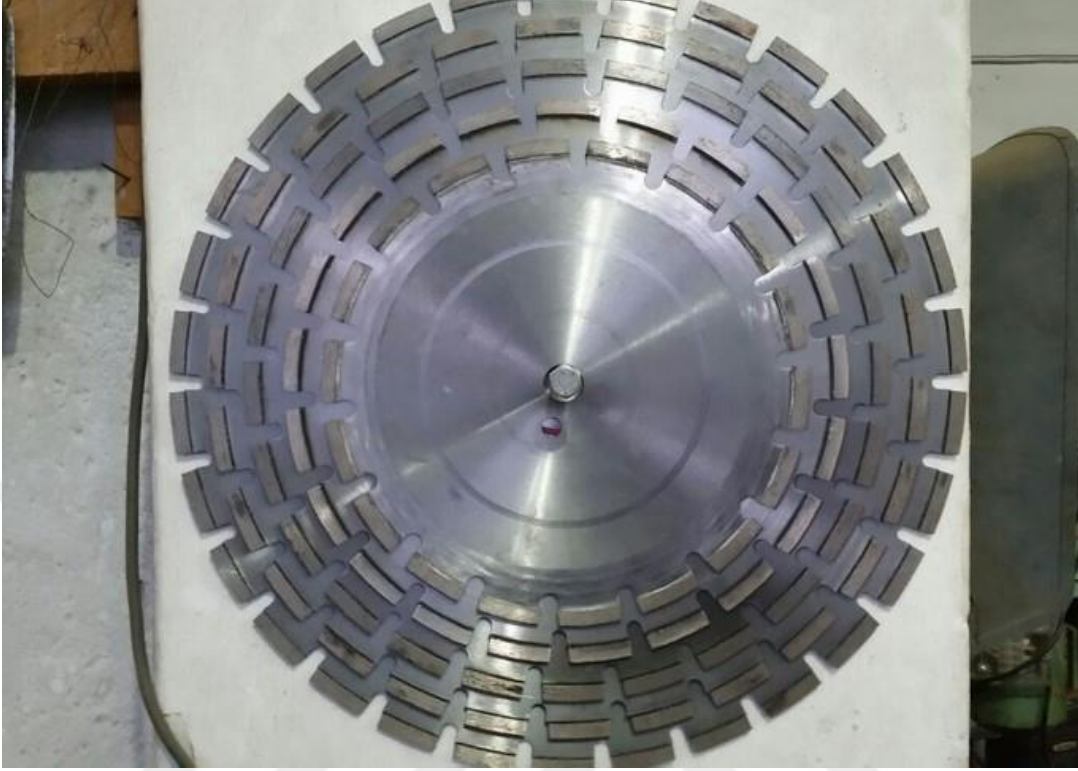
<b>A</b>	Amper
<b>Ag/AgCl</b>	Gümüş/Gümüş Klorür
<b>ANOVA</b>	Analysis of Variance
<b>cm</b>	Santimetre
<b>cm<sup>2</sup></b>	Santimetre kare
<b>cm<sup>3</sup></b>	Santimetre küp
<b>Co</b>	Kobalt
<b>Cu</b>	Bakır
<b>DES</b>	Deep Eutectic Solvent
<b>dk</b>	Dakika
<b>Fe</b>	Demir
<b>g</b>	Gram
<b>HBD</b>	Hidrojen Bağ Donörü
<b>IL</b>	İyonik Sıvı
<b>L</b>	Litre
<b>M</b>	Molar
<b>m</b>	Metre
<b>m<sup>3</sup></b>	Metre Küp
<b>mm</b>	Milimetre
<b>mL</b>	Mililitre
<b>Pb</b>	Kurşun
<b>S</b>	Kükürt
<b>SCF</b>	Süper Kritik Akışkanlar
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>Sn</b>	Kalay

<b>V</b>	Volt
<b>mV</b>	Mili Volt
<b>XRF</b>	X-Ray florescence
<b>Zn</b>	Çinko
<b>µm</b>	Mikrometre





## 1. GİRİŞ



**Şekil 1** Farklı boyutlarda elmas takviyeli kesici soket bağlantısı yapılmış elmas testereler [7].

Mevcut ortamda doğal taşları kesme işleminde farklı delici uçlar ve testereler kullanılmaktadır. Bunları içerisinde en çok kullanılan yöntem dairesel testerelerdir. Dairesel testereler çelik levha ve etrafına gümüş alaşımı ile sert lehimleme şeklinde birleştirilen elmas takviyeli kesici uçlardan (soketlerden) oluşmaktadır. Elmas takviyeli kesici uçlar kesilecek doğal taşın sertliğine göre değişmektedir. Farklı kompozisyonlarda üretilir.

Elmas takviyeli kesici uçlar (soket) ile kesme işleminde, kesme işlemini elmaslar yaparken elmasları bir arada tutmak için ise metal matris ise elmasları bir arada tutma görevini yapmaktadır.

Soketler testereler üzerine sert lehimleme yöntemi ile kaynatılmaktadır. Soketler kesme işlemi yapılacak doğal taşın özelliklerine göre farklı kesme ömürlerine sahiptir. Soketler boyut olarak %80-%90'ı kullanıldığında ya da kesim aşamasında ve testere çelik levhasına takılması aşamasında kırılarak hurdaya ayrılmaktadır. Kullanılan soketler

kesme işlemi için yeterli boyutları kaybettiğinde soket üreticisi firmaya testere tekrar gönderilerek sökülmetedir. Sökülen bu soketler hurda olarak değerlendirilmektedir.

Soket üreticisi bir firma ile görüşmeden elde edilen bilgilere göre; Türkiye'nin yıllık madenlerdeki blok üretimi yaklaşık 12 milyon tondur. Buda 4,5 milyon m<sup>3</sup>'e tekabül etmektedir. Yapılan üretimin yaklaşık 1,5 milyon m<sup>3</sup>'ü ihraç edilmektedir ve kalan 3 milyon m<sup>3</sup> ise ülke içinde değerlendirilmekte ya da kesilmiş ürün olarak ihraç edilmektedir. Türkiye'de 950 adet civarında bu blokların kesilmesi için kullanılan katrik makinası çalışmaktadır. Ortalama kesim ömürlerinden yola çıkılarak 3 milyon m<sup>3</sup>'ün 1,2 milyon m<sup>3</sup>'ü katrik makinaları ile kesilmekte, kalan 1,8 milyon m<sup>3</sup> ise dairesel kesiciler ile kesilmektedir. 1,8 milyon m<sup>3</sup>'ü dairesel testere ile kesilmesi için 30.000 adet civarı çeşitli boyutlarda testere kullanılmalıdır. Ortalama soket adetine bağlı olarak yaklaşık 2.250.000 adet soket gerekmektedir. [2].

Elmas testere soketleri ve katrik lamaları, matris yapıda kullanılan metal tozlarına göre genel olarak 3 guruba ayrılabilir. Bunlar:

Bakır matrisli soketler: %2-10 arasında Co, %0-4 arasında Fe, %0,5-2 arasında Sn, %7,5-18 arasında bronz (%85 Cu-%15 Sn veya %90 Cu-%10 Sn) ve geri kalanı Cu+elmas.

Bronz matrisli soketler: %1-8 arasında Co, %0-4 arasında Fe, %0,5-2 arasında Sn ve geri kalanı bronz (%85 Cu-%15 Sn veya %90 Cu-%10 Sn) + elmas.

Kobalt matrisli soketler: %10-30 arasında Fe, %8-11 arasında Cu, %0-5 arasında Ni, %0-3 arasında SiC veya WC ve geri kalanı Co + elmas.

Bu çalışmada Bakır matrisli soketler kullanılmıştır.

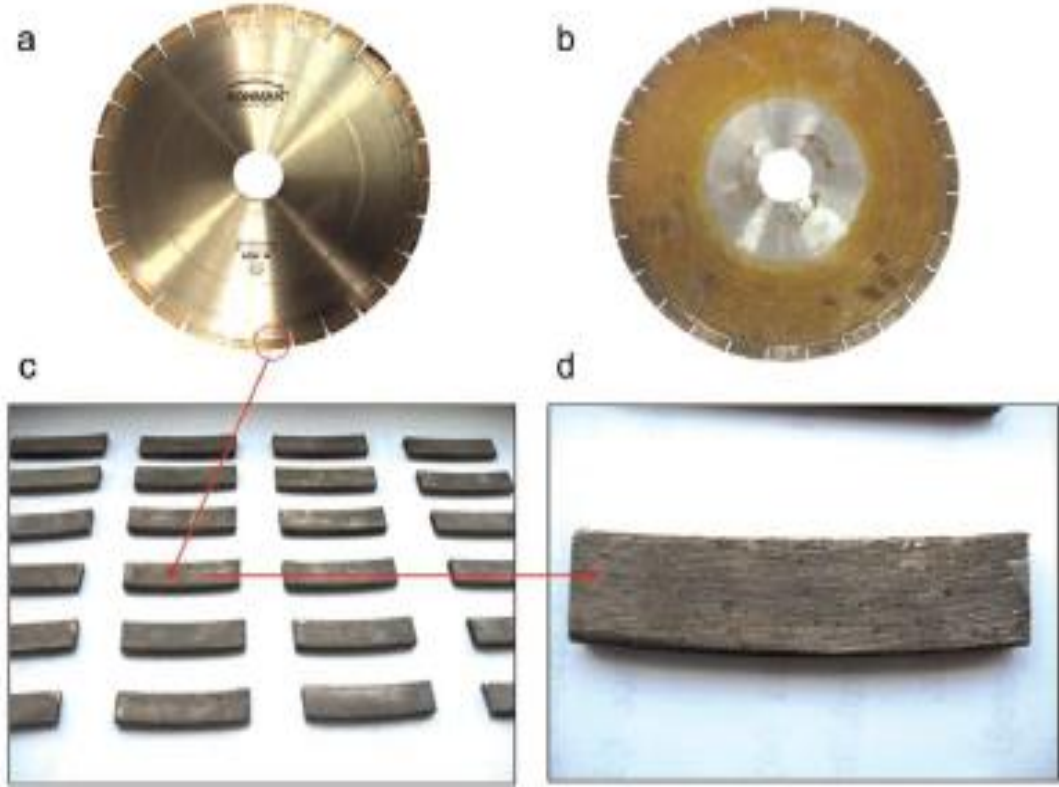
## 2. LİTERATÜR

### 2.1 SENTETİK ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLAR

Sentetik elmas takviyeli kesici uçlar doğal taş kesme işlemini yapmaktadır. Doğal taş işleme takımları milattan sonra 300'lü yıllarda kullanılmaya başlamasına rağmen elmas takviyeli kesici takımların 100 yıllık bir geçmişe sahiptir [3].

Elmas takviyeli kesici soketler genel olarak toz metalürjisi yöntemi ile üretilmektedir. Elmas taneleri ve metal tozları istenilen oranlarda karıştırılarak kesici soket üretiminde kullanılmaktadır. Sıcak pres en yaygın üretim yöntemi olmasına rağmen, basınçsız sinterleme yöntemi veya sıcak izostatik pres yöntemi ile ya da kişiye özel başka yöntemler kullanılarak üretilmektedir [4].

Kesici soketlerin kullanılacağı doğal taşın şekli, bileşimi ne kadar karmaşık ise maliyetleri o kadar yüksek olmaktadır [4]. Şekil 2'de çelik gövde, kesici soketler ve kullanıma hazır testere görülmektedir.



Şekil 2 a) Soketleri takılmış testere, b) Elmas soketleri sökülmüş testere (çelik gövde), c) Elmas esaslı soketler, d) Elmas esaslı soketin yakın görünüşü [5]

Toz metalürjisi yönteminin elmas soketlere uygulanması ile birlikte elmas tüketimi giderek artmıştır. 1980’de elmas aşındırıcı tüketimi 100 milyon karat iken 1990’da bu miktar 380 milyon karata ulaşmıştır. Elmas esaslı kesici soketlerin kullanımında son 100 yıllık periyotta en çok talep 1997 yılında 700 milyon karata ulaşmıştır [6]. Elmas testere soketler, taş ocaklarından çıkan doğal taşların (mermer, granit, andezit, bazalt ve benzeri) yanı sıra, beton/asfalt, ateş tuğlası, bims, fiber çement gibi pek çok malzemenin kesiminde kullanılmaktadır. Bunların yanında uzay, otomotiv, elektro-optik endüstrisine varana kadar pek çok alanda kullanılmaktadır.

Farklı şekillerde elmas soketler Şekil 1’de gösterilmiştir. Endüstride dikdörtgen kesitli soketler en çok kullanılan soketlerdir. Ancak kesme ortamına ve kesilen malzemenin tipine ve talaş durumuna göre farklı kanallı soketlerde kullanılmaktadır.

Elmas soketler 500 mm – 50 mm aralığındaki elmas tanelerinin farklı metal tozlarından oluşan matris ile karıştırılması sonucu elde edilmektedir. Matris soketin şeklini belirler. Elmas tanelerinin sokette tutunmasını sağlamaktadır. Elmaslar ise kesme işlemini gerçekleştirmektedir. Matrisi oluşturan metaller çoğunlukla Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Zn ve bunların alaşımlarıdır. Matris için seçilen metal tozları genellikle kesilecek doğal taşların özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Elmas takviyeli kesici uçların üretimi esnasında sinterleme koşullarına bağlı olarak bir reaksiyon oluşmakta ve soketin kesme ömrünü bu reaksiyon belirlemektedir. Bu, metal tozların bileşimi, tane boyutları, sinterleme sıcaklığı, süresi, ortam basıncı ve gaz ortamı ile ilişkilendirilmektedir. Metal tozlarının yüzeyinde oluşan oksitler elmaslı kesici uçların başarılı bir şekilde sinterlenmesine engel olan en önemli etken olarak görülmektedir. Toz yüzeyinde oluşan oksit filmleri sinterleme reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Elmas tanecikleri, soket matris içerisine değişik boyutlarda ve oranlarda eklenmektedir. Elmas taneciklerinin yapısının bozulması sinterleme sıcaklığının 1000°C üzerine çıkması durumunda gerçekleşebilmektedir. Elmaslar doğal ve sentetik olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Doğal elmaslar genellikle aşındırıcı olarak kullanılmakla birlikte, renk ve parlaklıklarından dolayı işlenmiş saf elmaslar pırlantalar olarak düşünülmekte ve çıkarılan elmasın sadece %5’ini kapsamaktadır [8].

Elmas takviyeli soketler matris yapısına göre farklı isimler ile anılmaktadır. Örneğin matris yapısında %85-90 arası bakır bulunan (%85-90 Cu, %2-10 Co, %0-4 Fe, %0,5-2 Sn ve geri kalanı elmas) soketler bakır matrisli kesici soketler olarak adlandırılmaktadır.

Yapısında %2-10 Co, %0-4 Fe, %0,5-2 Sn ve geri kalanı bronz (%85 Cu- %15 Sn veya %90 Cu- %10 Sn) ve geri kalanı elmastan oluşan socketler bronz socket olarak adlandırılmaktadır. Yapısında %10-30 Fe, %8-11 Cu, %0-5 Ni, %0-3 SiC veya WC ve geri kalanı Co ve elmastan oluşan socketler kobalt socket olarak adlandırılmaktadır.

## 2.2. BAKIR

### 2.2.1. Bakır ve Genel Özellikleri

Bakır, periyodik cetvelde ‘‘Cu’’ sembolü ile ifade edilen, atom numarası 29, atom ağırlığı 63.54, yoğunluğu 8,93 g/cm<sup>3</sup> olan 11. grup 4. periyotta yer alan geçiş metalidir [9]. Bakır tabiatta az oranda nabit, ağırlıklı olarak sülfürlü, oksitli ve kompleks halde yer almaktadır [10]. Bu elementin eksi değeri bulunmamaktadır. Bakır, Kırmızı ve kahverengi görünümlü bir metaldir. Bakır 1083 °C de ergimeye başlar. 2300 °C’de kaynama sıcaklığına ulaşmaktadır. Mukavemeti düşük, döküm ve kaynak kabiliyeti iyi değildir. Ancak Kübik yüzey merkezli kristal yapısı nedeniyle soğuk olarak şekillendirilebilir. Yani dövülüp işlenebilen bir metaldir. Açık ortamda uzun süre kalması sonucunda, bulunduğu ortamın hava şartlarına göre yüzeysel oksitlenme ve paslanmaya uğrayabilir. Yüzeysel oksitlenme sinterleme kabiliyetini düşürmektedir.

Doğada içerisinde farklı konsantrasyonlarda bakır içeren yüzlerce mineral bulunmaktadır. Bir mineral, içerisinde %6’dan fazla bakır bulundurur ise zengin sayılmaktadır. Başlıca üretim yapılan mineraller; kuprit (Cu<sub>2</sub>O), kalkosit (Cu<sub>2</sub>S), kovellit (CuS), kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), tetrahedrit ((Cu,Fe)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), tenorit (CuO), malahit (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>), azurit (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) ve tennantit ((Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>)’dir.

Dünya’nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunabilmesi nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, gümüşten sonra en iyi elektrik iletkenliğine ve gümüş ile altın arasında çok yüksek ısı iletkenliğine sahip olması sebebiyle endüstriyel olarak oldukça önemlidir. Ayrıca pirinç, bronz gibi alaşımlar yapılması bakımından da bakırın önemi yüksektir.

### **2.2.2. Bakırın Kullanım Alanları**

Bakır, kullanılacak alana göre döküm yöntemi ile, dövme ile veya toz metalürjisi yöntemi ile tel, levha, çubuk, plaka, silindir gibi şekillerde üretilmektedir.

Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bakır, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Sektörlere göre bakırın tüketimi ağırlıklı olarak, elektrik ve elektronik sanayi, inşaat sanayi, ulaşım sanayi, endüstriyel donanım, askeri ve diğer sanayi kolları, kimya, kuyumculuk, boya sanayi ve turistik eşya sektörü olarak sıralanabilir.

### **2.2.3. Bakır Tozu Üretim Yöntemleri**

#### **2.2.3.1. Mekanik Üretim Yöntemi**

Darbe, aşındırma ile öğütme ve alaşımlama, talaşlı imalat (kesme) ve basma olmak üzere 4 farklı çeşit mekanik üretim yöntemi bulunmaktadır.

Mekanik yöntemlerle üretilen tozların şekilleri düzensiz ve tane boyutları farklıdır. Öğütme sistemi verimi düşüktür (%1-3). Gevrek malzemeler daha kolay öğütüldüğü için malzemeler gevrekleştirilip öğütmek gerekmektedir [11].

Mekanik alaşımlama yöntemi ile kuru ve katı halde bulunan tozların birbirlerine kademeli kaynatılmasını ve bu kaynakların kırılması ile daha ince ve homojen mikro yapıya sahip kompozit malzemeler üretiminde kullanılmaktadır [12]. Bu teknik, enerji sarfiyatı yüksek olmakla birlikte, özel kompozit ürün elde edilebilmektedir.

Kirlilik diğer toz üretim yöntemlerinde olduğu gibi mekanik alaşımlamada da en önemli problemdir.

#### **2.2.3.2. Kimyasal Üretim Yöntemi**

Kimyasal üretim yönteminde metal oksitleri, karbonatlar, nitratlar veya halojenli bileşiklerin bir gaz veya katı (karbon veya yüksek reaktif metaller yardımıyla indirgenmesi ile toz metal üretilmesine dayanır [13]. Bu yöntemle toz üretiminde tozun tane boyutu ve şekli tepkime değişkenleri ile ayarlanmaktadır. Kimyasal sentezlemede tozların katı, sıvı veya buhar fazı reaksiyonlarıyla üretilmesine bağlı farklı yöntemler vardır [11].

*Katının Gazla Bozunması;* Metal tozu üretiminin klasik bir yöntemi oksit indirgemesidir. Metal oksitler indirgeyici ajanlar ile karıştırılarak ısıtılır. Açığa çıkan CO gazlarının

oluştığı reaksiyon ile metal oksitler indirgenmiş olur [14]. *Isıl Bozunma*; Metal tozları buhar bozunması ve yoğunlaştırma birlikte kullanılarak üretilmektedir [14]. *Sıvıdan Çökeltme*; Nitrat, sülfat veya klorür gibi çözünmüş bileşiklerin kimyasal işlem sonrası oluşan çökeltilerinin öğütülmesi sonrası toz haline getirilmesi işlemidir. En yaygın örnekleri bakır, nikel ve kobalt tozlarıdır. Çökeltilmiş tozların boyutları 1 µm civarındadır. Tozların şekilleri düzensiz, kübik veya bazen süngerimsi olduğundan, akma özellikleri zayıf ve paketleme yoğunlukları düşüktür [11]. *Gazdan çökeltme*; Gaz ortamında oluşan tepkimeler tane boyutları küçük tozların yüksek saflıkta üretilmesinde kullanılmaktadır. Molibden, Wolfram, Titanyum, Gümüşi Bakır gibi metallerin klorür, florür veya oksitleri gaz ortamında çökeltme için uygundur [11].

### **2.2.3.3. Atomizasyon Yöntemi**

Atomizasyon yönteminde sıvı haldeki metallerin yüksek basınçlı gaz veya su ile parçalayarak çok sayıda damlacıklar haline getirilmesi işlemidir [15]. Temel prensip vakum ortamındaki indüksiyon ocağında ergitilen metalin bir potanın dibindeki delikten yavaşça akıtılırken üzerine basınçlı su veya gaz püskürtülerek eriyik metali farklı boyutlarda damlacıklar haline getirerek soğutmasıdır. Damlacık halindeki metaller biriktirme tanklarında soğuduktan sonra genelde oksijen giderme işlemine tabi tutulmaktadır. Atomizasyon işleminde çoğunlukla argon ve azot gazı ya da su jeti kullanılmaktadır. Metal tozlarının üretiminde en yaygın kullanılan üretim yöntemi atomizasyon yöntemidir. Bakır, paslanmaz çelik, pirinç, demir, alüminyum, kalay, kurşun gibi metaller ve alaşımlarının üretiminde çok iyi sonuçlar vermektedir [16].

Atomizasyon yöntemlerinden su atomizasyonu eriyik metalin su jeti ile parçalanması, gaz atomizasyonu ise gaz jeti (basınçlı gaz) ile parçalanması olarak tanımlanmaktadır [17]. Su atomizasyonunda eriyik metal potadan geçtiğinde çevreye yerleştirilen birden çok memeden gelen basınçlı suyla temas ettikten sonra biriktirme tankının dibine soğuyarak çökelmektedir. Aynı şekilde gaz atomizasyonunda ise potadan geçen eriyik metal basınçlı gaz ile damlacık hale gelen metaller biriktirme tankına düşmektedir. Suyun soğutucu özelliği iyi olduğundan dolayı biriktirme tankı yaklaşık 1 metre, gazın soğutucu özelliği iyi olmadığı için ise biriktirme tankı yaklaşık 6 metre uzunluktadır [17].

#### **2.2.3.4. Buharlaştırma Yöntemi**

Nano ölçekli toz üretiminde yaygın kullanılan bu yöntemle 10 nanometre (nm) boyutunda tozlar üretilmektedir. Buharlaştırma tekniklerinde, buhar fazından hızlı soğutarak homojen çekirdeklenme ile toz metal üretilmektedir. Atmosfer basıncının %10'u kadar düşük basınç ortamında argon atmosferinde malzeme buharlaştırılmaktadır. Buhar fazındaki malzeme hızlı soğutmaya tabi tutularak metal tozları buhardan doğrudan çekirdeklenmektedir [11].

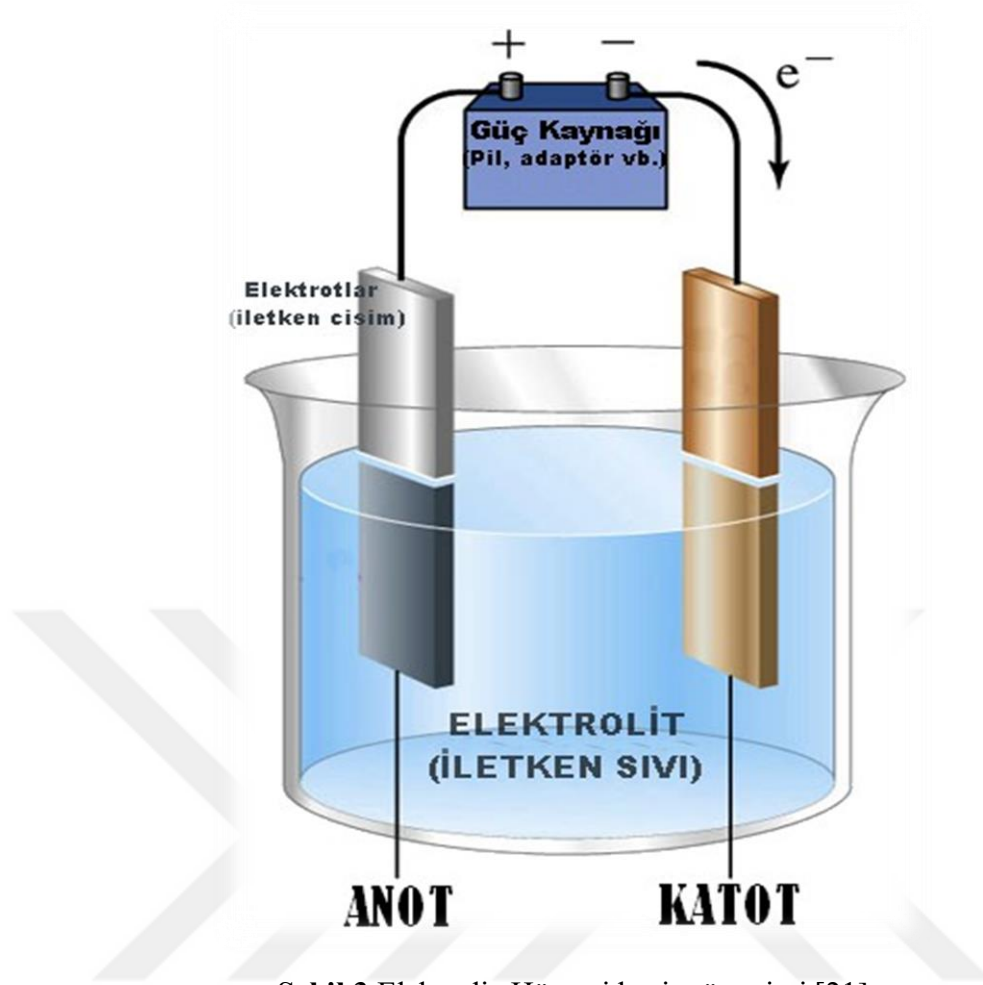
#### **2.2.3.5. Elektro Kimyasal Üretim Yöntemi**

Bu yöntemlerde metal tozu üretimi sulu çözeltilerden veya sıvı tuz banyosundan metallerin elektroliz yöntemi ile ayrıştırılmasıyla yapılmaktadır. Sulu solüsyonlarının elektrolizi özellikle

Cu, Fe, Ni, Co, Zn, S ve Pb tozlarının üretilmesi için uygundur [18].

Elektrokimyasal yöntemle üretilen metal tozları, diğer toz metalürjisi yöntemleri ile üretilen tozlara göre daha yüksek saflıklara ve mükemmel özelliklere sahip olmaktadır [19]. Elektroliz metal tozlarının üretilmesinde sadece en ekonomik yöntem değildir. Aynı zamanda en yüksek kalitede tozlar elektrokimyasal yöntem ile elde edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen tozlar, boyutları ve morfolojileri pratik uygulamalar için daha uygundur. Elektrokimyasal yöntemler ile toz elde edilmesi proseslerinde koşullar dışarıdan ayarlanabilir olmasıdır [20].





Şekil 3 Elektroliz Hücresi basit gösterimi [21]

Elektrokimyasal yöntemlerle toz metal üretiminin temelinde anot olarak kullanılan metalin elektrolit yardımıyla katot üzerinde birikmesidir. Bu yöntemin temelinde madde transferi ve limit akım kavramı yer almaktadır.

#### 2.2.3.5.1. Madde Transferi

Elektrokimyasal yöntemler ile toz metal üretiminde, toz üretim hızını etkileyen en önemli faktör elektrolit iyon miktarı ve dolayısıyla iyon hareketliliğidir. Anot olarak kullanılan elektrotun elektrokimyasal reaksiyon sonucu çözünen parçacıklarının iyonlara iletilmesi, sonrasında katotta birikmesi gereklidir. İyon transferi olarak adlandırılan bu taşınım olayının oluşması;

1. İyon göçü, migrasyon
2. İyon yayılımı, difüzyon
3. Elektrotlar ve elektrolit arasında oluşan bağıl hareket, konveksiyon olmak üzere üç şekilde olması mümkündür [23-24].

### 2.2.3.5.2. Limit Akım Kavramı

Elektroliz akımı, birim zamanda deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı (N) ile belirlenir:

$i = zfN$  (z: valans sayısı, F: Faraday sabiti). Başka bir deyişle N, birim zamanda katot üzerinde toplanan metalin mol sayısıdır. Faz sınırında akış hızı sıfıra düştüğü için katodun yakın bölgesinde iyon taşınımı konveksiyon yolu ile gerçekleşmemektedir. Katodun yakın bölgesinde N sayısı 1. Fick kanunu göz önüne alınarak difüzyon yoluyla katyon transferinin itici gücü ile doğru orantılıdır. ( $N = dc/dx$ ) [22-23]

Difüzyon tabakasının kalınlığı N ile ters orantılıdır. Difüzyon tabakası kalınlığı difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı bir durumdur. Ancak difüzyon tabakası kalınlığını en çok elektrolit karıştırma türü ve şiddeti etkilemektedir. Elektrolit ve elektrot teması ne kadar şiddetli olursa difüzyon tabakasının kalınlığı o kadar azalmaktadır [22-23].

Limit akım yoğunluğuna ulaşıldıktan sonra elektroliz sistemine uygulanan akım artırılması elektroliz hızını artırmamaktadır.

Bu bilgiler ışığında 1. Fick kanunu şöyle yazılabilir:

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad [1]$$

( $i_L$ : Limit akım yoğunluğu, z: Valans sayısı, F: Faraday sabiti, D: Difüzyon katsayısı,  $c_0$ : Konsantrasyon değeri,  $\delta_N$ : Difüzyon tabakası kalınlığı)

Elektrokimyasal yöntem ile toz metal üretiminde limit akım yoğunluğu ve madde transferi anlatılan bu bilgiler ışığında ayarlanarak çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada elektroliz yöntemi ile sentetik elmas takviyeli bakır soketten, metalik bakır tozu ve sentetik elmas kazanımı yapılması amaçlanmıştır.

## 2.3. YEŞİL KİMYA

Yeşil kimya, kimyasalların veya kimyasalların kullanıldığı proseslerin, insan ve diğer canlıların sağlığına zararlı maddelerin ve çevreye zarar verecek maddelerin kullanımını, üretimini azaltmak üzere tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanmasıdır [25].

Toksik ve zararlı kimyasalların oluşturduğu çözücülerin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımı, insanlar ve çevreye zarar verecek sonuçlar doğurmaktadır. Organik

çözücülerin uçucu olması da çevre kirliliğine neden olmakla birlikte solunması da sağlık açısından zararlıdır. Bu sebeplerden dolayı yeşil kimya düşüncesi ortaya çıkmış ve son yılların gözde çözücüleri olmuştur [26].

Yeşil çözücüler ile ilgili kesin kurallar bulunmamaktadır. Çözücünün yeşil olması tepkimeye bağlı olarak değişmektedir. Çözücü sınıfının yeşil olarak adlandırılması için 12 kritere sahip olması gerekmektedir. Bunlar ulaşılabilirlik, fiyat, geri dönüştürülebilirlik, yüksek saflık, kolay sentez, düşük toksiklik, biyobozunurluk, yüksek performans, kararlılık, düşük yanıcılık, kolay depolanma ve yenilenebilirlik olarak sıralanmaktadır ancak bu özelliklerin hepsini aynı anda sağlayan bir çözücü bulunmamaktadır [27].

Yeşil çözücüler süper kritik akışkanlar (SCF), iyonik sıvılar (IL) ve derin ötektik çözücüler (DES) olmak üzere 3 farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Son yıllarda büyük ilgi gören çözücüler iyonik sıvılar ve derin ötektik çözücülerdir.

### 2.3.1. İyonik Sıvı

İyonik sıvı, terimi ile kastedilen 100 °C sıcaklığın altında sıvı olabilen tuzlardır [30], 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. Anyon ve katyon olmak üzere en az iki bileşikten oluşmaktadır. Anyon ve katyonlar NaCl'deki gibi atomik iyonlar değil, bunun yerine asimetrik yapılu moleküler iyonlardır. Bu nedenle, iyonlar kolayca bir araya gelip kristal paketlenmesi yapamazlar, dolayısıyla erime noktaları daha düşük sıcaklıklara kayar [28].

**Tablo 1** Organik solventler ve iyonik sıvıların karşılaştırılması [29]

Özellik	Organik Solvent	İyonik Sıvı
Solvent sayısı	<1000	<1.000.000
Uygulanabilirlik	Tek işlev	Çok işlev
Katalitik yetenek	Nadir	Yaygın ve ayarlanabilir
Buhar basıncı	Clasius-Clapeyron denklemine uygun	Normal koşullarda ihmal edilebilir

Yanmazlık	Yanıcı	Genellikle yanmaz
Maliyet	Normal fiyat	Pahalı
Geri dönüşüm	Çevresel zorunluluk	Ekonomik zorunluluk
Viskozitesi cP	0,2-100	22-40.000
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	0,6-1,7	0,8-3,3

İyonik sıvılar gün geçtikçe bilim çevresinde daha çok ilgi görmektedir. Ancak iyonik sıvıların fiyatlarının yüksekliği ve toksikliği gibi dezavantajlarının olmasından dolayı yeni çözümler geliştirilme ihtiyaçları ortaya çıkmaktadır [31]. Bu yeni nesil çözümler Derin Ötektik Çözümler (DES) olarak adlandırılmıştır.

### 2.3.2. Derin Ötektik Çözümler

Derin ötektik çözümler amonyum veya fosfonyum organik tuzları ile alkol, asit veya amit gibi hidrojen bağı donörü (HBD) arasında kurulan bağı ile oluşan çözümlerdir. İyonik sıvıların avantajlı özelliklerinin korunarak dezavantajlarını ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. İyonik sıvıların ortak özellik olarak DES'lerde de düşük buhar basıncı ve yüksek ısı kararlılığı vardır. Bununla birlikte iyonik sıvılardan daha ucuz, hazırlanmaları kolay ve biyobozunurlardır. DES'lerin erime noktası saf bileşenlerinden daha düşüktür ve bu özellik sayesinde DES'ler oda sıcaklığında kullanılabilirlerdir [32].

Sentezlenmiş birçok DES 70°C altında sıvılardır. HBD olarak şeker, alkol, asit, amit ve aminlerin kullanıldığı birçok DES sentezlenmiştir [31]. Sentetik bileşikler dışında organik asitler, şeker ve kolin gibi doğal bileşiklerle oluşturulan DES'ler ise doğal derin ötektik çözümler (NADES) olarak adlandırılmaktadır [33].

Kolin Klorür (ChCl) en çok kullanılan katyodik tuzdur [32]. Metanol, etanol ve su gibi protik çözümler DES ile karışabilmektedir. Hekzan, etil asetat ve asetonitril, dietiler gibi aprotik çözümler ise DES ile karışmamaktadır [32]. DES'lerin viskozitesi de iyonik sıvılara yakındır yani geleneksel çözümlerden yüksektir (<100cP, oda sıcaklığı). DES'lerin viskozitesi sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir [31]. DES'lerin yoğunlukları ise anyon ve katyon çiftinin molar kompozisyonuna bağlı olsa da yoğunlukla sudan yüksektir.

DES'ler HBD'nün kimyasal doğasına bağlı olarak asidik, bazik ya da nötral olarak sentezlenebilmektedir [32].

Elektron veya proton alma yeteneği yüksek olması sebebi ile DES'ler tuzlar, proteinler, ilaçlar, amino asitler ve yüzey aktif maddeler gibi birçok maddeyi çözmek için ideal çözücülerdir. Birçok metal oksidi de çözebildiklerinden dolayı elektrokimyasal proseslerde de sıklıkla kullanılmaktadır [32].

DES'in kullanımı ilk olarak tanımlandığı 2003 yılından bu yana artarak devam etmektedir. 2008'e kadar DES ile ilgili 29 yayın yapılmış ancak 2009-2013 yılları arasında 300'den fazla makale yayınlanmıştır [34].

## **2.4. LİTERATÜR TARAMASI**

### **2.4.1. İyonik Sıvılar veya Derin Ötektik Solventler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar**

Bu tez konusuyla direkt bağlantılı iyonik sıvılar veya derin ötektik solventler ile yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmasa da iyonik sıvı kullanılarak tez 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 [35]. Ethaline iyonik sıvısına (1:2 M 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 [36]. % 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 ( $\text{CuO}$ ) bakıra indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada peletlenen bakır oksit katot olarak kullanılmış ve anot elektrot olarak da grafit çubuk seçilmiştir [31]. İyonik sıvılardan alüminyum elektro biriktirme yöntemiyle başarıyla elde edilmiştir. Bir çalışmada %60 (mol%)  $\text{AlCl}_3$  ve %40 (%mol)  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  karışımı küçük bir beher içerisinde argon içeren bir gloveboxta karıştırılmıştır. Karışım ekzotermik reaksiyon sonucu birkaç 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 [37].

#### **2.4.2. Elektroliz yöntemi ile toz metal üretimi üzerine yapılan çalışmalar**

8,33-8,82 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ve 1,48 M  $\text{KNO}_3$  içeren 25°C deki elektrolit ve kurşun kalemden elde edilen 2,2 mm çapında grafit çalışma ve karşıt elektrot kullanılarak bakır tozu üretilmiştir. Farklı gerilimlerde (3, 10 ve 15 V), akım yoğunluklarında (1.36 ve 0,03  $\text{mA/cm}^2$ ) ve pH'larda (4.36, 3.11 ve 3,00) üretilen bakır tozlarının karakterizasyonu yapılmıştır [39].

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  $\text{A/dm}^2$  değerlerinde akım yoğunluğu uygulamışlardır. Düşük akım yoğunluklarında (7,71 ve 10,28  $\text{A/dm}^2$ ) iri (masiv) yapıli dentritik toz oluşumu gözlenmiş, ancak yüksek akım yoğunluklarında (30,0 ve 36,0  $\text{A/dm}^2$ ) bu yapı yok olmuştur. En küçük toz boyutu ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) 30,0  $\text{A/dm}^2$  akım yoğunluğunda elde edilmiştir [40].

Çeşitli bakır derişimlerdeki (5, 10 ve 15 g/L  $\text{Cu}^{+2}$ ) 60 °C deki elektrolit ile galvano statik olarak farklı akım yoğunluklarında (200, 250 ve 300  $\text{mA/cm}^2$ ) 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 [41].

Elektrolitik bakır tozlarının morfolojisine ve görünür yoğunluğuna bakır iyonlarının derişimi ve elektrolit sıcaklığının etkisi, yüksek akım yoğunluğunda ve galvano statik şartlar altında araştırılmıştır. 150  $\text{mA/cm}^2$  ve 1000  $\pm 20$  mV (standart kalomel elektrotta (SCE) karşı) potansiyelde gözenekli ve disperse bakır tozları düşük bakır konsantrasyonlarında (0.120 M  $\text{Cu}^{+2}$  + 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) elde edilmiştir. Bu şartlar altında bakır elektro birikimi ile paralel yüksek oranda hidrojen oluşumu gözlenmiştir [42].

Elektrolit özelliklerinin elektro kazanım ile toz bakır üretimine etkisi araştırılmıştır. Ana elektrolit özellikleri olarak sıcaklık, sirkülasyon oranı, Cu ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi, hücrede

kalma süresi ve organik banyo reaktifleridir. Organik reaktifler haricindeki bütün parametrelerin artışının proses üzerinde pozitif etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalarda uygulanan ortalama hücre voltajları 2.853, 2.729 ve 2,430 V tur, artan voltaj ile katodik akım veriminin arttığı tespit edilmiştir [43].

15 g/L Cu ve 140 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimine sahip elektrolitten 771-3600 A/m<sup>2</sup> arasındaki akım yoğunluklarında ve %85-92 arasında değişen akım verimlerinde bakır tozu üretilmiştir. Döner silindir katotlu bir hücrede gerçekleştirilen (3,5 cm çap, h: 5 cm) araştırmada 10 gCu<sup>2+</sup>/L, 100 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren başlangıç çözeltilerinden bakır %78 akım verimiyle 3.97 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile geri kazanmışlardır [44].

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 sülfamin çözeltilerinden elektrolitik bronz tozu %80 akım verimi ile gerçekleştirilmiştir. Alaşım bileşimi çözeltideki bakır ve kalayın miktarına göre değiştii yazarlar tarafından ifade edilmiştir [45]. Bir başka çalışmada ise 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 [46].

Yukarıdaki çalışmaların hepsinde elektro kazanımda olduğu gibi (çözünmeyen anot ve katot elektrot kullanımı) çözeltiden 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 çözeltiden 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 çözeltisi elde edilmiştir. Sıyırma çözeltisinden bakır 0,5 molar oleik asitle çok ince toz formunda çöktürülmüştür [47]. 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 [48]. Diğer bir elektronik hurdalardan bakır geri kazanımı çalışmasında hurdadaki kurşun ve kalaydan temizlenmiş, bakır üretimi çalışılmış, bu amaç için elektroliz yöntemi kullanılmış, kurşun çökelmiş, kalay çözeltide kalmış ve 27 kWh/ton güç tüketimi ile bakır katotta biriktirilmiştir [49].

## 2.5. MATERYAL VE METOD

Sivas'ta bulunan Turanoğlu Diamond Tools isimli firma tarafından üretilen bakır esaslı soketler bu çalışmada kullanılmıştır. Soketi görüntüsü Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4 Bakır esaslı soket

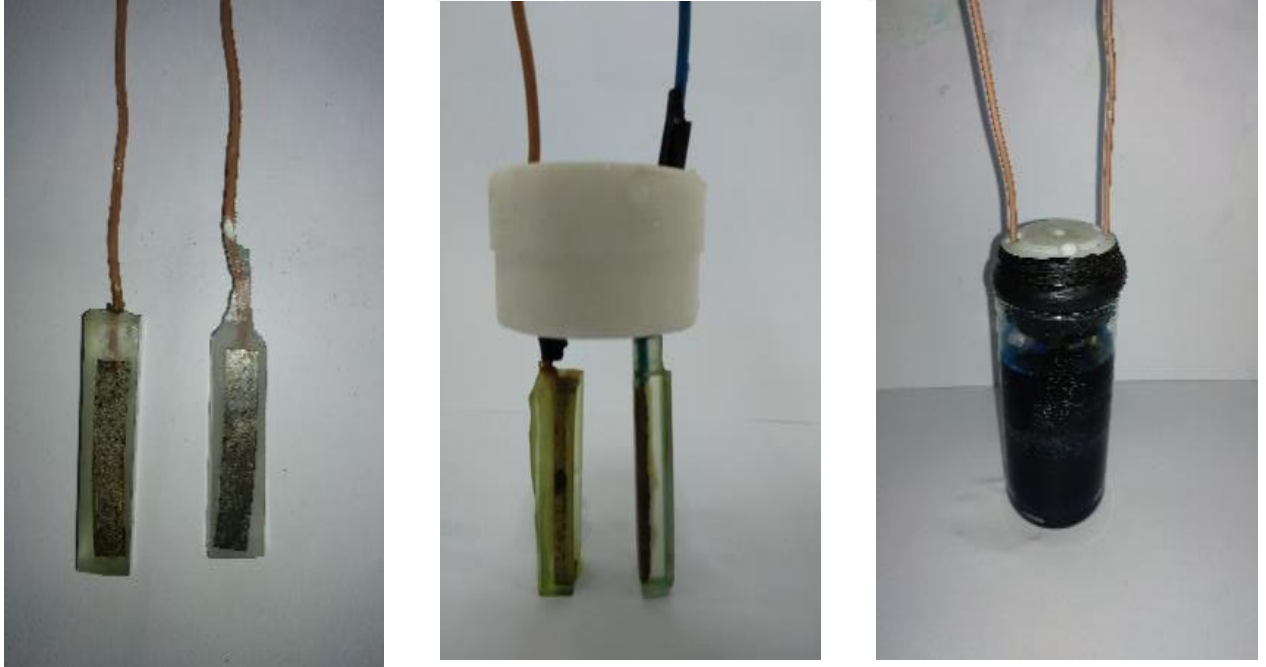
Üretilen soketlerin bir yüzeyinde elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için epoksiye alınmıştır (Şekil 5). Böylece elektrokimyasal deneyler için sabit bir aktif yüzey alanı oluşturulmuştur. Epoksiye alınan numunenin bir yüzeyi zımparalanarak aktif yüzey alanı elde edilmiştir. Epoksiye alınan numunelerin 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.



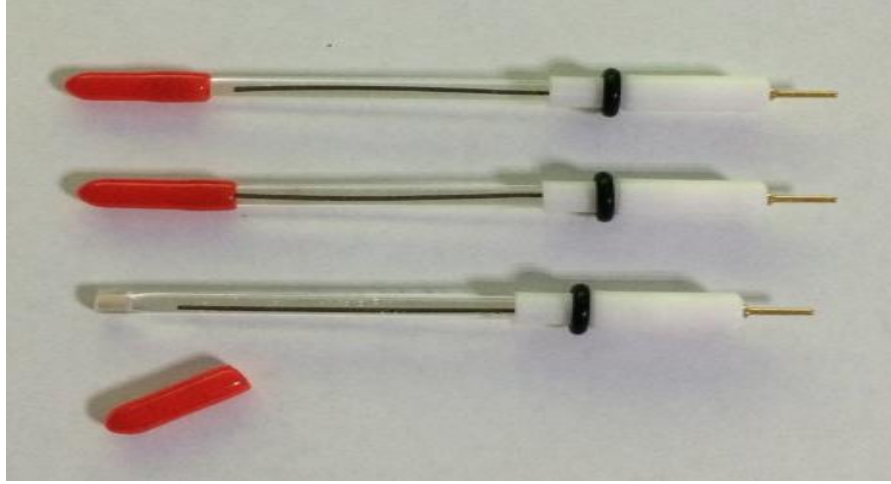


**Şekil 5** Epoksiye alınmış kesici soket ve 316L paslanmaz çelik katot

Derin ötektik solvent (DES) elektrolitler ile yapılan çalışmalarda kullanılan elektrotlar ve hücre Şekil 6'da görülmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafe 1 cm olarak belirlenmiştir. Elektrotlar arası mesafeyi sabit tutmak ve elektrolitin manyetik balıklarla karıştırılması sırasında elektrotların sabit kalması için bu şekilde görüldüğü gibi bir düzenek hazırlanmıştır. Elektrolit hacmi 50 ml olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde aynı hücreler kullanılmış olup referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (Şekil 7) kullanılmıştır.



**Şekil 6** İyonik sıvı deneylerinde kullanılan anot, katot ve hücrenin fotoğrafları



Şekil 7 Ag/AgCl referans elektrot [38]

### 2.5.1. Çalışmalarda Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanışı

Ethaline iyonik sıvısının hazırlanışı: Choline chloride (ChCl) ile etilen glikol ((C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), (ethylene glycol)) 1:2 M 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.



ChCl

+



Etilen Glikol

→



Ethaline

Şekil 8 Ethaline elektrolitin hazırlanışı

Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı; ChCl ve üre 120 °C de vakum altında 10 saatten fazla kurutulmuştur. 1:2 M 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 9) elde edilinceye kadar

karıştırılmıştır. Sonra 120 °C de vakum altında 5 saatten fazla sürede suyu iyice uzaklaştırılmıştır.



**Şekil 9** Kolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı

### 2.5.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneyler (Polarizasyon, Lineer Sweep, Cyclic Voltametri çalışmaları) yapılırken proje kapsamında alınan Gamry Interface 5000E markalı potansiyostat (Şekil 10) kullanılmıştır. Elektrotların yüzeyinde reaksiyonların incelenmesi için referans elektrot kullanılmıştır. Referans Elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Karşıt 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 10** 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 11) ile yapılmıştır.



Şekil 11 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 12) kullanılmıştır.



Şekil 12 XRF Cihazı

Toz metal boyut analizleri Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (CÜTAM) Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı (Şekil 13) ile yapılmıştır.



Şekil 13 Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı

Taramalı elektron mikroskobu analizleri de CÜTAM'da Mira3XMU-Tescan marka cihaz ile (Şekil 14) yapılmıştır.



Şekil 14 Mira 3XMU-Tescan Taramalı Elektron Mikroskobu

Elde edilen tozların mikroskop görüntüleri için Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü görüntüleme laboratuvarında bulunan Nikon Eclipse L150 optik mikroskop (Şekil 15) kullanılmıştır.



**Şekil 15** Nikon Eclipse L150 optik mikroskop

### 3. DENEYSSEL YÖNTEM

#### 3.1. Deney Soketlerinin Belirlenmesi

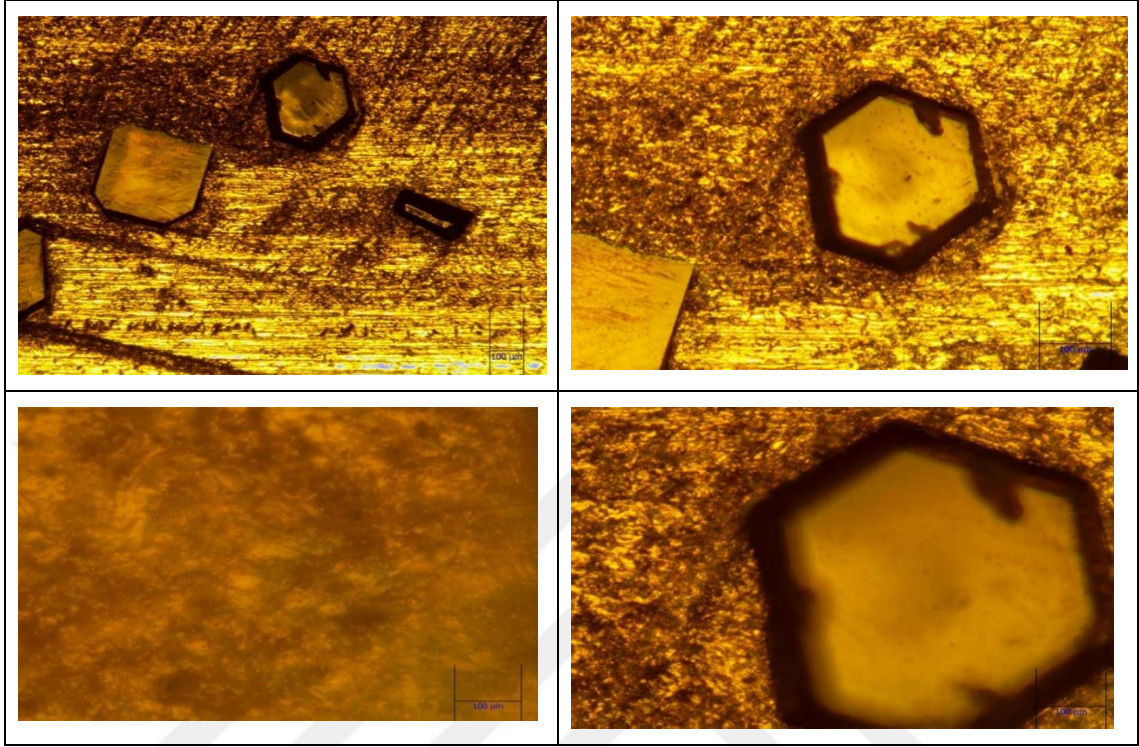
Bu çalışmada kullanılacak soketler Sivas 4 Eylül Sanayi Sitesinde bulunan Turanoğlu Diamond Tools isimli firmada üretilen endüstriyel soketlerden seçilmiştir. Bakır esaslı soketlerin XRF analizi tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2** Bakır esaslı kesici soketlerin kimyasal analizi

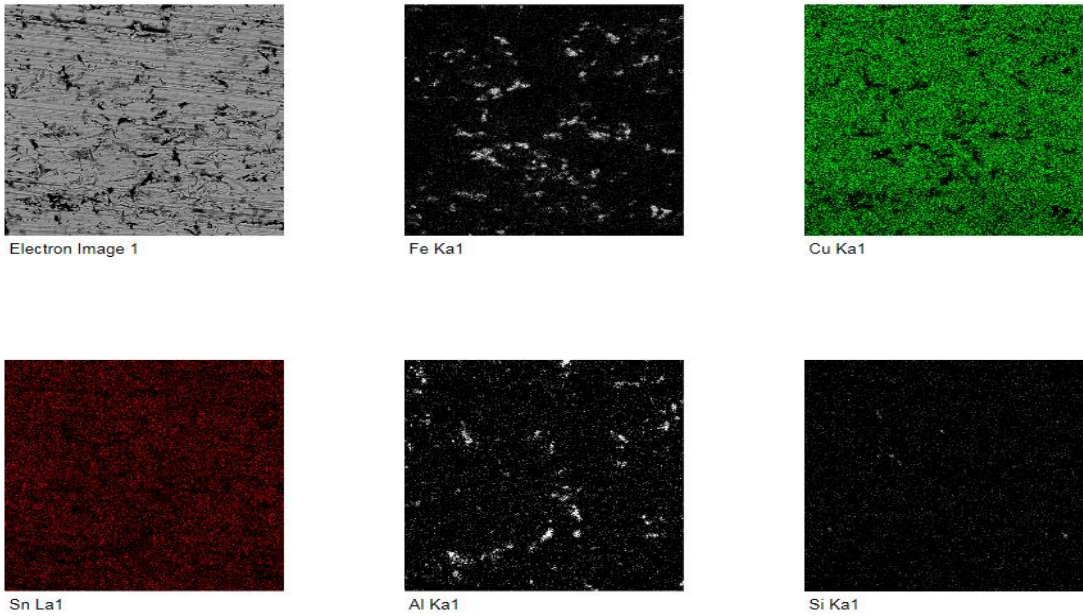
Matris	Yüzde bileşim (%)
Cu	80,79
Sn	11,18
Co	0,26
Fe	4,88
Si	0,56
Al	2,20
Ni	0,00
Zn	0,13
Ag	0,00

Tablo 2’de kimyasal kompozisyonu verilen soketin mikro yapısı optik mikroskop (Şekil 1.1.) ve taramalı elektron mikroskopunda (Şekil 16) incelenmiştir. Optik mikroskopta bakır soket mikro yapısı ile beraber sentetik elmas partiküllerin ara yüzey uyumu ve mikro yapıda nasıl dağıldığı anlaşılmıştır. Karşılaştırma amacı ile taramalı elektron mikroskopu (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 mikroskopundan elde edilen resim ve veriler Şekil 16 ve 17’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 varsayılabılır.



**Şekil 16** Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı socketin optik mikroskop fotoğrafları



**Şekil 17** Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı socketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları



## 3.2 Deneysel Prosedür

Soketlerin elektro çözündürme ve toz üretim deneyleri 4 ana aşamada toplanmaktadır. Bu aşamalardaki deneysel prosedür aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır.

### 3.2.1. Elektro çözündürme-biriktirme deneme çalışmaları

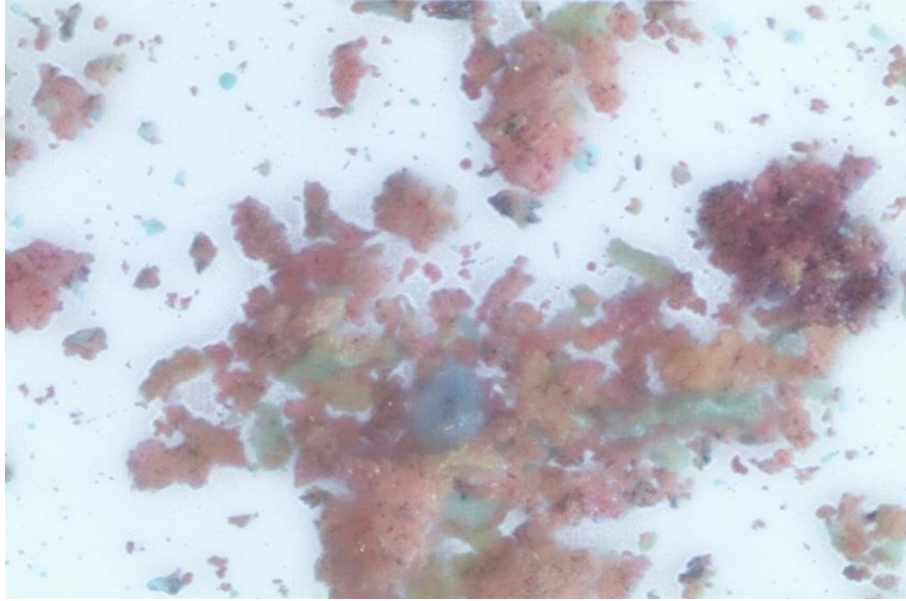
İlk çalışmaları içeren bu grupta bakır esaslı kesici soketlerin elektro çözündürme ile çözündürülebileceği ve katot elektrot üzerinde toz metal üretilebileceği şartlar (elektrolit bileşimi, hücreye uygulanacak gerilim, akım yoğunluğu, vb.) araştırılmıştır. Ön çalışmalarda elektro çözündürme-biriktirme parametreleri ve aralıkları literatüre göre ayarlanması ön görülmüştür. Ancak literatürdeki bu çalışmalarda elektro biriktirme ile toz üretimi çözünmeyen anot elektrot kullanılarak metal tuzları içeren elektrolitten gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise anot elektrot olan kesici soketin çözündürülerek toz metal üretimi hedeflenmiştir. Bu çalışmadakine benzer çalışmalar literatürde olmadığından ve literatürden esinlenerek planlanan deney çalışmalarının birçoğunda ya soket çözünmeden toz metal oluştu ya da soket çözündü ancak toz metal üretimi gerçekleşmemiştir. Bazı deneylerde ise soket çözünmüştür fakat katot elektrot üzerinde toz metal değil bir çamur tabakası oluşmuştur. Bu problemlerin çözümü için 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 6'da 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 şekilde belirli bir akıma sabitlenmiş ve bu sabit akımda değerinde 1 saatlik 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 yıkayıp temizlenip kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak soketin çözünme miktarı hesaplanmıştır. Bu veri anodik çözünme verim hesabında kullanılmıştır.

$$\text{Anodik akım verimi} = (W_{\text{Çözünen soket miktarı(g)}}/W_{\text{Terorik(g)}})*100 \quad [2]$$

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

(Burada  $W$  gram cinsinden anotta çözünen metalin ağırlığını,  $M$  metalin atomik kütesini,  $I$  akımı,  $t$  saniye cinsinden işlem süresini,  $n$  indirgenme tepkimesinde tüketilen elektronun mol sayısını ve  $F$  Faraday sabitini ( $\sim 96500 \text{ A}\cdot\text{sn}$ ) 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 hesabındakine 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 içerisinde etanol eklenmiş ultrasonik banyoda 15 dk. karıştırılıp sonra yeniden filtre kağıdından süzülerek etüvde kurutulmuştur. Böylece toz metal Şekil 18’de görülen renkli iyonik sıvı kalıntılarından temizlenmiştir.



**Şekil 18** İyonik sıvı kalıntıları (mavi ve yeşil renkli partiküller iyonik sıvı atıkları)

### 3.2.2. Elektrokimyasal polarizasyon deneyleri

Bu grupta yapılan deneyler Gamry marka potansiyostat cihazı ile üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Kurulan bu düzenekte çalışma elektrotu olarak incelenecek soket bağlanmıştır. Karşıt elektrot olarak anotla aynı yüzey alanına sahip 316L paslanmaz çelik

veya 1cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platinyum levha kullanılmıştır. Deneylede referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Hücre dizaynı Şekil 6'da verilmiştir.

### **3.2.3. Ön çalışmalar**

Deneme deneylerinden, Polarizasyon çalışmalarından ve literatür verilerinden faydalanılarak, elektro çözündürme ve toz biriktirme prosesini etkileyen parametrelerin (akım yoğunluğu, elektrolit metal iyonu konsantrasyonu, derin ötektik solvent derişimi, 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.

### **3.2.4. 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 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.

## 4. BULGULAR

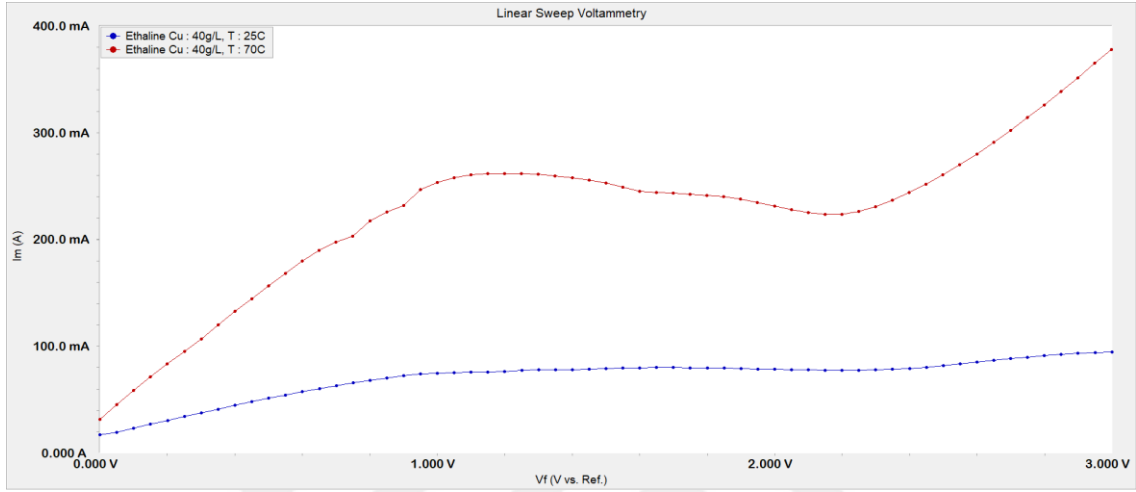
### 4.1. Polarizasyon Çalışmaları

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 üretimine 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. DES'lerde bakır soketlerin elektro çözündürme- biriktirme işlemleri için farklı iyonik sıvılarda denemeler yapılmıştır. Kolin klorür (Choline chloride) tuzu ile etilen glikol (ethylene glycol), ve kolin klorür (Choline chloride) ile üre karıştırılarak DES'ler hazırlanmıştır. DES'lerin hazırlanması 6.1 başlığında ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Bakır esaslı soketler için yapılan iyonik sıvı çalışmalarından elektrolit bakır derişimi ( $\text{CuCl}_2$ ). $2\text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılarak ayarlanmıştır.

#### 4.1.1 Anodik Polarizasyon Çalışmaları

Şekil 19'da saf ethaline ile 40 g/L  $\text{Cu}^{+2}$  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 949 mV (250mA) değerine kadar lineer bir artış görülmüştür. Bu bölgeden sonra bakırın sulu çözeltilde 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 19'daki anodik polarizasyon eğrisinden görülmektedir.



**Şekil 19** 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 3'de verilmiştir. Ethaline'e eklenen bakır derişiminin artması ile elektrolit iletkenliği artmıştır. 15 A/dm<sup>2</sup>(0,54A) akım yoğunluğu elde etmek için gerekli potansiyel 24,6 V'dan 14,6 V değerine kadar düşmüştür. Tablo 3'de 1 saat yapılan deney verilerinden görüldüğü üzere soketteki azalma miktarı 40 g/L bakır derişimi kullanıldığında 0,429 g iken ethaline içerisine bakır eklenmeden yapılan deneyde soket 0,238 g 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 20'de (hücre kapağı üzerindeki yeşil renkli bölge) görülmektedir. Bu ise yüksek sıcaklıklarda ethaline ile çalışmayı zorlaştırmaktadır. Ek olarak Tablo 3'de 1. satırdaki deney ile 3. satırdaki deneylerde görüldüğü üzere köpürmeden dolayı yüksek

sıcaklıklarda yapılan deneylerde daha az toz elde edilmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

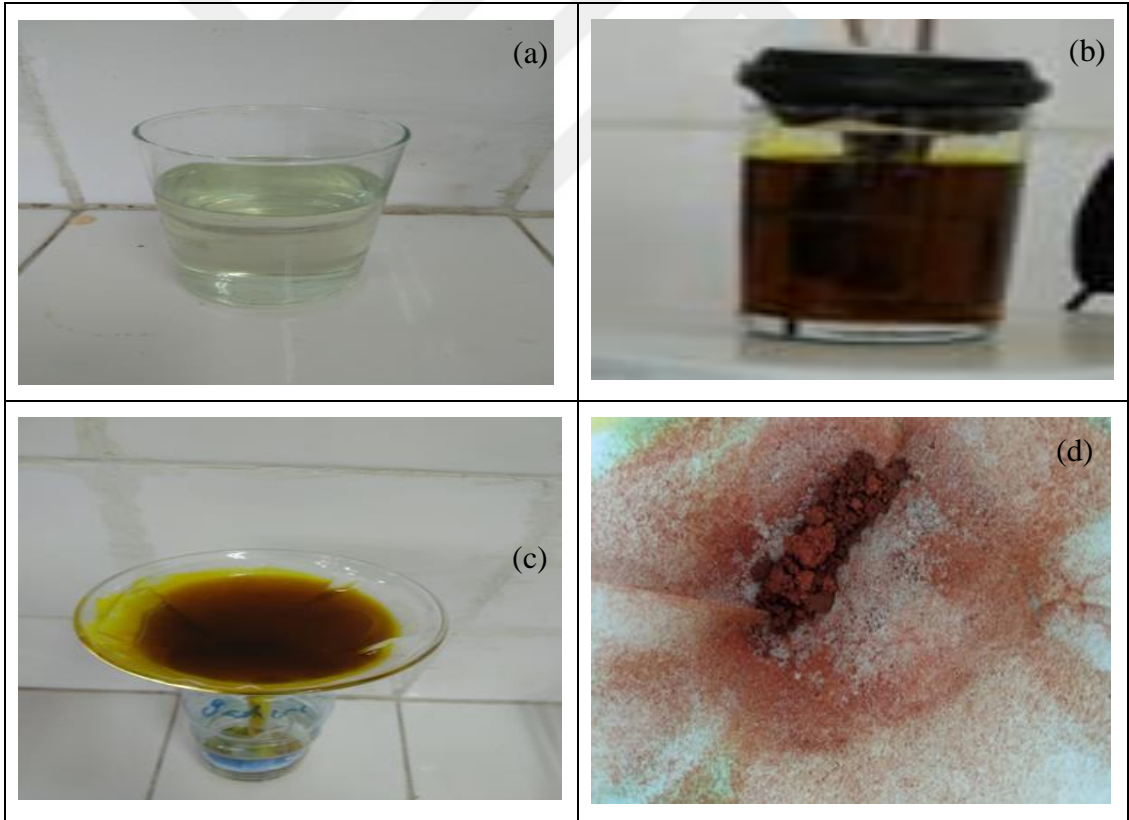
**Tablo 3** Ethaline ve ChCl-Üre ile yapılan ön çalışmalar (Deney süresi 1 saat)

Elektrolit Türü	Sıcaklık (°C)	[Cu <sup>+2</sup> ] (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

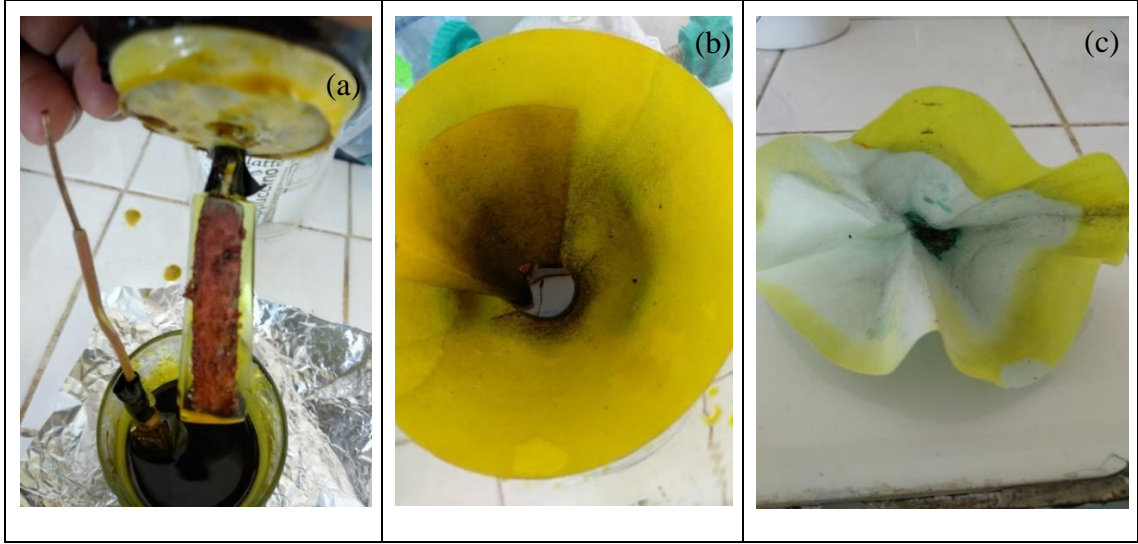


**Şekil 20** Bakır soketin 70 °C'de ethaline ile yapılan deneyde köpürmenin gösterimi

Soket çözünme miktarları incelendiğinde (Tablo 3) ethaline ile yapılan çalışmalarda,  $\text{ChCl}$ -üre ile yapılan çalışmadan daha fazla çözünme olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 21’de ethaline ile yapılan deneylerin fotoğrafları görülmektedir. Ethaline ile oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda 0,422g toz üretilmiştir.  $\text{ChCl}$ -üre DES’nde 70 °C’de 0,125g katotta ağırlık artışı olmuştur ve Şekil 22’de görüldüğü üzere katot üstünde kaplama oluşmuş ve bunun üstünde toz oluşmuştur. Elektrolit süzülükten 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 22(c)’de görüldüğü üzere filtre kağıdının kenarlarından tekrar sararmaya başladığı görülmektedir. Bu durum bakır tozunda üre kalıntıları kalabileceğini göstermektedir. Fakat ethaline ile yapılan çalışmalarda Şekil 22 (c)’de görüldüğü üzere su ile yıkandıktan sonra filtre kağıdı temizlenmektedir.



**Şekil 21** Ethaline ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a)Saf Ethaline, (b)Ethaline elektrolitine bakır klorür eklenmesi, (c) Deney sonrası filtreleme işlemi, (d) Katotta toplanan tozun filtre kağıdında görünümü



**Şekil 22**  $\text{ChCl}$ -ürea ile  $70^\circ\text{C}$ 'de  $40\text{g/L}$  ile yapılan çalışmaların fotoğrafları (a.  $\text{ChCl}$ -ürea deney sonrası katotta oluşan tozun fotoğrafı b. Elektrolit süzülürken çekilmiş fotoğrafı c. Filtre kağıdı saf su ile temizlendikten sonra kururken filtre kağıdındaki renk değişimini gösteren fotoğraf)

Tablo 3'de deney başlangıcında uygulanan voltaj değerleri ile deney sonundaki voltaj değerleri incelendiğinde  $0,54\text{ A}$  ( $15\text{A/dm}^2$ ) akım uygulamak için gerekli olan voltajın çok yüksek olduğu görülmektedir. DES'lerin viskozitelerinin geleneksel çözeltilere göre yüksek olduğu bilinmektedir. Elektrolit içerisine 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. DES'ler pahalı ve viskoz oldukları için endüstriyel prosesler için farklı çözücülerle karıştırılarak uygulanması faydalı olabilir. Bir başka çalışmada  $\text{ChCl}$ -ürea iyonik sıvısına ağırlıkça %12'ye kadar su eklenerek nikel elektro kaplama deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmada viskozitenin oda sıcaklığında 13 kat ( $1080\text{mPa.s}$ 'den  $81\text{mPa.s}$ ) düştüğünü buna bağlı olarak da iletkenliğin  $0,5\text{mS/cm}$ 'den  $4,9\text{mS/cm}$  değerine çıktığını bildirilmiştir.

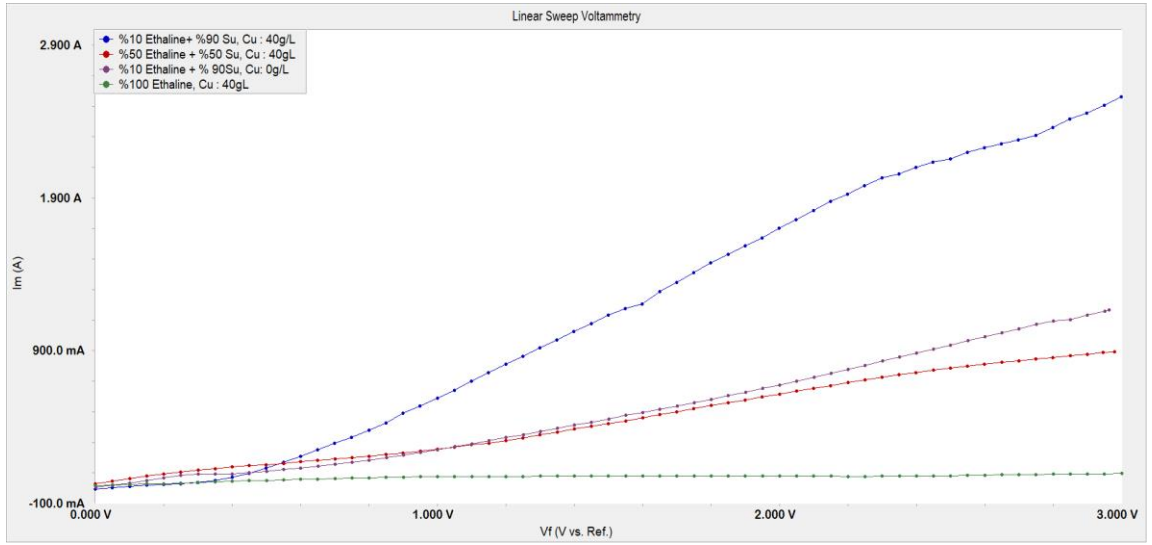
Ethaline çözücüsü pahalı, viskozitesinin yüksek olması ve elektriksel iletkenliğinin düşük olması endüstriyel proseslere uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Yukarıda sıralanan sebeplerden dolayı bakır esaslı soketle yapılan çalışmada ethaline + su karışımı kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 23'de 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  $1000\text{mV}$  potansiyel



uygulandığında sistemden 75mA akım geçerken %50ethaline +%50 su elektrolit ortamında 256mA akım geçmekte iken su miktarı arttırılarak %10 ethaline +%90 su ile yapılan çalışmalarda 590mA akım geçmektedir. Bu anodik polarizasyon çalışmaları (Şekil 23) 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 4’de verilmiştir. Tablo 4’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 4** Ethaline elektrolitine su eklenerek yapılan çalışmalar. (0,54 A (15A/dm<sup>2</sup>), 40g/L Cu<sup>+2</sup>, 25 °C)

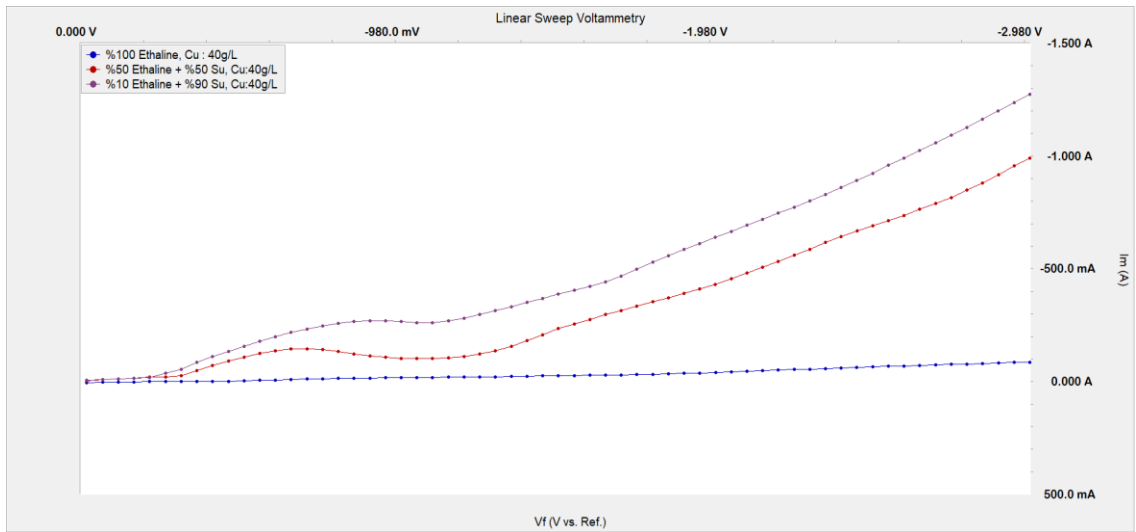
<b>Eklenen Su (%)</b>	<b>Başlangıç gerilimi (V)</b>	<b>Bitiş gerilimi (V)</b>	<b>Çözünen Soket (g)</b>	<b>Biriken Toz (g)</b>
0	21.8	8.18	0.246	0.422
50	4.79	5.25	0.605	0.401
70	4.20	3.09	0.707	0.300
90	3.97	2.73	0.810	0.485



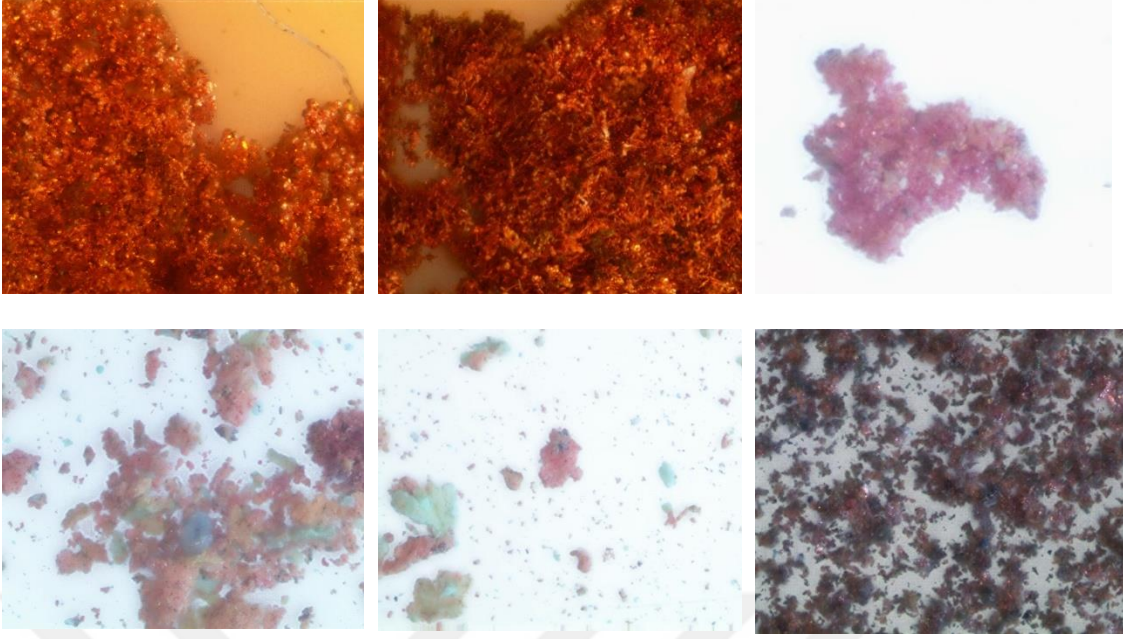
**Şekil 23** Saf ethaline ve sulu ethaline elektrolitlerinin anodik polarizasyon eğrileri

#### 4.1.2 Katodik Polarizasyon Çalışmaları

Eklene su miktarı ile toz miktarındaki artışın sebebinin açıklanması için saf ethaline ve su eklenerek katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Şekil 24’de 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 24** Ethaline elektrolitine su eklenmesi ile katodik polarizasyon eğrisinin değişimi  
(Scan rate: 50mV/s, Cu<sup>+2</sup> derişimi: 40g/L, Oda Sıcaklığı)



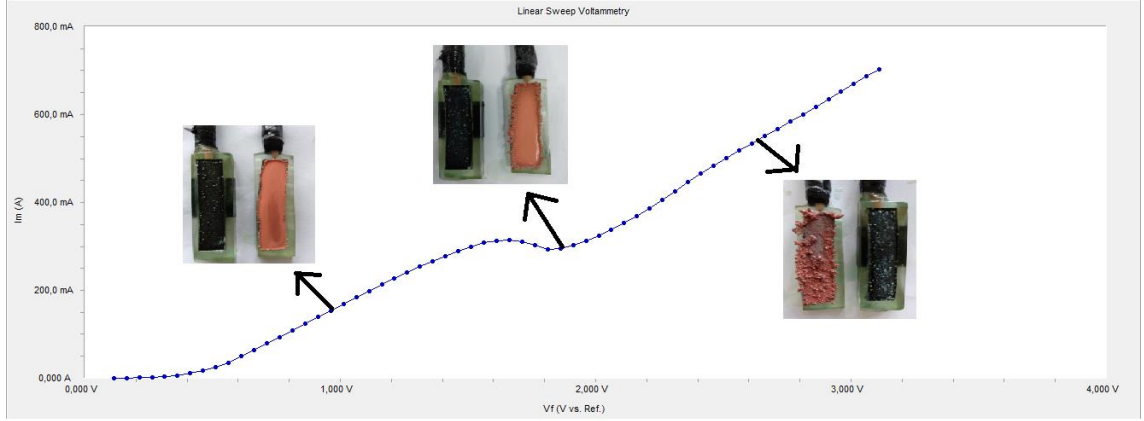
**Şekil 25** Deneme deneylerinden elde edilen bakır tozlarının optik mikroskop fotoğrafları

#### 4.1.3 Hücre Polarizasyon Çalışmaları

%10 Ethaline- %90 su ile hazırlanan elektrolit kullanılarak yapılacak ön deneyler ve endüstriyel uygulamalar güç kaynağı kullanılarak yapılacağı için referans elektrot kullanmadan hücre potansiyeline karşı akım değişimi Şekil 26'da 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  $15 \text{ A/dm}^2$  (0,54 A) akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve deney sonundaki katot ve anot elektrotların fotoğrafları Şekil 26'daki grafik üzerinde sunulmuştur.

Şekil 26'da seçilen üç farklı akım yoğunluğunda [ $4,2 \text{ A/dm}^2$  (0,15A),  $8,33 \text{ A/dm}^2$  (0,30A) ve  $15 \text{ A/dm}^2$  (0,54 A)] değerinde deneyler yapılmış ve deney sonunda anot ve katot yüzeylerinin fotoğrafları verilmiştir. Bu deneylerden Şekil 26(a)'da hücreye 0,15A akım uygulanmış ve katot yüzeyinde kaplama oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 26(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 26(c)'de ise projenin amacına uygun bir deney sonucu elde edilmiştir. 0,54A akım uygulanarak yapılan deneyde katot yüzeyinde bakır tozu elde edilmiştir. Sonuç olarak  $40 \text{ g/L Cu}^{+2}$ , %90 su + %10 ethaline,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ve 200 rpm karıştırma

hızı deney şartlarında limit akım yoğunluğu  $8,33 \text{ A/dm}^2$  ( $0,30\text{A}$ ) olmakta ve bu elektroliz şartlarında bu limit akım yoğunluğu ve üzerinde bakır tozu üretilebilmektedir. Katot elektrolit içerisinde alınırken tozların bir kısmı elektrolite düşmüştür. Yani üretilen tozlar rahatlıkla katottan toplanabilmektedir. Bu polarizasyon çalışmasına dayanarak  $0,30\text{A}$  üzerinde yapılan ön deneylerin toz üretimi prosesinde başarılı olacağı düşünülmektedir.



**Şekil 26** Hücre potansiyelini gösteren polarizasyon eğrisi (Cu:  $40\text{g/L}$ , Scan Rate  $50\text{mV/S}$ )

#### 4.2. Ön Çalışmalar

Polarizasyon çalışmalarında ethaline ve  $\text{ChCl-üre}$  DES'leri ile bakır esaslı soketler için elektro çözündürme-biriktirme deneyleri yapılmıştı. Bu çalışmalarda  $\text{ChCl-üre}$  iyonik sıvısı ile hazırlanan elektrolitler ile yapılan çalışmalarda problemler yaşanmıştı. Örneğin üretilen tozdan elektrolitin yıkama-durulama-filtreleme ile uzaklaştırılması zor olmakta dolayısıyla bakır tozu içerisinde  $\text{ChCl-üre}$  kalıntıları kalmaktadır. Bu problem ethaline ile yapılan çalışmalarda oluşmamıştır.  $\text{ChCl-üre}$  elektrolitinin esas probleminin elektriksel iletkenlik olduğu anlaşılmıştı, şöyle ki hücreden  $0,54 \text{ A}$  ( $15 \text{ A/dm}^2$ ) akım geçirmek için  $\text{ChCl-üre}$  elektroliti kullanıldığında  $14,9 \text{ V}$  gerilim uygulanması gerekirken, aynı deney şartlarında ethaline elektroliti kullanıldığında  $9,2 \text{ V}$  gerilim yeterli olmaktadır (Tablo 3). Bu durum  $\text{ChCl-üre}$  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.

$$W = \frac{Mit}{nF} \quad [3]$$

(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  $V=I \cdot R$ ). Ancak bu durumda enerji tüketimi artar ( $E=V \cdot I \cdot t$ ) ki bu durumda doğal olarak istenmez, dolayısıyla düşük enerji tüketimi ile birim zamanda katotta üretilen toz metal miktarını artırmanın veya anotta hurda socketin çözünme hızını artırmanın bir yolu sistemdeki direncin düşürülmesi başka bir deyişle iletkenliğin artırılmasıdır. Dolayısıyla yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı iletkenliği yüksek ethaline ile yapılacak çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak polarizasyon çalışmalarında saf ethaline su eklendiğinde elektrolitin iletkenliğinin arttığı gözlenmişti (Tablo 4). Bu nedenle %10 ethaline ve %90 saf su içeren bir elektrolitin kullanılmasına karar verilmiştir. Çünkü 15 A/dm<sup>2</sup> 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 4) yeterli olmaktadır. Sonuç olarak yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı bakır esaslı socketlerden iyonik sıvılı elektrolitle elmas geri kazanımı ve toz bakır üretiminde elektrolitin %10 ethaline-%90 saf sudan oluşmasına karar verilmiş ve bu sabit kompozisyonda aşağıda detayları sunulan çalışmalar yapılmıştır.

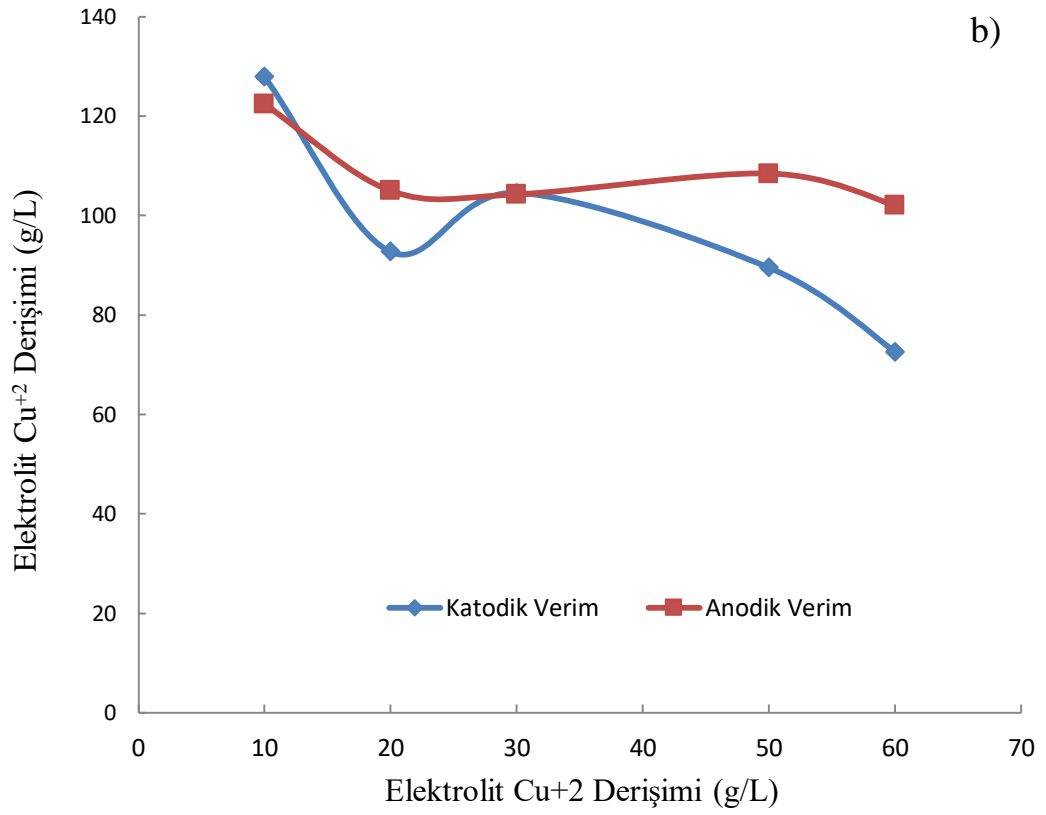
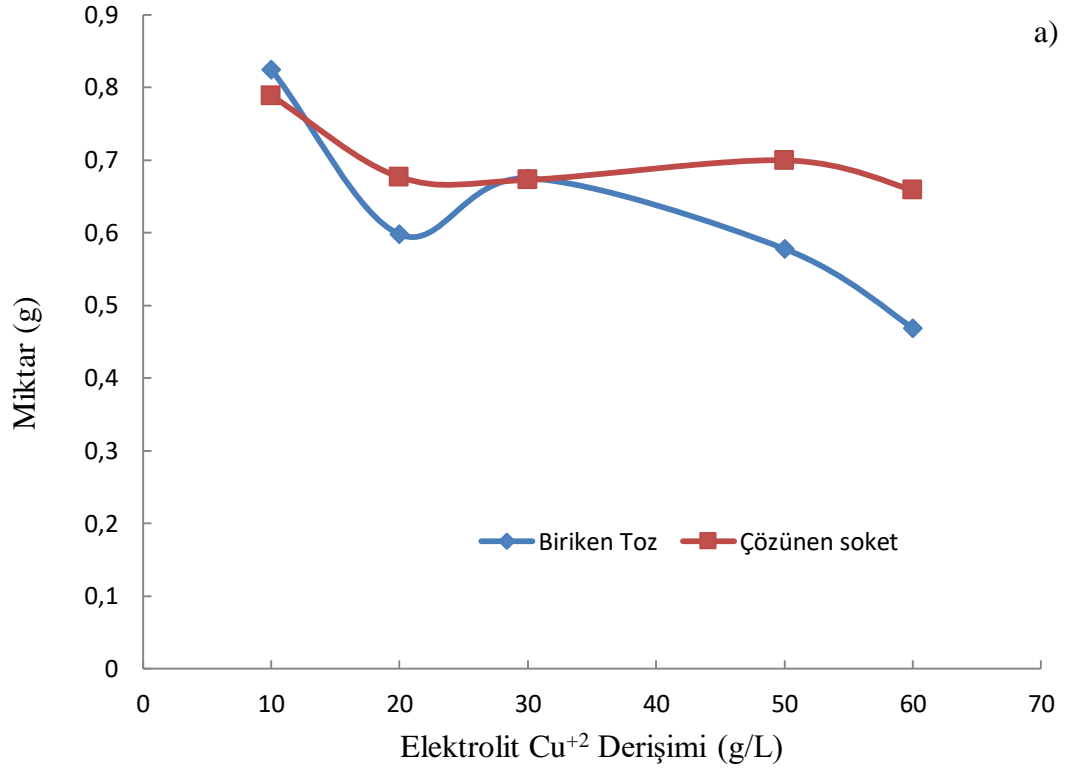
#### **4.2.1 Elektrolit Cu<sup>+2</sup> Derişiminin Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi**

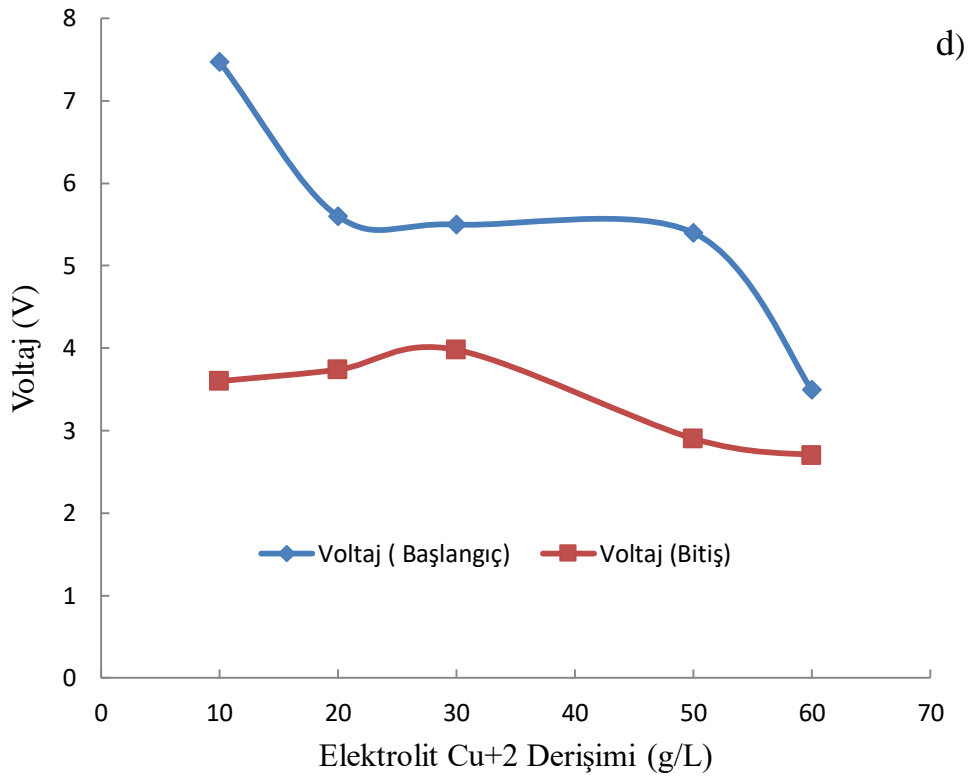
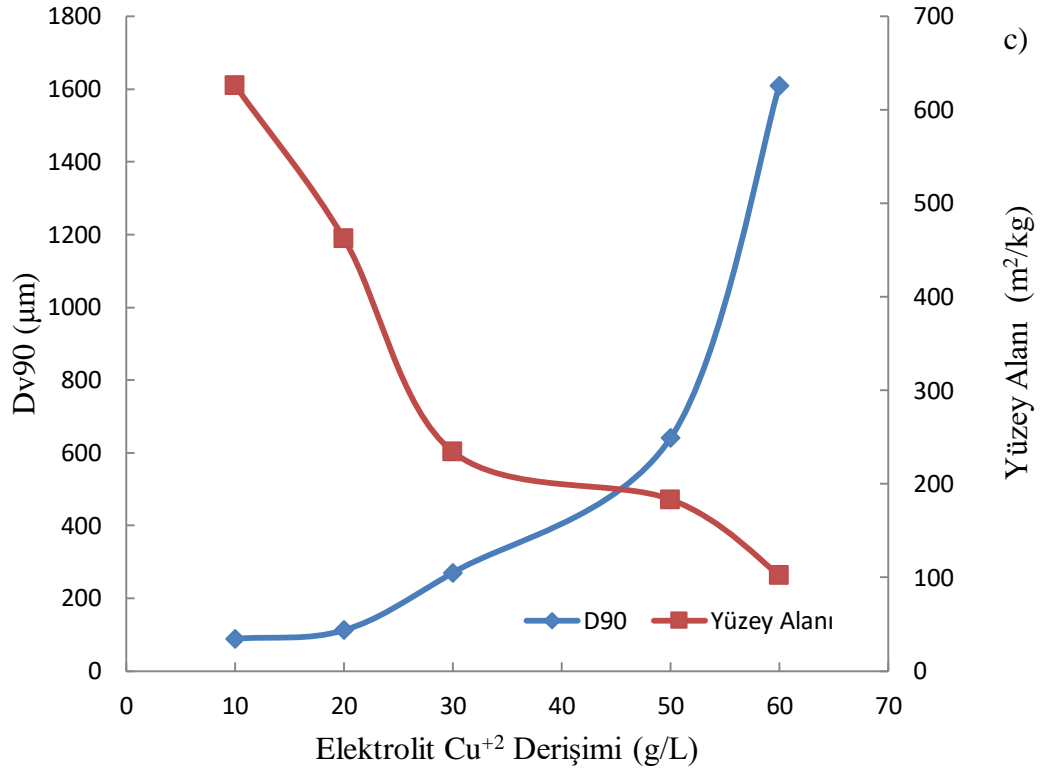
Metal iyonları konsantrasyonun artırılması elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan filmin inceltmesiyle eşdeğerdir. Çözeltide daha fazla madde çözülmüş olacağı ve dolayısıyla viskozite artacağından, metal iyonları konsantrasyonunun artırmak filmin fiziksel kalınlığını çok az artırabilir. Fakat viskozitedeki 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 çözeltiye çeşitli miktarlarda bakır klorür eklenerek farklı derişimlerde  $\text{Cu}^{+2}$  (10-60 g/L) içeren elektrolitler hazırlanarak bakır esaslı soketlerde elektrolit  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi araştırılmıştır. Sabit deney şartları: Akım Yoğunluğu  $15\text{A}/\text{dm}^2$ , Karıştırma Hızı: 200rpm, sıcaklık;  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 5'de sunulmuştur. Bu tablodaki verilerin grafiksel sonuçları da Şekil 27'de grafiksel olarak verilmiştir. Bu tablo ve şekildeki veriler incelendiğinde elektrolit  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin soketin birim zamandaki çözünme miktarını veya başka bir değişle anodik verimi pek fazla etkilemediği görülmektedir. Ancak toz bakır boyutunun artan elektrolit  $\text{Cu}^{+2}$  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 27-d). Buda enerji maliyetini artıracığından istenmez. Toz boyutu, akım verimleri ve gerekli voltaj dikkate alındığında elektrolit  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin optimize edileceği aralığın  $20\text{-}40\text{ g/L}$   $\text{Cu}^{+2}$  uygun olacağı kanaatine ulaşılmıştır.

**Tablo 5** Bakır esaslı soketlerde elektrolit  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Elektrolit $\text{Cu}^{+2}$ Derişimi (g/L)	Sokette Çözünme (g)	Katoda Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit $\text{Cu}^{+2}$ Değişimi (ppm)	Dv 10 ( $\mu\text{m}$ )	Dv 50 ( $\mu\text{m}$ )	Dv 90 ( $\mu\text{m}$ )	Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )
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



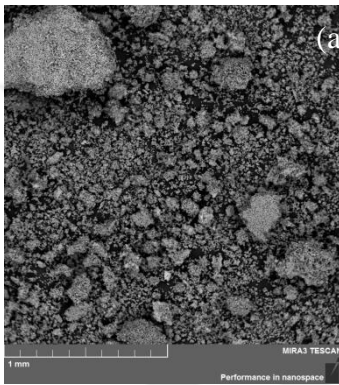


**Şekil 27** Bakır esaslı soketlerde elektrolit  $Cu^{+2}$  derişiminin elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

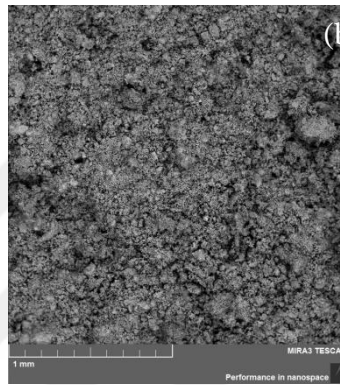


Şekil 28’de Tablo 5’deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları sunulmuştur. Bu SEM fotoğrafları incelendiğinde elektrolitte artan  $\text{Cu}^{+2}$  derişimi ile üretilen bakır tozunun boyutunun attığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle Şekil 27-c deki grafik sonuçları SEM fotoğraflarıyla da doğrulanmaktadır.

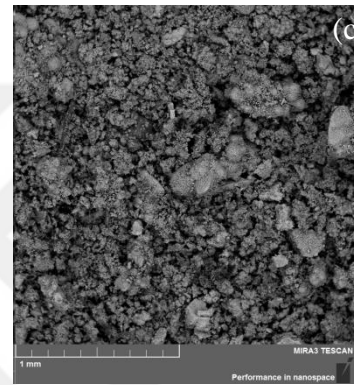
Şekil 28(g)’deki SEM fotoğraflarında tozun hangi morfolojide büyüdüğü görülmektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde dentritik büyümenin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla küresele daha yakın ve ticari bakır tozunun morfolojisine benzer bir toz oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir.



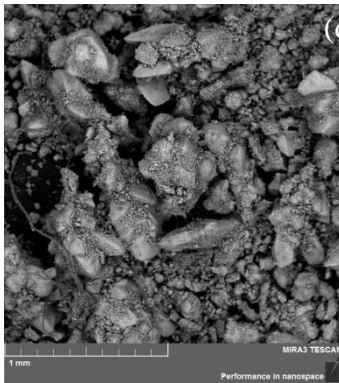
a)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 10 g/L



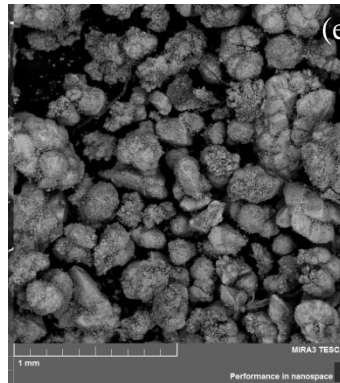
b)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 20 g/L



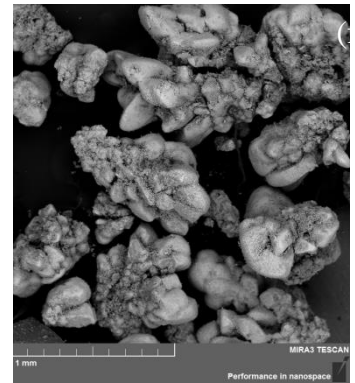
c)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 30 g/L



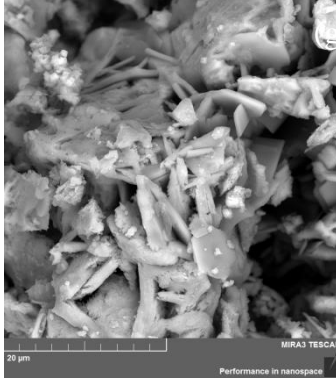
d)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 40 g/L



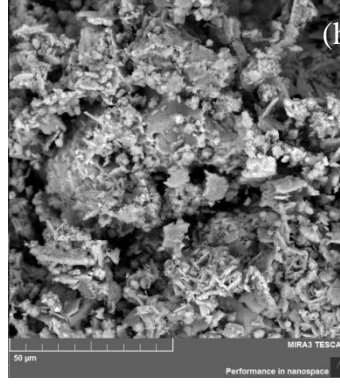
e)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 50 g/L



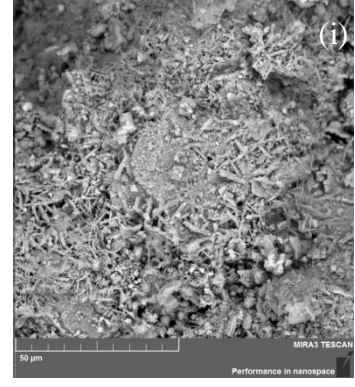
f)  $[\text{Cu}^{+2}]$ : 60 g/L



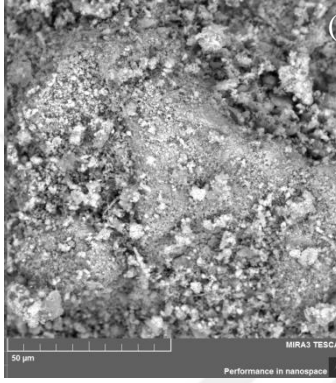
g) [Cu<sup>2+</sup>]: 10 g/L



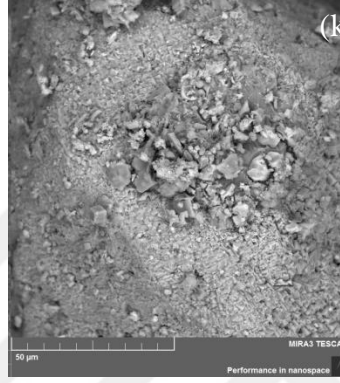
h) [Cu<sup>2+</sup>]: 20 g/L



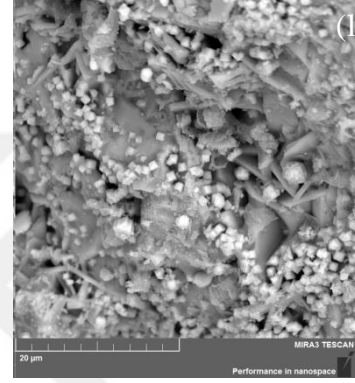
i) [Cu<sup>2+</sup>]: 30 g/L



j) [Cu<sup>2+</sup>]: 40 g/L



k) [Cu<sup>2+</sup>]: 50 g/L



l) [Cu<sup>2+</sup>]: 60 g/L

**Şekil 28** Tablo 5’deki sıraya göre yapılan deneylerde elde edilen tozların SEM fotoğrafları

#### 4.2.2 Uygulanan Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme-Biriktirme 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/dm<sup>2</sup> dir. Bu aralık katottaki akım yoğunluğu değeri içindir. 2,2 A/dm<sup>2</sup>’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.

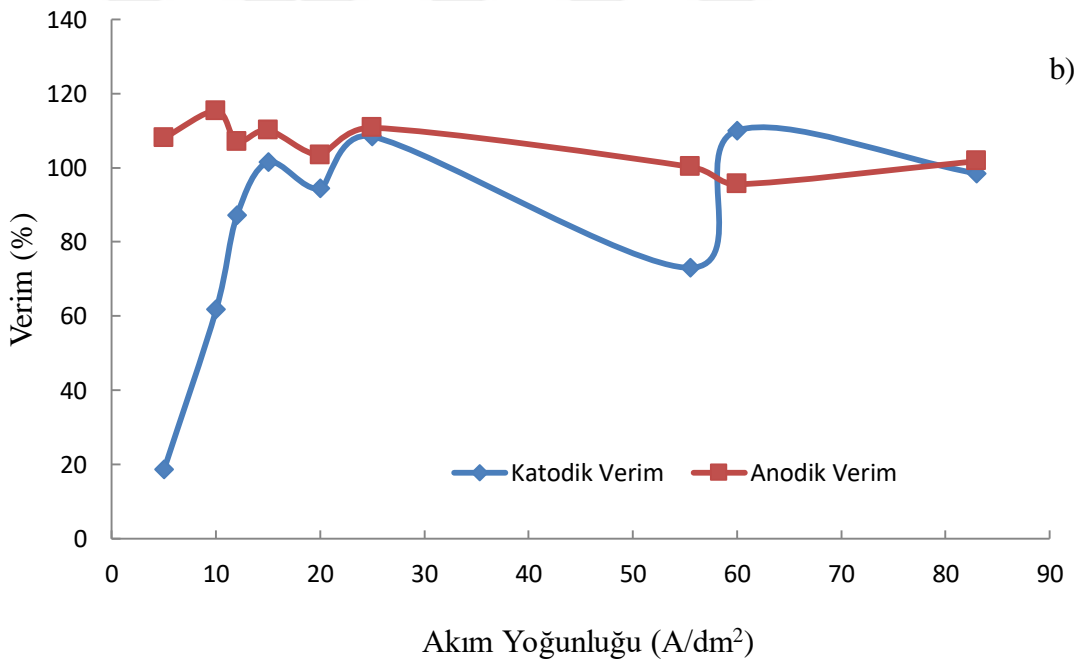
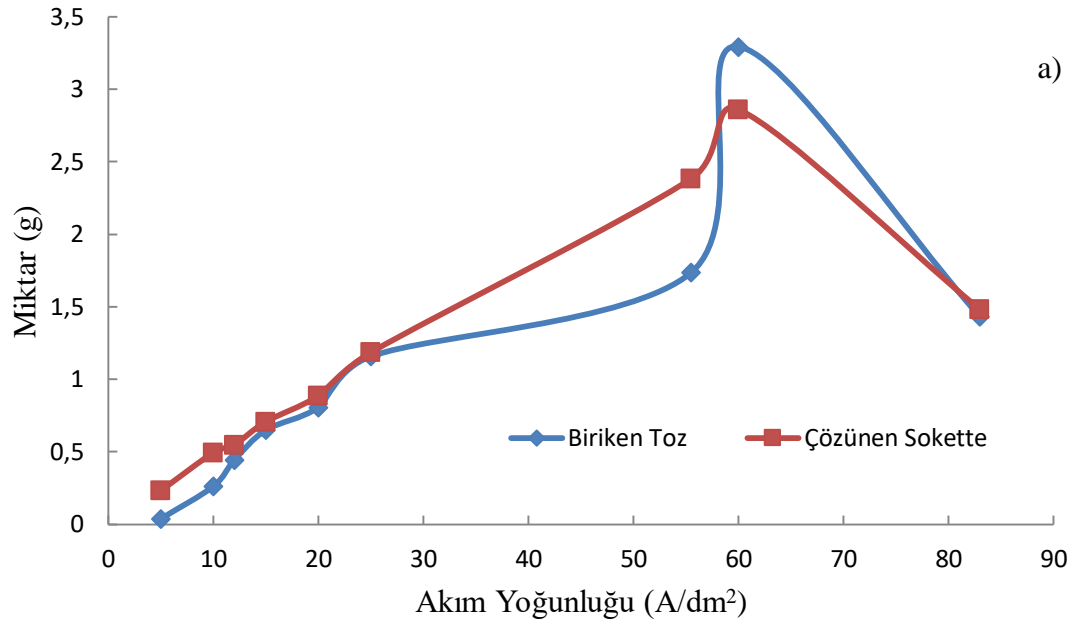
%10 ethaline-%90 saf su içeren çözeltiye bakır klorür eklenerek 40 g/L  $\text{Cu}^{+2}$  içeren elektrolit hazırlandıktan sonra bu elektrolitle 25 °C, 200 rpm karıştırma hızında ve çeşitli akım yoğunluklarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 6'de sayısal ve Şekil 29'da grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 29-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  $\text{H}^+$  iyonları da indirgeneceğinden özellikle katodik verimde düşüş olur. Ancak Şekil 29-b incelendiğinde bu durumun pek oluşmadığı görülmektedir. Bunun nedeni elektrolitin asit değil DES içermesi olabilir. Asit içeren elektrolit çok fazla  $\text{H}^+$  iyonu içereceğinden ve bu  $\text{H}^+$  iyonları indirgeneceğinden, bu indirgenme sırasında metal iyonlarının kullanacağı elektronlar  $\text{H}^+$  iyonu kullandığından katodik verimde düşüş olur. Az  $\text{H}^+$  iyonu içeren elektrolitte yüksek akım yoğunluğunda da katodik ve anodik verimler yüksek çıkabilir. Verimlerin %100 çıkması ise soketteki bakırın  $\text{Cu}^{+2}$  yerine  $\text{Cu}^+$  olarak yükseltgenmesi ve bu  $\text{Cu}^{+2}$ 'lerinde katotta indirgenmesinden olduğu tahmin edilmektedir. Verimler hesaplanırken çözünme ve indirgenmenin  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu üzerinden yapıldığından  $\text{Cu}^+$  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 29-b'deki grafikten açıkça görülmekte ki katodik verimin yüksek olması için akım yoğunluğunun 10 A/dm<sup>2</sup>'nin üzerine çıkılması gerekmektedir. Bu nedenle optimize edilecek akım yoğunluğunun alt limitinin 10 A/dm<sup>2</sup> olmasına karar verilmiştir.

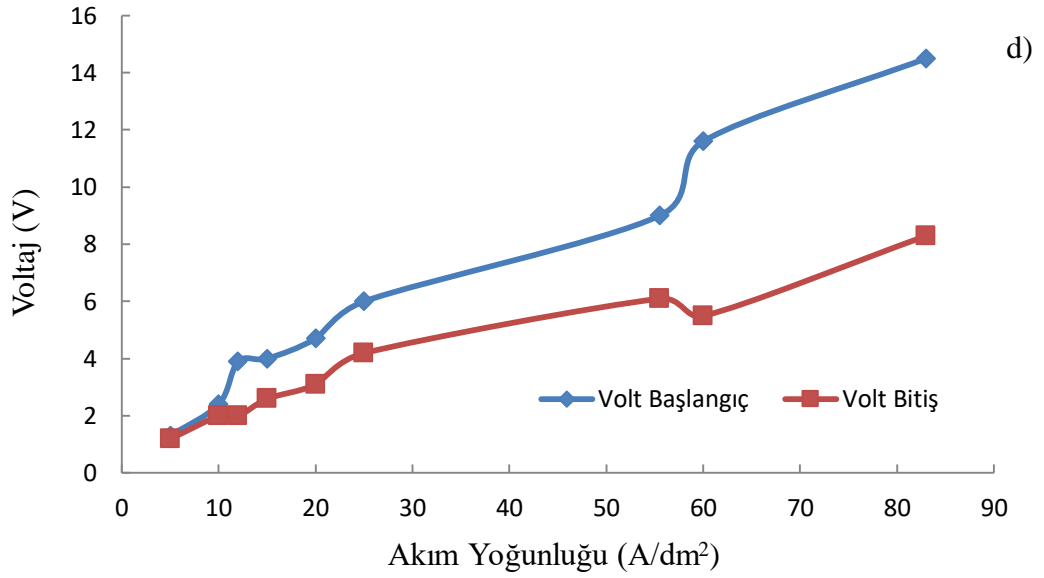
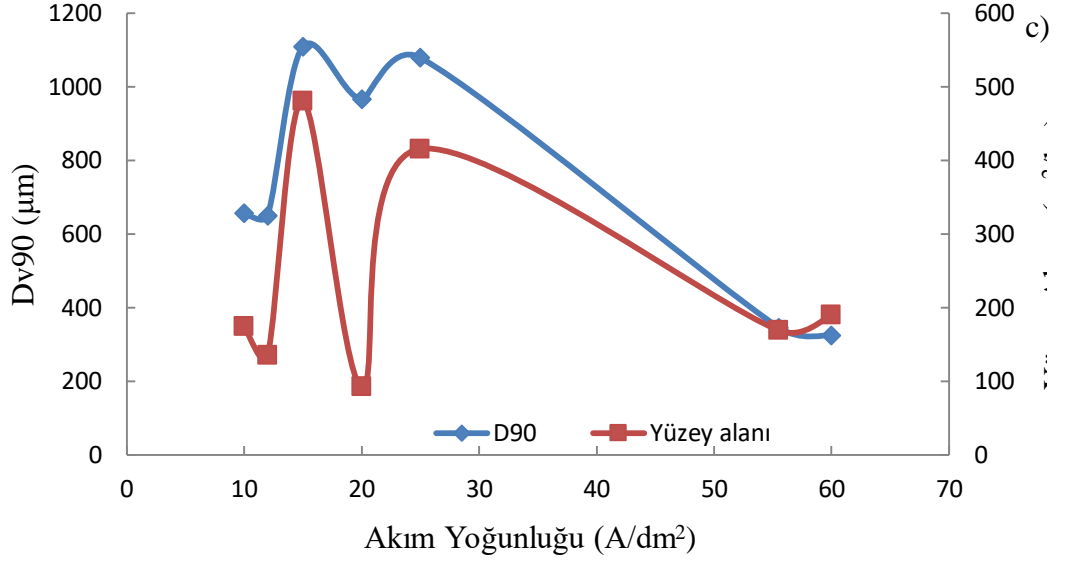
**Tablo 6** Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Akım Yoğunluğu A/dm <sup>2</sup>	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu <sup>+2</sup> ] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /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 29-c de katot elektrot yüzeyinde oluşan tozun boyutsal özelliklerinin akım yoğunluğuna bağlı değişimleri görülmektedir. Normalde akım yoğunluğu arttıkça tane boyutunun düşmesi beklenir. Şekil 29-c de bu durumun kısmen gerçekleştiği kısmen de gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun analizden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 29-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/dm<sup>2</sup> olmasına karar verilmiştir. Böylece optimize edilecek akım yoğunluğu aralığı 10-20 A/dm<sup>2</sup> olacaktır.





**Şekil 29** Bakır esaslı soketlerde akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

#### 4.2.3 Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme-Biriktirme 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 socketin 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  $\text{Cu}^{+2}$  ve %10 ethaline-%90 saf su içeren elektrolit kullanılarak  $15 \text{ A/dm}^2$  akım yoğunluğunda ve 200 rpm karıştırma hızında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve bunların sonuçları Tablo 7 ve Şekil 30'da sunulmuştur. Şekil 30 a ve b incelendiğinde anodik verimde ve çözünen socket miktarında artan sıcaklık ile pek bir değişiklik yoktur. Ancak yukarıda açıklandığı gibi sıcaklık  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  den  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ye çıktığında katodik verimde ve biriken toz miktarında bir miktar artış olmuştur. Fakat her nasılsa  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  de katodik verimde ciddi bir düşüş olmuştur. Artan sıcaklık ile toz boyutunun düşmesi beklenirken önce bir miktar artmış sonra şiddetli miktarda düşmüştür (Şekil 30-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 üretilecek toz metalin ancak yarısı elde edilebilir anlamına gelir.

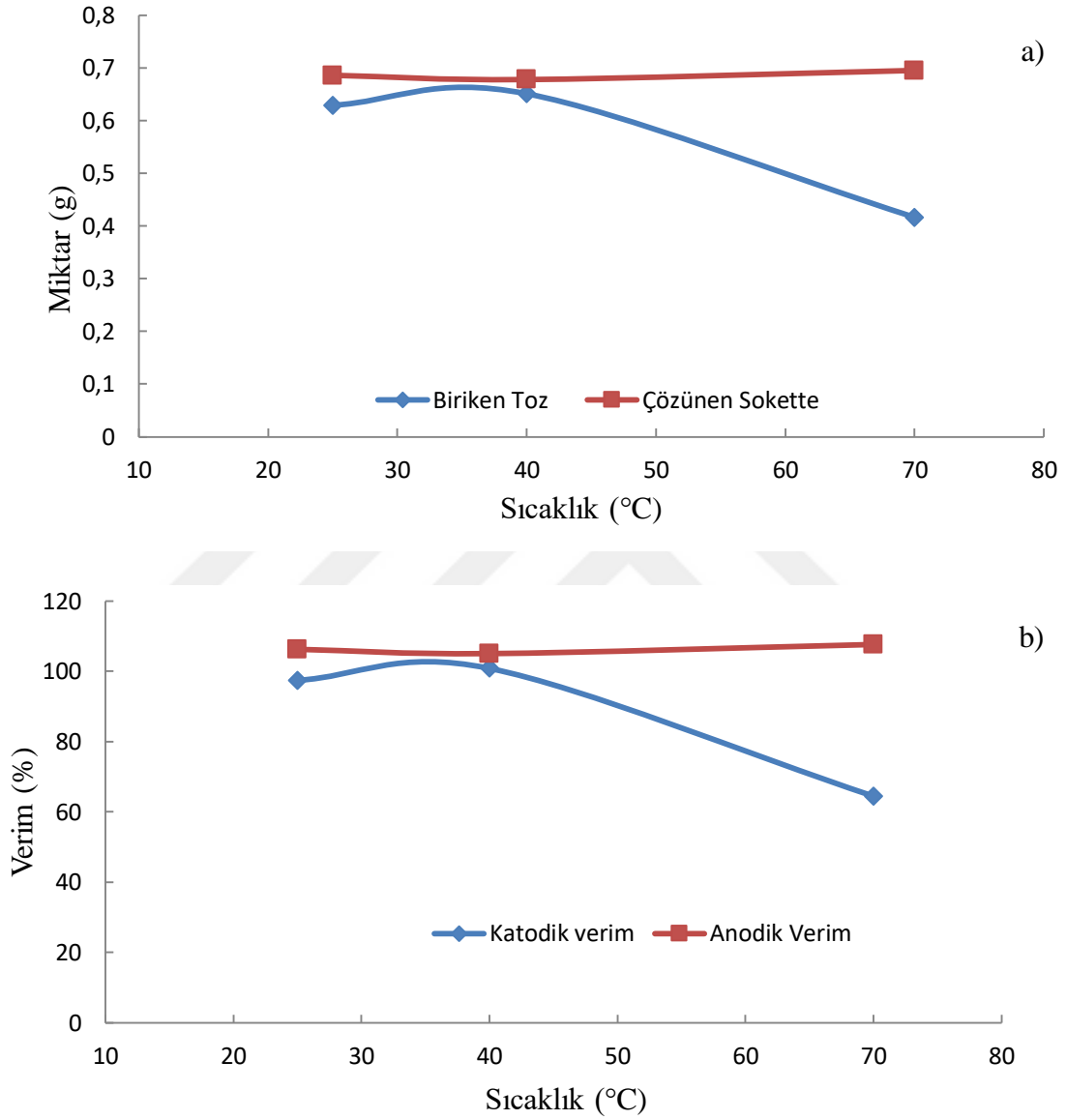
**Tablo 7** Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

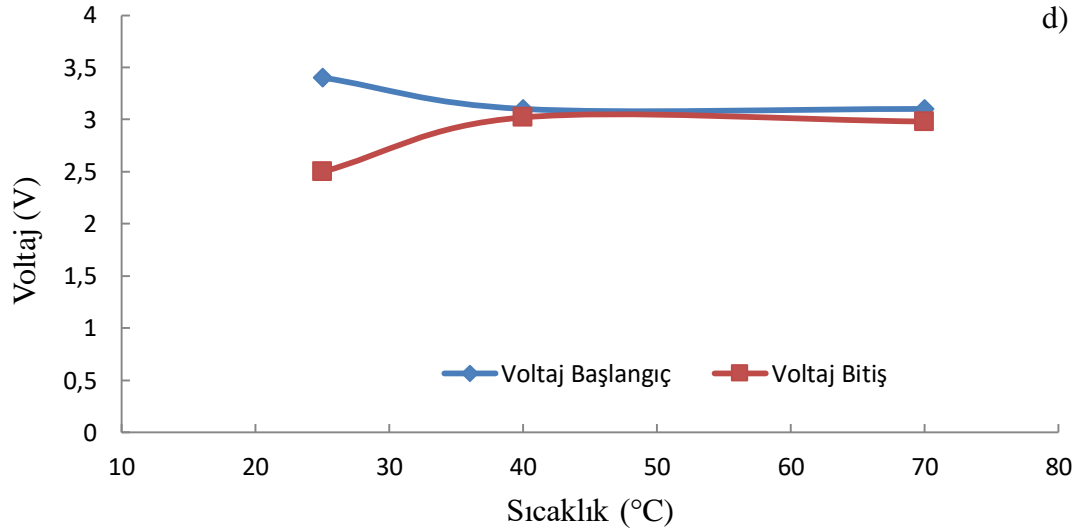
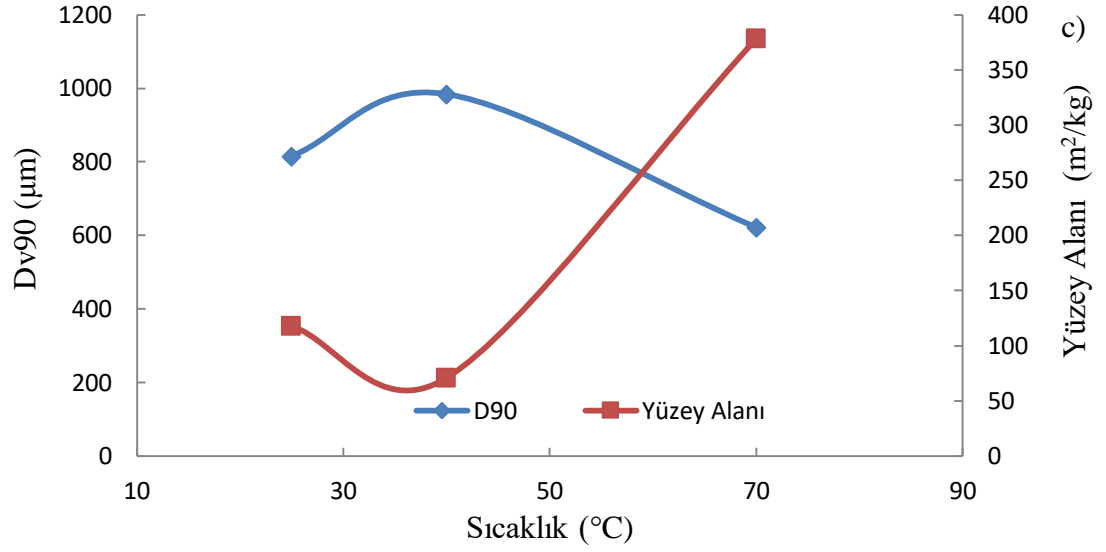
Sıcaklık (°C)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu <sup>+2</sup> ] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /kg)
25	0.686	0.629	106.3	97.5	600	21.9	321	815	117.9
40	0.678	0.651	105.0	100.9	1800	51.8	420	984	70.77
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 çökelecek 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, çözeltiye 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 30-b ve d ye göre optimize edilecek sıcaklık aralığı 25-55 °C olarak belirlenmiştir.

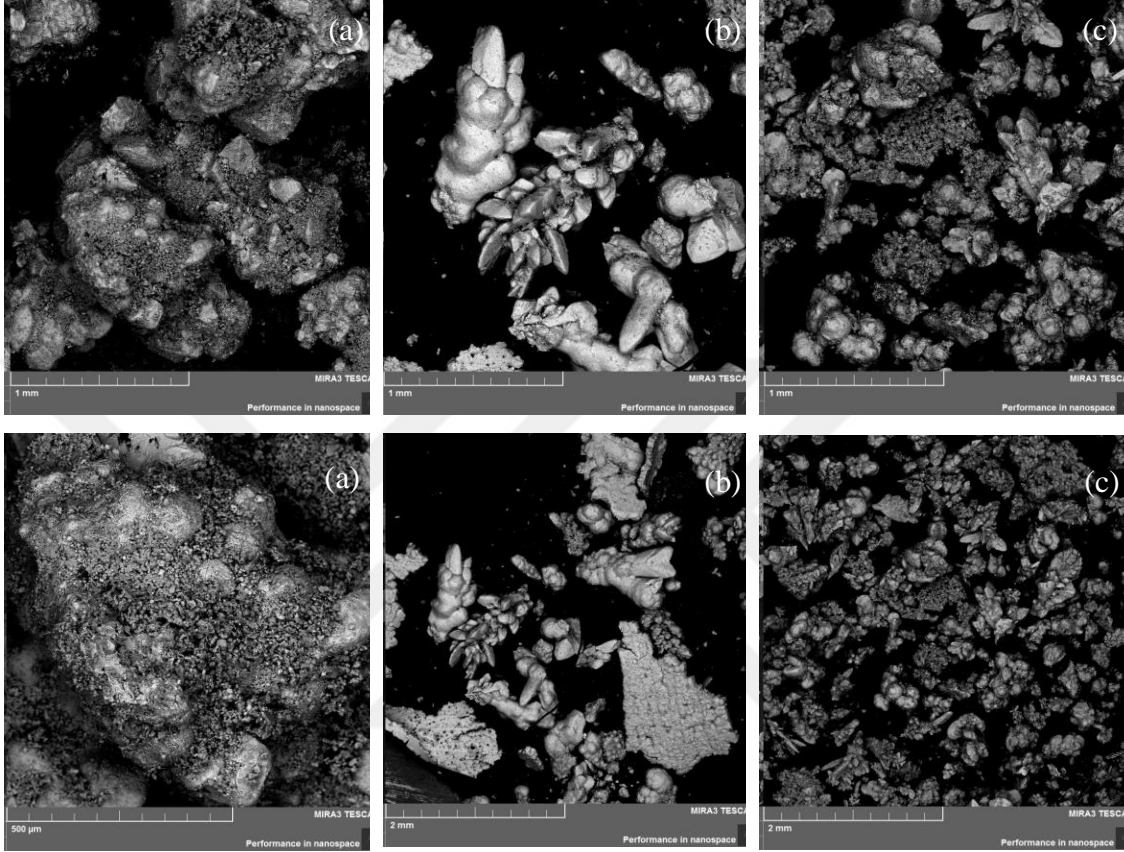




**Şekil 30** Bakır esaslı soketlerde elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Şekil 31’de 25 °C, 40 °C ve 70 °C de elde edilen tozların SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar Şekil 30-c deki tane boyutu analizinin ve spesifik yüzey 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 dağılımı 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 31 25 °C (a), 40 °C(b) ve 70 °C (c)'de elde edilen tozların SEM fotoğrafları

#### 4.2.4 Elektrolit Karıştırma Hızının Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi

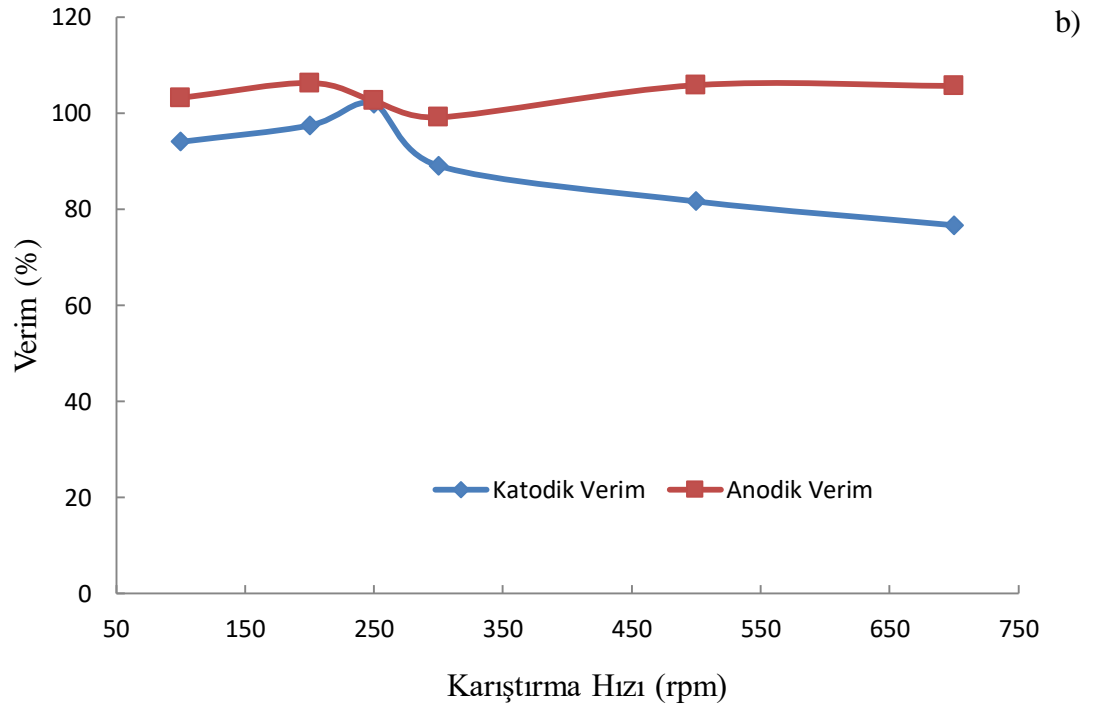
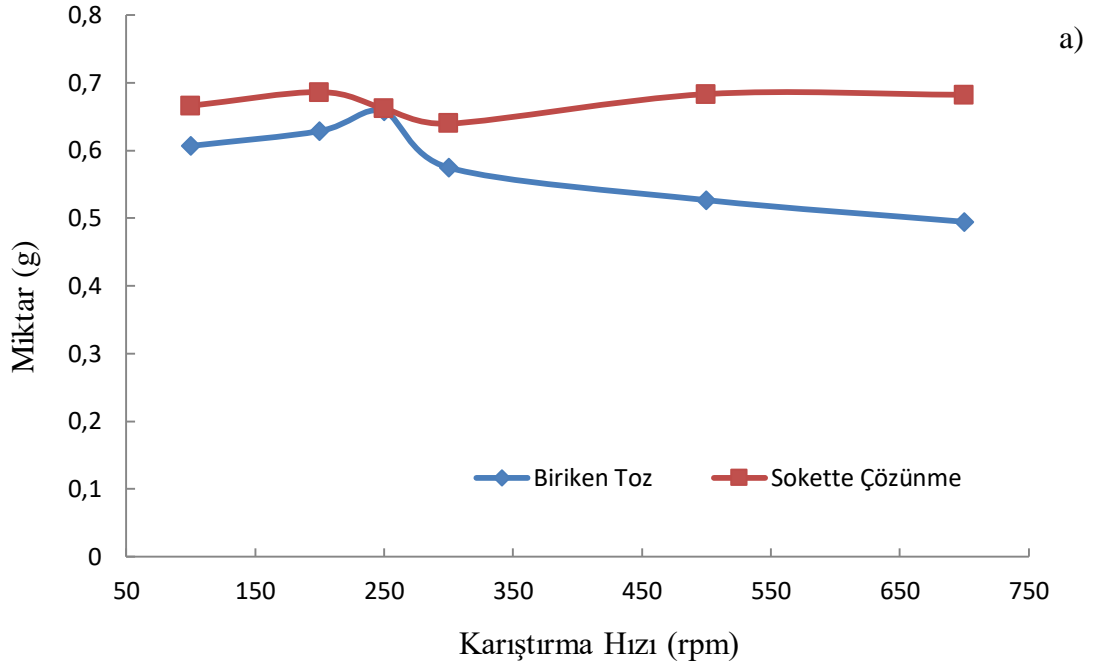
Elektro çözündürme-biriktirme prosesini ve üretilen toz metalin özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden biride önceki bölümlerde bahsedildiği gibi elektrolitin karıştırma hızıdır. Elektrolitin karıştırılması hem doğal difüzyonu artırır hem de elektrotların yüzeyindeki sınır (film) tabakalarının incelmelerini 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

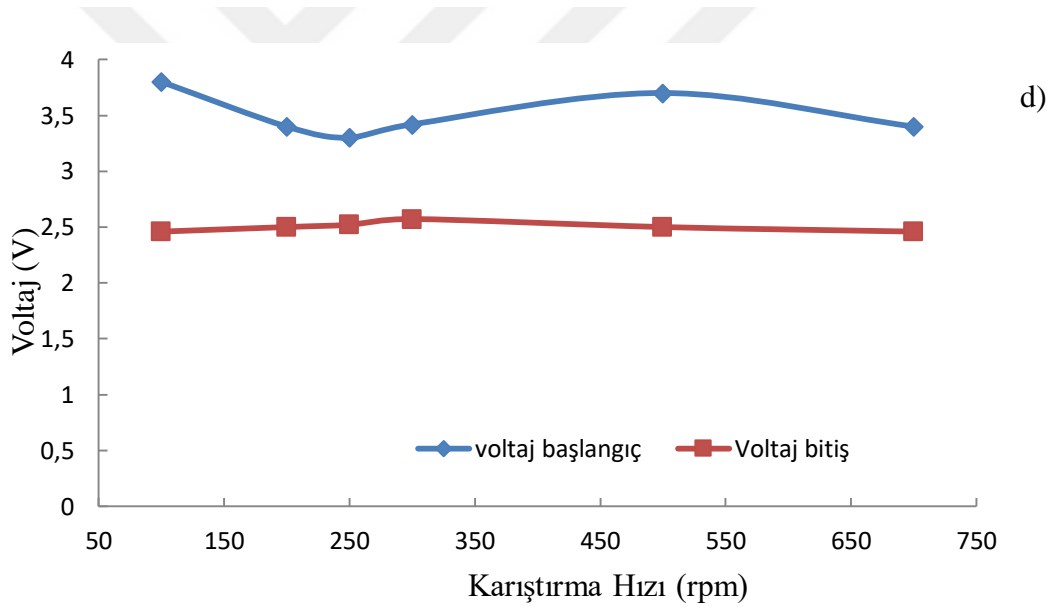
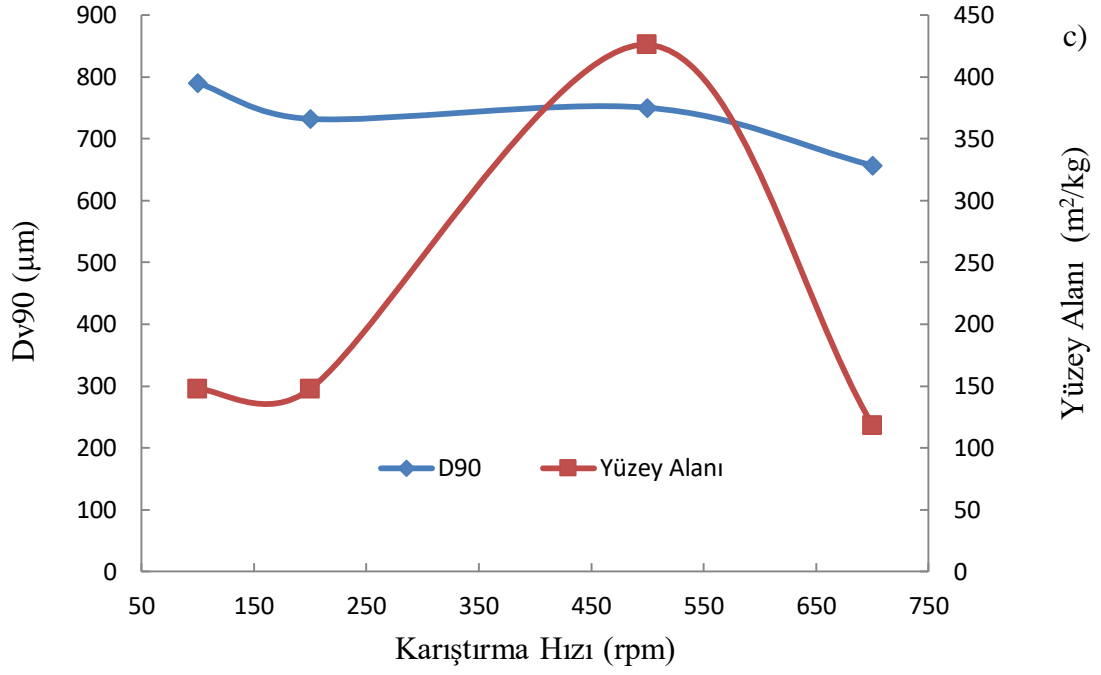
incelir. İtme kuvveti ne kadar büyük olursa olsun çok ince bir durgun tabaka mutlaka kalır. Yani karıştırma ne kadar hızlı olursa olsun mutlaka elektrot yüzeyinde incede olsa bir film tabakası var olacaktır.

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<sup>+2</sup>-%10 ethaline-%90 saf su elektrolit kompozisyonu ve akım yoğunluğu 15 A/dm<sup>2</sup> olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 7 ve Şekil 32’de verilmiştir. Şekil 32 a ve b incelendiğinde karıştırma hızı 300 rpm’nin üzerine çıktığında katodik verim ile anodik verim arasındaki fark çok artmakta ayrıca katodik verim düşmektedir. Bu nedenle karıştırma hızının 300 rpm’nin 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 8** Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette Çözünme (g)	Katodik Birikim Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu <sup>+2</sup> ] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /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 32** Bakır esaslı soketlerde elektrolit karıştırma hızının elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi

### 4.3. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Ön çalışmalar sonunda elde edilen veriler doğrultusunda, derin ötektik solvent içeren (su+ethaline) elektrolitler ile bakır esaslı soketlerin elektro çözündürme-biriktirme parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır.

#### 4.3.1. İyonik Sıvı İçeren Elektrolit ile Bakır Esaslı Soketlerin Elektro Çözündürme-Biriktirme Parametrelerinin Optimizasyonu

Yapılan deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizayna (MKD) uygun olarak tasarlanmıştır. Tablo 9’da 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 9** Birim zamanda soket çözünme miktarını, 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 <sup>2</sup> )	X <sub>1</sub>		12	16	20	
Cu <sup>+2</sup> Derişimi (g/L)	X <sub>2</sub>		18	28	38	
Karıştırma Hızı (rpm)	X <sub>3</sub>		100	175	250	
Sıcaklık (°C)	X <sub>4</sub>		25	40	55	

Tablo 10’da 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 10’da sunulmuştur. Modelden elde edilen veriler deneyden elde edilen veriler ile kısmen uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

**Tablo 10** Optimizasyon için geliştirilen model deney tasarımı

Ru n	X 1	X 2	X <sub>3</sub>	X 4	Deney sonuçları				Model sonuçları (simülasyon)				Deney sonuçları	
					S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V. (%)	A.V. (%)	S.Ç. (gr)	B.T. (gr)	K.V. (%)	A.V. (%)	Bş (V)	Bt (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 10’da verilen deney tasarımı sonucunda yapılan deneylerden katot elektrot üzerinde biriken tozların XRF ile yapılan kimyasal analizlerinin sonuçları Tablo 11’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. Bu analizler Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı ile yapılmıştır.

**Tablo 11** Optimizasyon deneylerinde elde edilen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri

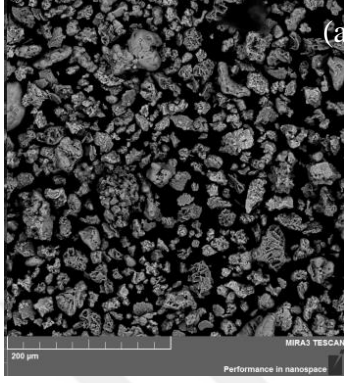
Run	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Y. A. (m <sup>2</sup> /kg)	E. [Cu <sup>+2</sup> ] D. (ppm)	Ağ. % toz metal kompozisyonu				
						Cu	Sn	Fe	Co	Si
1	19	689	2170	113	1600	88.12	11.33	0.18	0.14	0.00
2	35	89	173	126	1600	91.87	6.94	0.41	0.19	0.16
3	37	371	739	152	2900	98.08	1.47	0.17	0.09	0.00
4	158	1410	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

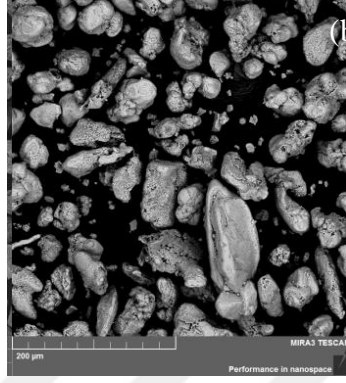
(Kısaltmalar: Y:A.; Yüzey Alanı, E. [Cu<sup>+2</sup>] D.; Elektrolit [Cu<sup>+2</sup>] Değişimi.)

Tablo 10'da Run 1, 4, 18, 22, 27 ve 30 kodları ile verilen optimizasyon deneylerinden elde edilen tozların SEM fotoğrafları sunulmuştur. Deney şartları Tablo 9'da verilen X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> ve X<sub>4</sub> kodları ile fotoğrafların altında verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde toz boyutunu elektrolitteki Cu<sup>+2</sup> derişiminin (X<sub>2</sub>) çok büyük etkisi olduğu görülmektedir.

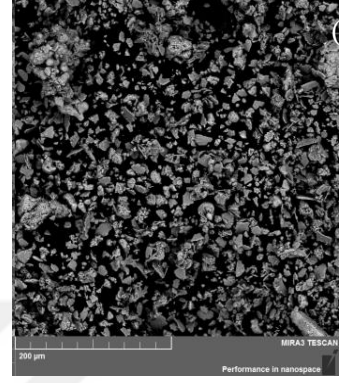
Başka bir ifadeyle artan  $\text{Cu}^{+2}$  derişimi ile toz boyutunun çok büyüdüğü (Şekil 33 b, d ve e) görülmektedir. Ayrıca karıştırma hızının tane boyutunu küçülttüğü Şekil 33 a ve c'den görülmektedir. Deney parametrelerinin toz partiküllerinin geometrik şeklini de etkilediği Sekil 8.1. g, h ve i'de görülmektedir. Plaka şeklinde ve küresele yakın formlarda veya dentritik yapıda toz partikülleri oluşabilmektedir.



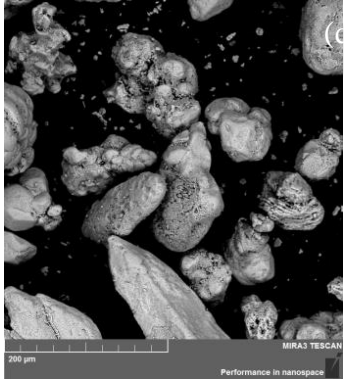
X<sub>1</sub>: 20, X<sub>2</sub>:18, X<sub>3</sub>: 100 X<sub>4</sub>:  
25



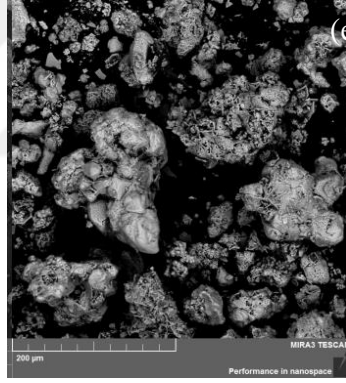
X<sub>1</sub>: 16, X<sub>2</sub>:28, X<sub>3</sub>: 281 X<sub>4</sub>:  
40



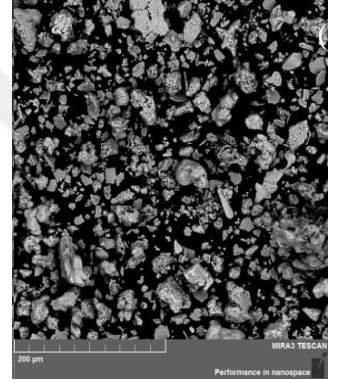
X<sub>1</sub>: 20, X<sub>2</sub>:18, X<sub>3</sub>: 250 X<sub>4</sub>:  
25



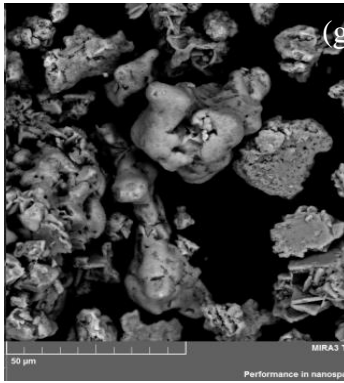
X<sub>1</sub>: 16, X<sub>2</sub>:28, X<sub>3</sub>: 175 X<sub>4</sub>:  
61



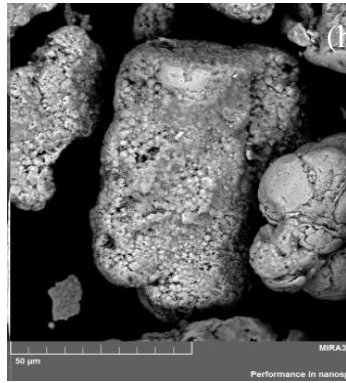
X<sub>1</sub>: 10, X<sub>2</sub>:28, X<sub>3</sub>: 175 X<sub>4</sub>:  
40



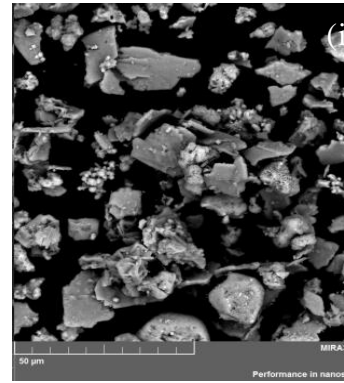
X<sub>1</sub>: 12, X<sub>2</sub>:18, X<sub>3</sub>: 250 X<sub>4</sub>:  
25



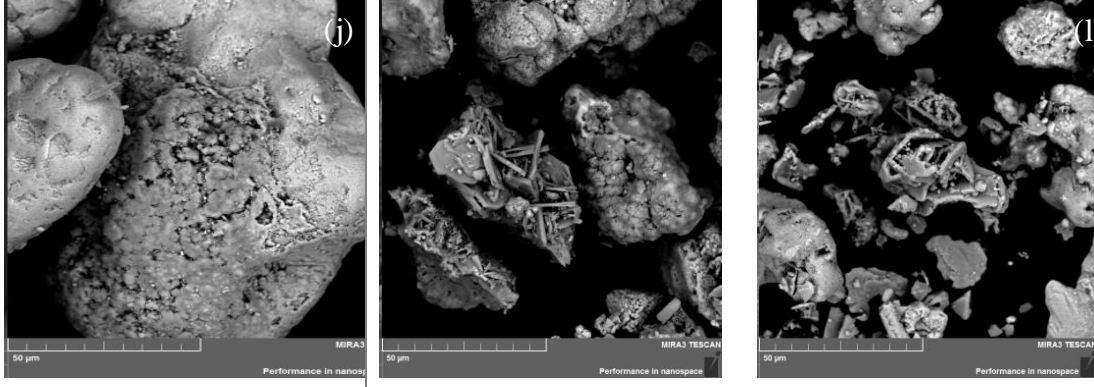
a'nın 5 kat büyütülmüşü.



b'nin 5 kat büyütülmüşü.



c'nin 5 kat büyütülmüşü.



d'nin 5 kat büyütülmüşü.

e'nin 5 kat büyütülmüşü.

f'nin 5 kat büyütülmüşü.

**Şekil 33** Optimizasyon denelerinde üretilen bazı metal tozlarının SEM fotoğrafları

#### 4.3.2. 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 12'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 12'de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde bakır esaslı socketin birim zamanda çözünme miktarını ve anodik verimi gösteren modellerin (Tablo 14 ve 15), socket çözünme prosesini ve anodik verimi açıklayan bir modeller olduğu görülmektedir. Ancak Tablo 15'de 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 14'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 12). 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 yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri ise 23,39 olarak bulunmuştur. Bu ise modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Benzer şekilde Tablo 15'deki anodik verim ANOVA tablosu da yorumlanır. Kısaca yazılacak olursa anodik verim için oluşturulan model, anodik verim prosesinin %58'ini açıklayabilmektedir. Tablo 13'deki katot elektrot üzerinde biriken toz miktarı ANOVA tablosu da modelin prosesi %72,46 ( $R^2_{adj}$ : 0,724629) oranında açıklayabildiğini ancak güvenilirliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Tablo 14'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 kullanılamayacağını göstermektedir.

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

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

Anodik verimi tanımlayan modelin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Anodik Verim (\%)} = & 194,1116-(6,71858*X_1)-(1,17453*X_2)-(0,1386*X_3)- \\ & (0,25183*X_4)+(0,071915*X_1*X_2)+(0,008008*X_1*X_3)+(0,062503*X_1*X_4)+ \\ & 0,002467*X_2*X_3)-(0,01087*X_2*X_4)-(0,00181*X_3*X_4) \end{aligned} \quad [5]$$

**Tablo 12** 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 <sub>1</sub> -Akım Yoğunluğu	0,453817	1	0,453817	504,9034	< 0.0001	
X <sub>2</sub> -[Cu <sup>+2</sup> ]	9,2E-05	1	9,2E-05	0,102319	0.7527	
X <sub>3</sub> -Karıştırma Hızı	0,000307	1	0,000307	0,341428	0.5663	
X <sub>4</sub> -Sıcaklık	0,0066	1	0,0066	7,342785	0.0144	
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	0,006241	1	0,006241	6,943547	0.0168	
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0,003192	1	0,003192	3,551601	0.0757	
X <sub>1</sub> *X <sub>4</sub>	0,014042	1	0,014042	15,62298	0.0009	
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	0,001806	1	0,001806	2,009579	0.1734	
X <sub>2</sub> *X <sub>4</sub>	0,001722	1	0,001722	1,916123	0.1832	
X <sub>3</sub> *X <sub>4</sub>	0,004096	1	0,004096	4,557085	0.0468	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	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			
<b>Toplam</b>	0,510699	29				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,96832					
<b>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></b>	0,948961					
<b>Pred R-Squared</b>	0,927356					
<b>Doğru kesinlik</b>	23,38629					

**Tablo 13** Bakır 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	0.453748	12	0.037812	7.35937	0.0001	Anlamlı
X <sub>1</sub> -Akım Yoğunluğu	0.387044	1	0.387044	75.32996	< 0.0001	
X <sub>2</sub> -[Cu <sup>+2</sup> ]	0.001897	1	0.001897	0.369257	0.5514	
X <sub>3</sub> -Karıştırma Hızı	0.000107	1	0.000107	0.020741	0.8872	
X <sub>4</sub> -Sıcaklık	0.009651	1	0.009651	1.878344	0.1883	
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	0.002862	1	0.002862	0.557077	0.4656	
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	0.001156	1	0.001156	0.224991	0.6413	
X <sub>1</sub> *X <sub>4</sub>	0.01	1	0.01	1.946289	0.1809	
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	2.25E-06	1	2.25E-06	0.000438	0.9835	
X <sub>2</sub> *X <sub>4</sub>	0.004692	1	0.004692	0.913248	0.3526	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.012674	1	0.012674	2.466649	0.1347	
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	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			
<b>Toplam</b>	0.541093	29				
<b>R<sup>2</sup></b>	0.838576					
<b>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></b>	0.724629					
<b>Pred R-Squared</b>	0.361828					
<b>Doğru kesinlik</b>	10.46906					

**Tablo 14** Katodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu

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



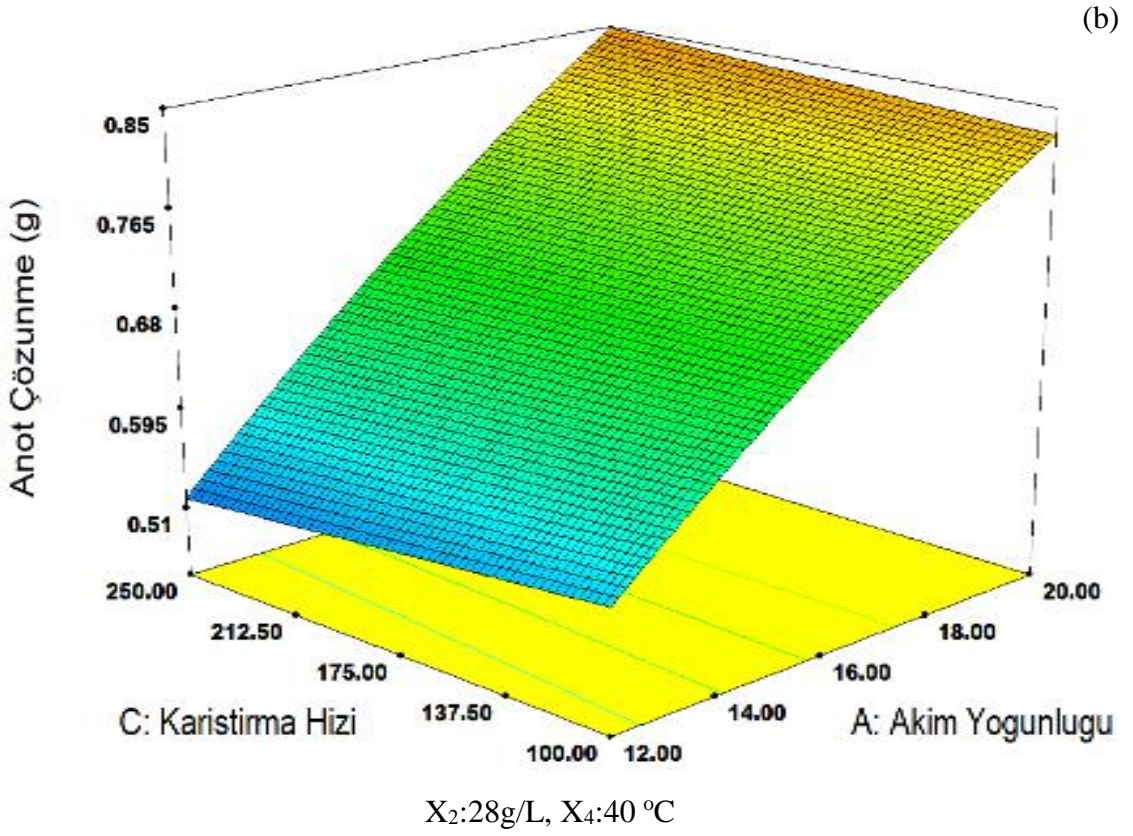
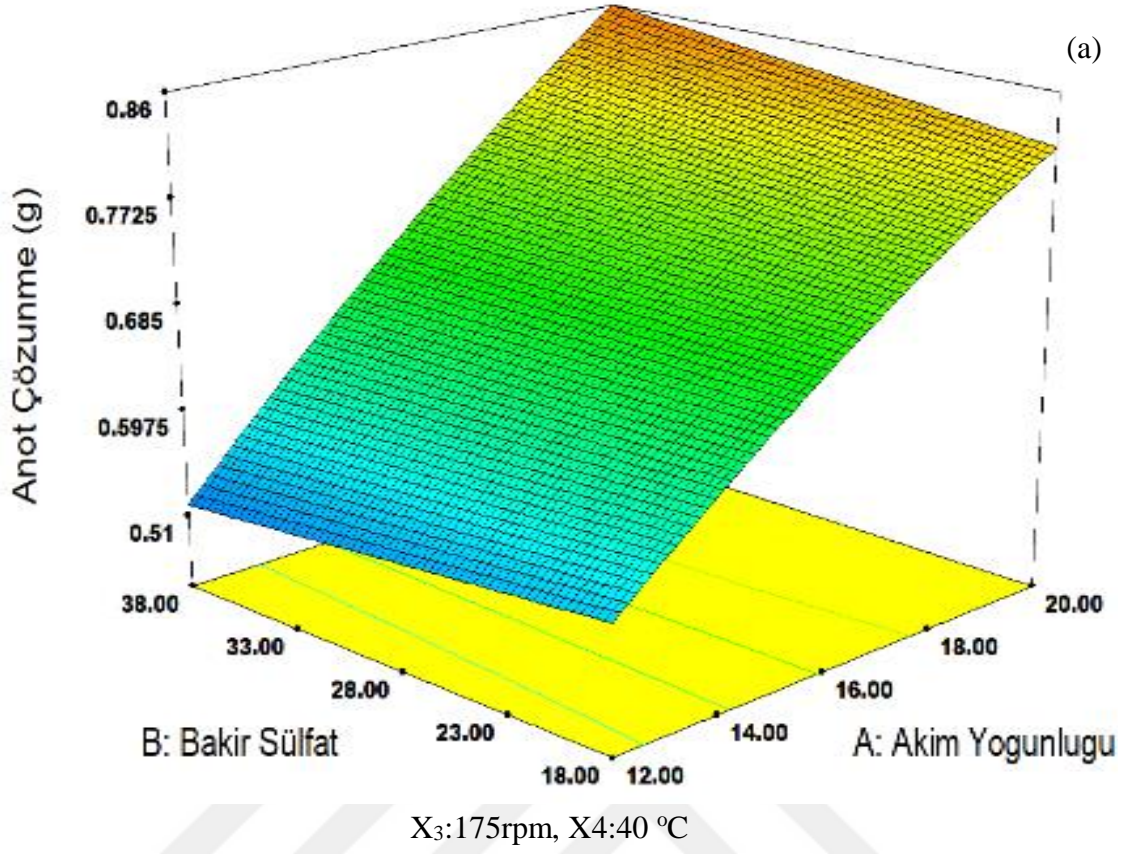
**Tablo 15** Anodik verimde kullanılan modelin ANOVA tablosu

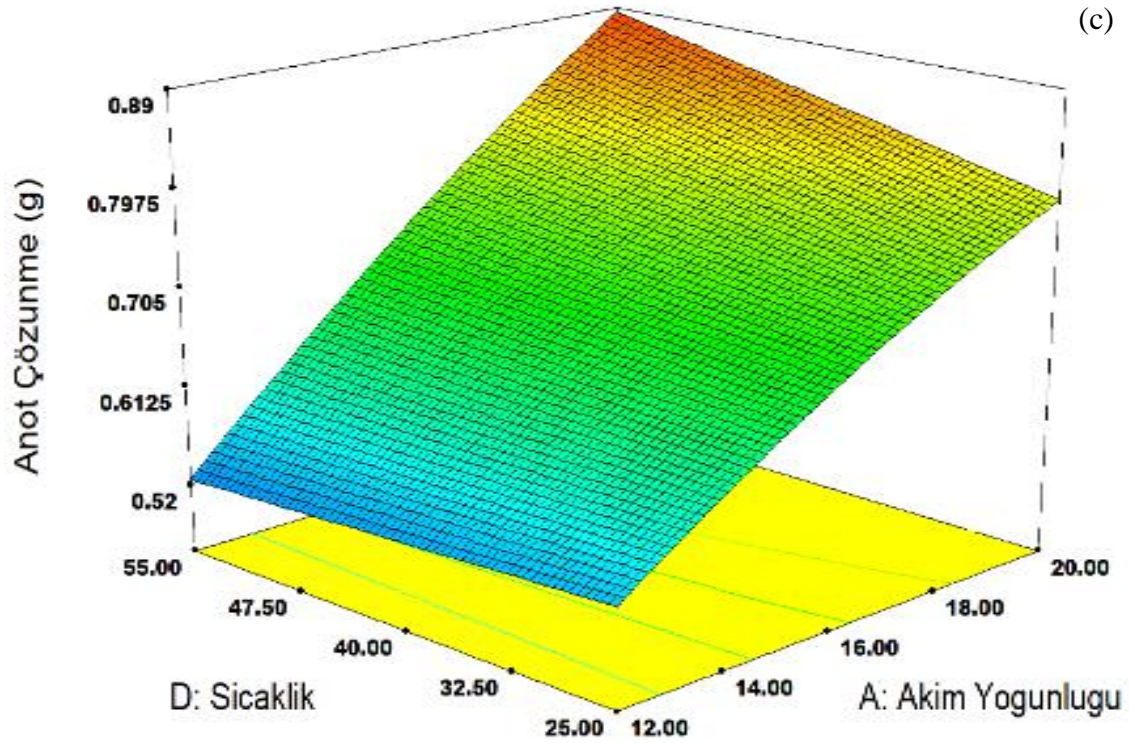
<b>Faktör</b>	<b>Kareler Toplamı</b>	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Kareler Ortalaması</b>	<b>F Değeri</b>	<b>P Değeri</b>	
<b>Model</b>	915.5038	10	91.55038	5.001845	0.0013	Anlamlı
<b>X<sub>1</sub>-Akım Yoğunluğu</b>	206.5493	1	206.5493	11.2848	0.0033	
<b>X<sub>2</sub>-Bakir Sülfat</b>	1.471338	1	1.471338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

### 4.3.3. Soket Çözünme Miktarını etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

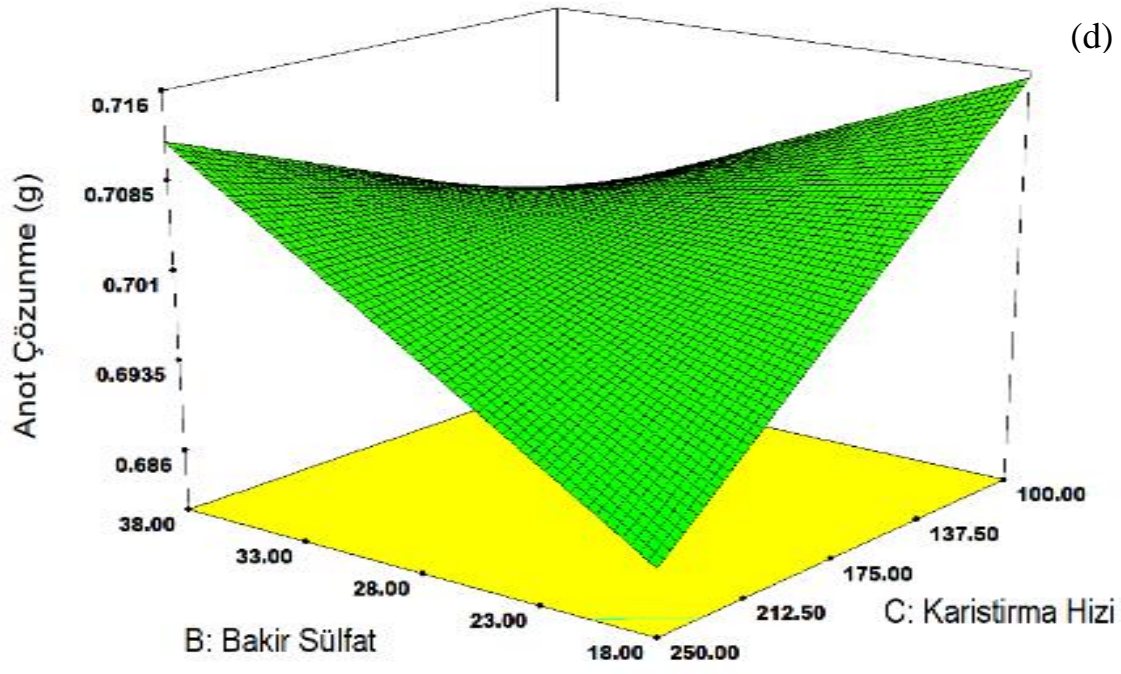
Geliştirilen model sayesinde elektro çözündürme parametrelerinin soket çözünme miktarını nasıl etkilediğini simüle eden grafikler çizilmiş ve bunlar Şekil 34'de sunulmuştur. Bu grafiklerde anot elektrot soketin çözünme miktarının iki elektroliz parametresine bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. Diğer elektroliz parametreleri de Tablo 9'da orta değer (0) olarak verilen şartlarda sabit tutularak bu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Başka bir ifade ile grafiklerin altında sabit tutulan bu parametreler değerleriyle birlikte verilmiştir.

Şekil 34'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 göstermektedir. Elektrolit  $[Cu^{+2}]$ 'nin, karıştırma hızının ve sıcaklığının ise arttırılmasının optimize edilen aralıkta soket çözünme miktarına çok olmasa da pozitif bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Şekil 34-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 34-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 34-e'deki grafik incelendiğinde maksimum soket çözünme miktarının minimum karıştırma hızı (100 rpm) ve maksimum sıcaklıkta (55°C) olduğu anlaşılmaktadır. Bu şartlardan uzaklaştıkça genel olarak soket çözünme miktarının azaldığı görülmektedir.

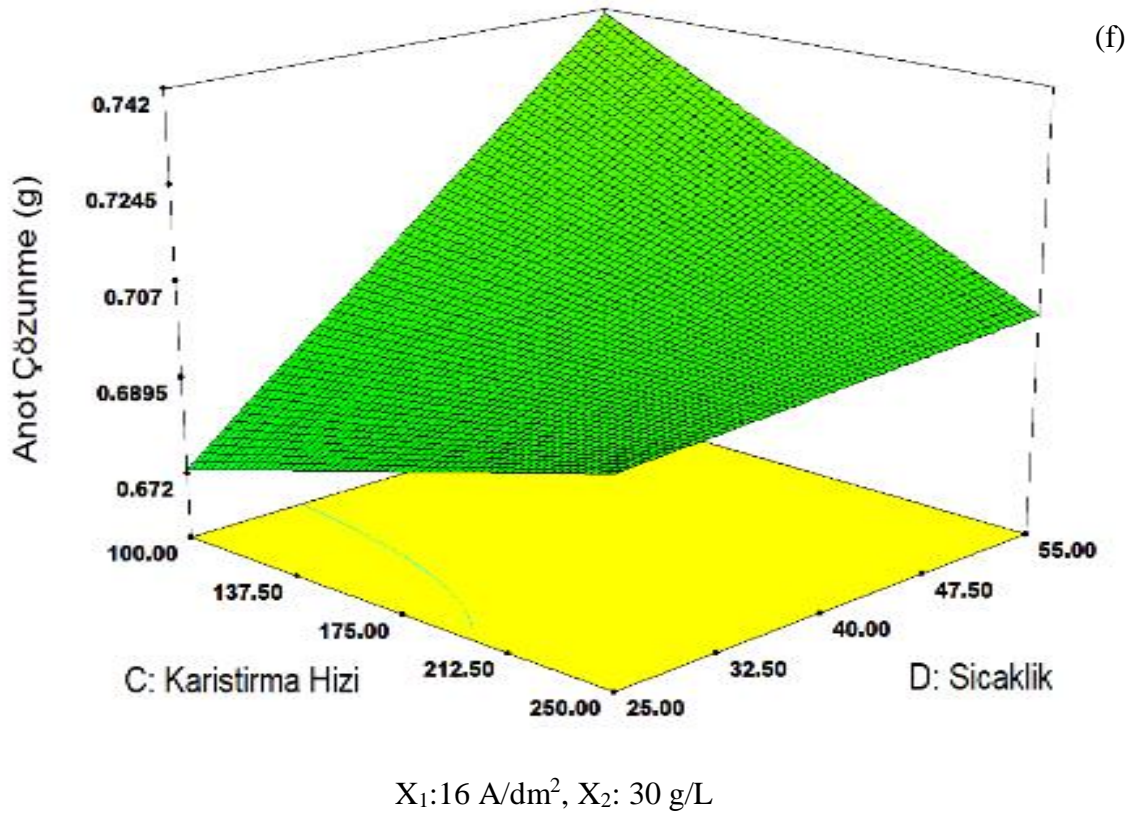
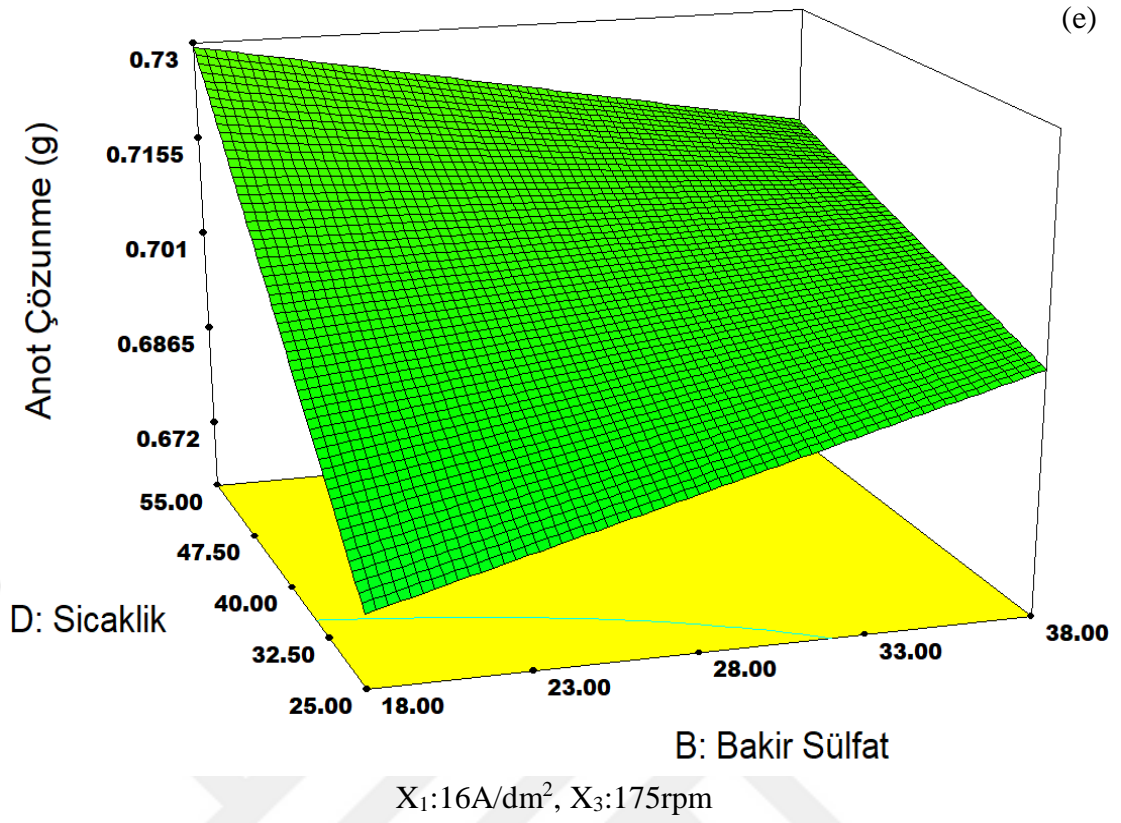




$X_2:28\text{g/L}$ ,  $X_3:175\text{rpm}$



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

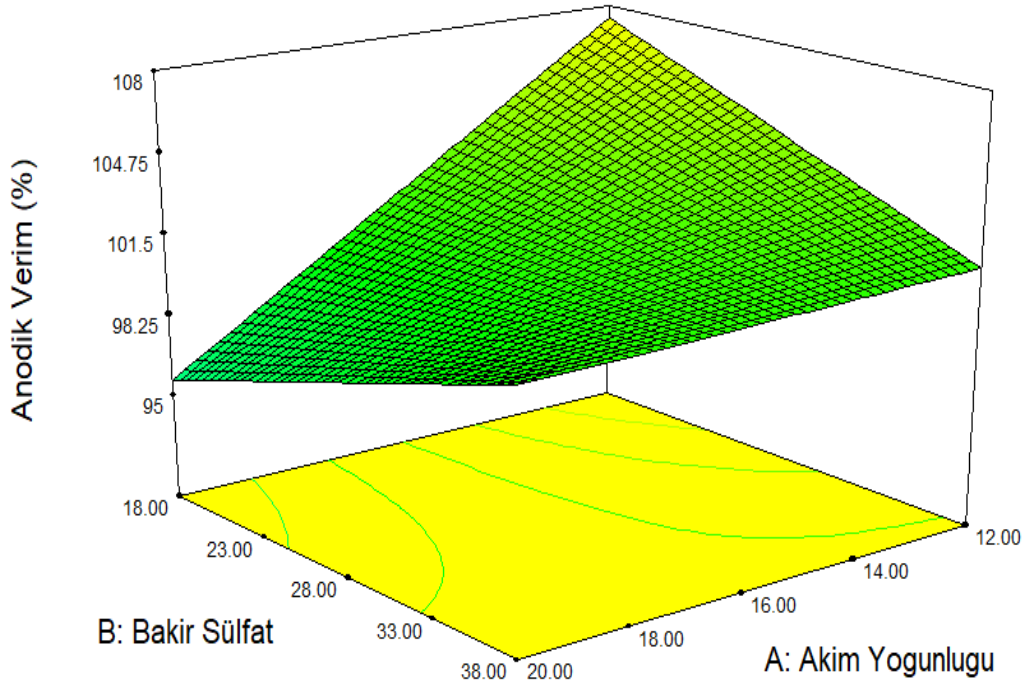


Şekil 34 Soket çözünme miktarını simüle eden grafikler

#### 4.3.4. Anodik Verimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi

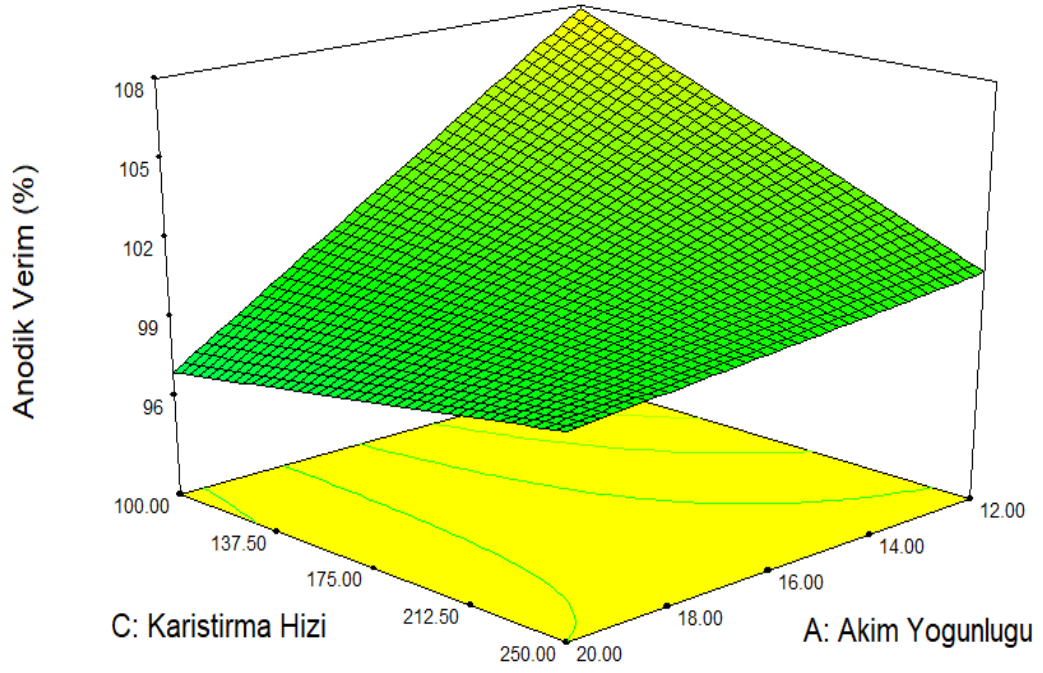
Elektroliz parametrelerinin anodik verimi nasıl etkilediğini gösteren simülasyon grafikleri Şekil 35’de sunulmuştur. Bu grafikler bir önceki bölümde açıklandığı gibi çizilmiştir. Şekil 35-a da görüldüğü üzere akım yoğunluğunun ve bakır derişiminin minimum olduğu (sırasıyla 12 A/dm<sup>2</sup> ve 18 g/L) noktada anodik verim maksimum olmaktadır. Anodik verimin minimum olduğu durum ise akım yoğunluğunun maksimum, bakır derişiminin minimum olduğu noktadır. Şekil 35-b de ise azalan akım yoğunluğu ve karıştırma hızı ile anodik verimin arttığı görülmektedir. Şekil 35-c de artan sıcaklığın anodik verimin arttırılmasında önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Bu grafikte artan akım yoğunluğu ile birlikte anodik verimin düştüğü fakat bu negatif etkinin artan sıcaklık ile ortadan kaldırılabileceği anlaşılmaktadır. Şekil 35-d de karıştırma hızındaki artışın anodik verimi lineer olarak düşürdüğü fakat artan bakır derişiminin anodik verimi arttırdığı görülmektedir. 35-e ve f’de sıcaklığın anodik verim üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

(a)



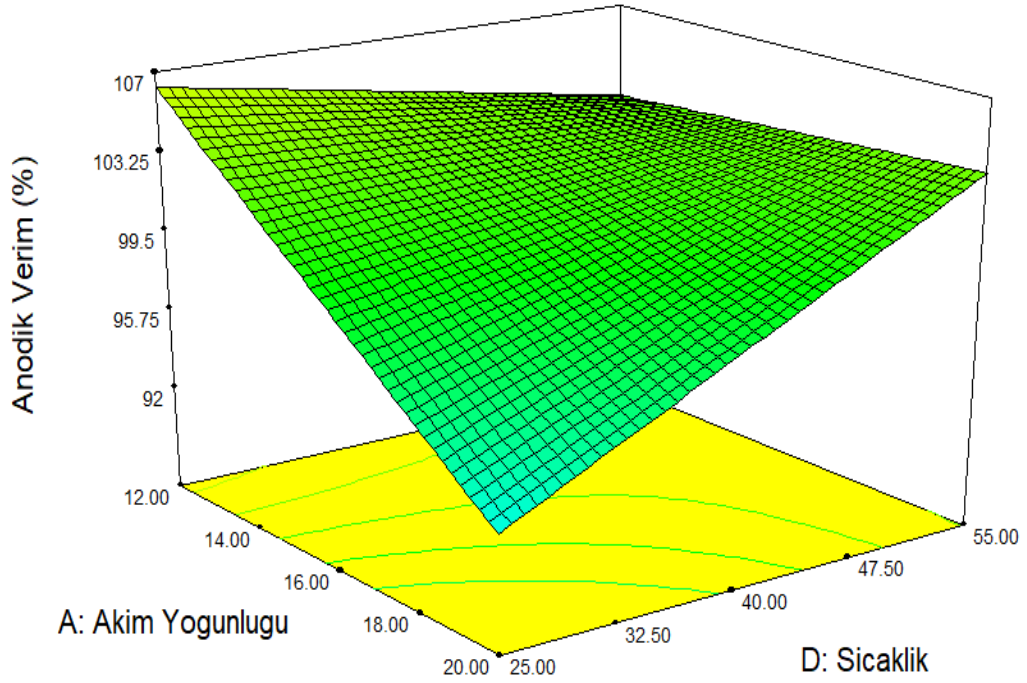
X<sub>3</sub>:175 rpm, X<sub>4</sub>:40 °C

(b)



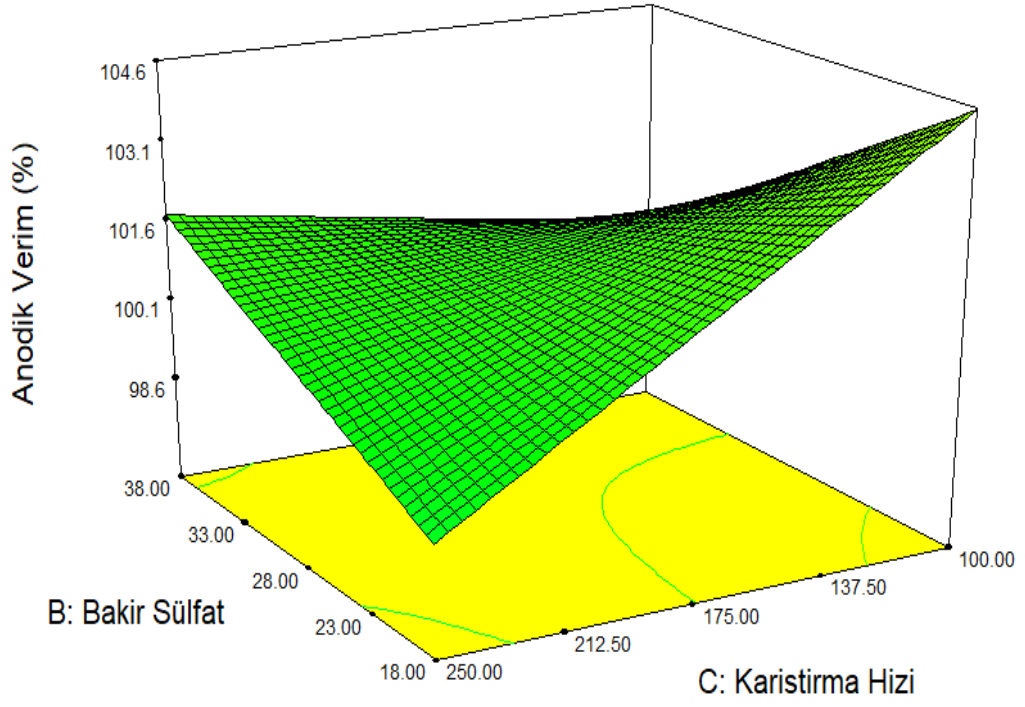
$X_2:28\text{g/L}$ ,  $X_4:40^\circ\text{C}$

(c)



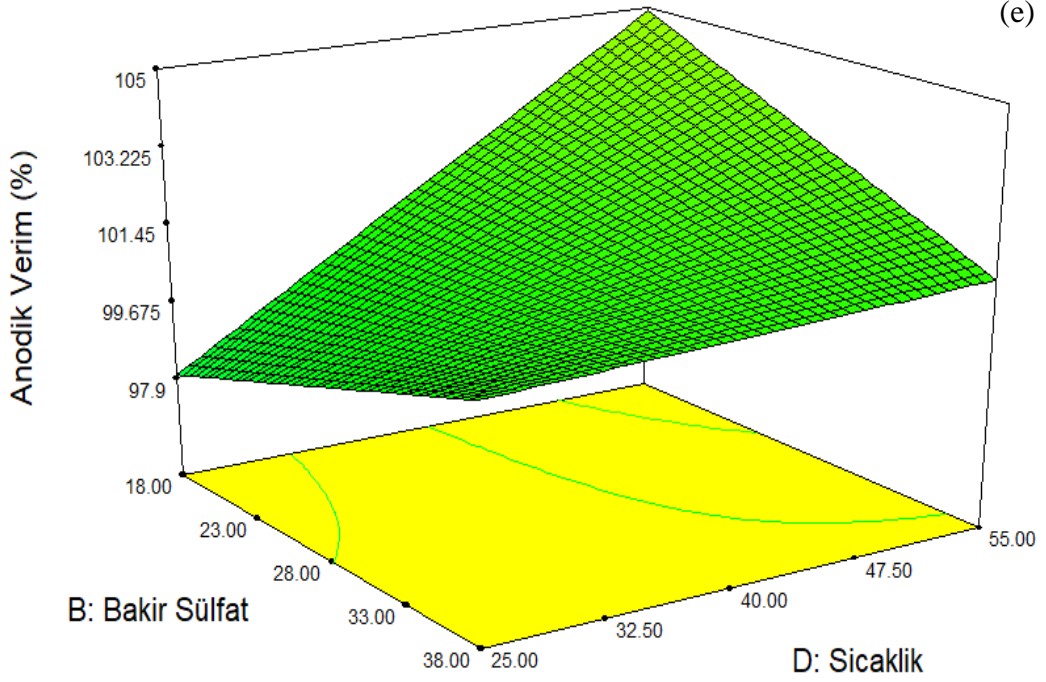
$X_2:28\text{g/L}$ ,  $X_3:175\text{ rpm}$

(d)



$X_1: 16 \text{ A/dm}^2, X_4: 40,41 \text{ }^\circ\text{C}$

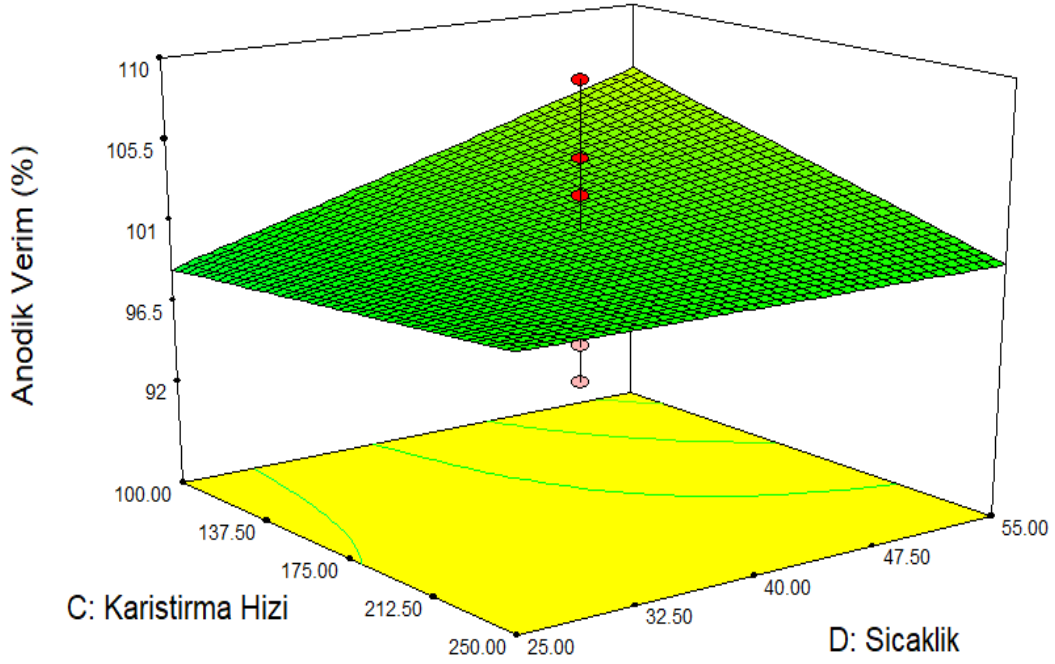
(e)



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



(f)



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

Şekil 35 Anodik verimi simüle eden grafikler

#### 4.3.5. Soket Çözünme Miktarı ve Anodik Verimin Optimizasyonu

Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinden ilk 10 adeti Tablo 16'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 programı ile amaç fonksiyonları (soket çözünme miktarı ve anodik verim) maksimum yapan optimum değişken değerleri Tablo 16'da görüldüğü gibidir.

**Tablo 16** Soket çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan elektroliz parametrelerinin listesi

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

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında amaçlanan, elmas takviyeli kesici soketlerin hurdalarının geri dönüştürülebilirliğinin incelenmesidir. Kesici soketlerin karakterizasyonu ile başlayarak elektrokimyasal yöntemlerle elektro çözündürme-biriktirme prosesleri çevresel zararları olmayan, iyonik sıvılara nispeten daha ucuz ve yeni bir çözücü sınıfı olan derin ötektik solventler (DES) kullanılmıştır. Diğer çalışmalara nispeten daha düşük maliyetler ve daha nitelikli geri dönüşüm prosesi geliştirilmesi amaçlanarak, yüksek proses verimliliği ile hurdalardan ikincil hammaddeler üretilmesi şartları incelenmiştir.

Bu amaçlar doğrultusunda yapılan çalışmalar beş aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada soketleri karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri ile, uygun çözücü elektrolit belirlenirken kullanılacak metal tuzları oranları belirlenmiştir. İkinci aşamada uygun çözücü belirleme kısmıdır. Bu aşamada Ethaline ve Üre derin ötektik çözücüleri denenmiş ve Ethaline çözücüsü belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise Ethaline iyonik sıvısı için polarizasyon çalışmaları yapılmış ve ön çalışmalar için uygun elektrolit derişimi ve akım yoğunlukları belirlenmiştir. Dördüncü aşamada ise ön deneyler yapılmıştır. Ön deneylerde  $Cu^{+2}$  derişiminin etkisi incelenmiştir. Sonrasında akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Sonrasında elektrolit sıcaklığının etkisi incelenmiştir. En son olarak ise elektrolit karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Yapılan bu ön çalışmalar ile optime edilecek değer aralıkları belirlenmiştir. Beşinci ve son aşama olarak ise optimizasyon çalışmaları yapılmış ve elektro çözündürme-biriktirme işlemleri için optimum değerler belirlenmiştir.

Deney soketlerinin karakterizasyon işlemlerinde deney soketlerine XRF ve EDS analizleri yapılmıştır. Deney soketlerinin içeriği belirlenmiştir. Deney soketlerinin %80,79 Cu, %11,18 Sn, %0,26 Co, %4,88 Fe ve eser miktarlarda diğer metaller bulunmaktadır.

Üre ve Ethaline derin ötektik solventler ile yapılan ön çalışmalarda sokette azalma miktarı ve katotta biriken toz miktarı göz önüne alındığında Ethaline iyonik sıvısı elektro çözündürme-biriktirme çalışmaları için kullanılmasına karar verilmiştir.

Ethaline iyonik sıvısının iletkenliğinin düşük olması ve elektrolit direncinin yüksek olması sebebi ile sulu elektrolitinin kullanılabilirliği test edilmiştir. %0-50-70-90 su miktarları ile Ethaline deri ötektik solventi karıştırılmış, polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Polarizasyon çalışmalarında limit akımının %10 ethaline %90 su ile

hazırlanan elektrolitin yüksek olduğu görülmüştür. Elektrolit direnci de bu elektrolitte çok düşmüştür. Uygun elektrolitin %10 ethaline %90 su ile hazırlanan elektrolit olduğu belirlenmiştir.

Güç kaynağında 2'li elektrot sistemi kullanılacağı için referans elektrot kullanılmadan hücrenin genel potansiyeline karşı akım değişimi incelenmiştir. Yapılan polarizasyon çalışmasında limit akım yoğunluğu  $8,33 \text{ A/dm}^2$  (yaklaşık 300mA) olarak belirlenmiştir. Yani bu akım yoğunluğu üzerinde toz metal üretimi mümkün olmaktadır. Doğrulamak için ise  $4,2 \text{ A/dm}^2$ ,  $8,33 \text{ A/dm}^2$ ,  $15 \text{ A/dm}^2$  akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve  $15 \text{ A/dm}^2$  akım yoğunluğunda katot üzerinde toz birikmesi olmuş, diğer değerlerde katot kaplama olmuştur. Bu da ön çalışmalarda başlangıçta sabit tutulacak değer olarak düşünülmüştür.

Optimize edilecek değerler olarak; elektrolitin  $\text{Cu}^{+2}$  derişimi, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve elektrolit karıştırması seçilmiştir. Bu değerleri değiştirerek ön deneyler yapılmış ve optimize edilecek aralıklar her değişken için belirlenmiştir.

Elektrolitin  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin prosese etkisi incelenmesinde akım yoğunluğu  $15 \text{ A/dm}^2$ , karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak sabit tutulmuştur.  $\text{Cu}^{+2}$  derişimi olarak ise 10-60 g/L aralığında bakır klorür eklemesi yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin soketteki çözünme miktarını ve biriken tozu çok fazla etkilemediği görülmektedir.  $\text{Cu}^{+2}$  derişiminin artmasıyla toz bakır boyutu arttığı görülmüştür. Tane boyutu düşük tozlar üretmek için daha düşük derişimler kullanılması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Derişimin düşük olması için hücreye uygulanan voltaj miktarı artmaktadır. Bu da enerji maliyetini artırmaktadır. Toz boyutu, akım verimleri ve elektrolit direnci göz önüne alındığında optime edilecek aralık 20-40 g/L  $\text{Cu}^{+2}$  derişimi olması uygun olacağı düşünülmektedir.

Uygulanan akım yoğunluğunun prosese etkisi incelenmesinde ise 40 g/L  $\text{Cu}^{+2}$  içeren elektrolit hazırlanmış elektrolit sıcaklığı  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ve karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Akım yoğunluğu ise  $5-25 \text{ A/dm}^2$  aralığında değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Artan akım yoğunluğu ile birim zamanda çözünen soket miktarı ve katot üzerinde biriken toz metal miktarı artmaktadır.  $10 \text{ A/dm}^2$  akım yoğunluğunun altına düşüldüğünde katodik verim düşük olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü optimize edilecek akım yoğunluğunun alt limiti  $10-20 \text{ A/dm}^2$  olmasına karar verilmiştir.

Elektrolit sıcaklığının prosese etkisi incelendiğinde ise akım yoğunluğu 15 A/dm<sup>2</sup>, 40 g/L Cu<sup>+2</sup> derişimi ve 200 rpm karıştırma hızı sabit tutulmuştur. 25-40-70 °C sıcaklıklar incelenmiştir. Sokette çözünme ve anodik verim sıcaklık ile değişmediği görölmüştür. Ancak elektrolit sıcaklığı 25 °C'den 40 °C'ye çıkartıldığında katotta biriken toz ve katodik verimde artış olduğu görölmüştür. 70 °C'ye çıkıldığında tüm değerlerde ciddi bir düşüş görölmektedir. Bu sebeplerden dolayı optimize edilecek sıcaklık aralığının 25-55 °C aralığında olmasına karar verilmiştir.

Elektrolitin karıştırma hızının prosese etkisi incelendiğinde ise elektrolit Cu<sup>+2</sup> derişimi 40 g/L, akım yoğunluğu 15 A/dm<sup>2</sup> ve sıcaklık 25°C olarak sabit tutulmuştur. Elektrolit karıştırma hızı ise 100-700 rpm arası incelenmiştir. Elektrolit karıştırma hızı 300 rpm üzerine çıktığında katodik verim çok düşmektedir. Bu yüzden 300 rpm üzerinde çalışmak uygun olmamaktadır. 100 rpm karıştırma hızında ise tane boyutu büyük olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı optime edilecek karıştırma hızı 100-250 rpm arasında olmasına karar verilmiştir.

Yapılan ön deneyler sonunda merkezi kompozit dizayn (MKD) tasarlaması yapılmıştır. MKD tasarlamasında akım yoğunluğu aralığı 12-16-20 A/dm<sup>2</sup>, Cu<sup>+2</sup> derişimi 18-28-38 g/L, karıştırma hızı 100-175-250 rpm ve sıcaklık 25-40-55 °C olarak belirlenmiş ve tasarım yapılmıştır.

Modelden elde edilen veriler ile deneyden elde edilen verilerin uyumlu olduğu görölmüştür. Deney sonuçlarına göre elde edilen bakır tozlarının %90'ın üzerinde olduğu görölmektedir. Toz boyutlarında elektrolit Cu<sup>+2</sup> derişiminin etkisi SEM fotoğraflarında görölmektedir. Deney parametrelerinin toz morfolojisini etkilediği de SEM fotoğraflarında görölmektedir. Plaka şeklinde, küresel formda ve dentrik yapıda toz partikülleri oluşmaktadır.

Yapılan optimizasyon çalışmalarının sonucunda sokette çözünme miktarını ve anodik verimi maksimum yapan parametreler elde edilmiştir. Tekrarlanabilirliği en yüksek olan parametreler; akım yoğunluğu 20 A/dm<sup>2</sup>, elektrolit Cu<sup>+2</sup> derişimi 38 g/L, karıştırma hızı 250 rpm, elektrolit sıcaklığı 54,67 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde 1 saatlik deney sonucunda sokette çözünme 0,901 gr, anodik verim %105,80 olmaktadır. İstenirlik ise %81 olarak MKD'da vermektedir.

## 5.1. ÖNERİLER

- Derin ötektik çözücüler ve iyonik sıvıların pahalı olması, viskozitelerinin yüksek olması, elektrolit dirençlerinin yüksek olması gibi sebeplerden dolayı sulu elektrolit ve asidik elektrolitler kullanılabilir.
- Oksitlenme sorunları yaşamamak için proses sonucunda vakum ortamında temizleme çalışmaları ve saklama ortamları sağlanabilir.



## KAYNAKÇA

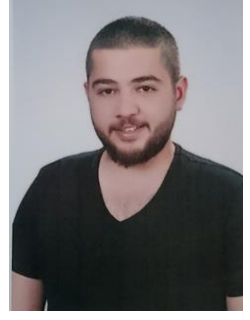
1. **URL-1** <<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Dogal-Taslar>>  
Erişim Tarihi ve Saati: 17.01.2019, 15:30.
2. **WINTERSTONE**, Ostim/Ankara.
3. **HUGHES, F.H.** (1980). The early history of diamond tools, *Industrial Diamond Review*, November, pp 405–407.
4. **LUNDBLAD, H.** (1990). Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago, *Indiaqua*, No. 55 /1 17–23.
5. **CELEP, O., AYDİN, G., KARAKURT, İ.**, (2013). Diamond recovery from waste sawblades, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture published online.
6. **TİLLMANN, W.** (1999). Trends and market perspectives for diamond foils in the construction industry, Proc European Conference on Advances in Hard Materials Production, Turin, Italy.
7. **ÖKSÜZ, K.E.** (2011). Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.
8. **ERGÜN, M.** (2016). Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
9. **KOÇAK, H.** (2006). *Bakır Alaşımları El Kitabı*, Sağlam Metal, İstanbul.
10. **DPT MADENCİLİK ÖZEL İHTİSAS KOMİSYONU RAPORU.** (2001). Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 975–19–2861–3.
11. **GERMAN, R.M.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Türk Toz Metalurjisi Derneği, Ankara, Vol:1, 978-975-92463-2-7.
12. **ÇİFTÇİ, İ.** (2003). Alüminyum Esaslı Kompozitlerde Takviye Oranı ve Boyutunun Mekanik Özellikler ve İşlenebilirlik Üzerine Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
13. **ANTONY, L.V.M. ve REDDY, R.** (2003). Processes for Production of High-Purity Metal Powders, *JOM*, Vol.55, No.3, 14-18.
14. **KURT, A.O.** (2005). Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sakarya.

15. **KAYSSER, W.A., ve RZESNITZEK, K.** (1990). Principles of atomization, *Science of Sintering*, Ed. D.P. Uskokovic, Plenum Press, 157 – 174.
16. **SARITAŞ, S., DOĞAN, C.** (1994) Metal powder production by centrifugal atomization, *Int. J. Powder Metallurgy*, 30, 419 – 427.
17. **URL 2** <[https://rahmiunal.net/toz/tozuretimi/powder\\_product.html](https://rahmiunal.net/toz/tozuretimi/powder_product.html)>  
Erişim Tarihi ve Saati: 10.02.2019, 17:43.
18. **KURT, A. O.**, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme Ders Notları, Sayfa 8.
19. **LEE, P.W., EISEN, W.B., FERGUSON, B.L., GERMAN, R.M., IACocca, R., MADAN, D., SANDEROW, H. ve HARDBOUND, Y.T.** (1998). *ASM Metals Handbook Powder Metallurgy, 9.Edition Vol: 7*, Asm International, Ohio, 0-87170-387-4.
20. **PAVLOVIC, J.L., DOROSLOVAGKI, I.D. ve NIKOLIÇ, N.D.** (2004). The Effect of Benzoic Acid on The Corrosion and Stabilisation of Electrodeposited Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 73, 155-162.
21. **URL 3** <<http://ugrasi.blogspot.com/2010/07/yesil-ates-uretimi-elektrolizden.html>>  
Erişim Tarihi ve Saati: 12.02.2019, 15:10.
22. **POPOV, K.I., DJOKIC, S.S. ve GRGUR, B.N.** (2002). Fundamental Aspects of Electrometallurgy, *Kluwer Academic*, New York, 0-306-47269-4.
23. **ORHAN, G.** (2001). Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, Doktora Tezi, *İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*.
24. **ORHAN, G., DUMAN, İ.** (2002). Demetalizasyon Elektrolizinin Temel İlkeleri ve Hücre Dizayn Parametreleri, *TMMOB Metalurji Dergisi*, 131, 38-42.
25. **PFALTZGRAFF, L.A., CLARK, J.H.** (2014). 1-Green Chemistry, Biorefineries and Second Generation Strategies for Reuse of Waste: An Overview, *Advances in Biorefineries*, 3-33.
26. **ÜLGER, C.** (2016) Gallik Asit Esterlerinin Lipaz Enzimi ile Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sayfa 8.
27. **GU, Y., JÉRÔME, F.** (2013). Bio-based Solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry, *Chemical Society Reviews*. 42, 9550-9570.



- 28. WALDEN, P.** (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Imperial Acad. Sci. (Saint Petersburg)*, 8: 405-422.
- 29. URL 4** <<http://www.slideshare.net/rohanchipra/ionic-liquids43241713>>  
Erişim Tarihi ve Saati: 10.11.2015, 18:25.
- 30. PLECHKOVA, N. V., SEDDON, K. R.** (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews*, 37:123-50.
- 31. ZHANG, Q., VIGIER, K.D.O., ROYER, S. ve JEROME, F.** (2012). Deep eutectic Solvent: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41,7108-7146.
- 32. DURAND E., LECOMTE J.İ. ve VILLENEUVE P.** (2013). Deep eutectic solvents: Synthesis, application and focus on lipase-catalyzed reactions, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115-85-4.
- 33. DAİ, Y., SPRONSEN, J., WITKAMP, G., VERPOORTE, R. ve CHOI, Y.H.** (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Analytica Chimica Acta*, 766:61-68.
- 34. TANG, B., ROW, K.H.** (2013), Recent developments in deep eutectic solvents in chemical science, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 144:1427-1454.
- 35. YANG, Z., YUE, Y.J. ve XING, M.** (2008). Tyrosinase activity in ionic liquids, *Biotechnology Letters*, 30:153-158.
- 36. GHOSH, S., ROY, S.** (2014). Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O DES, *Surface and Coatings Technology*, 238:165-173.
- 37. BAKKAR, A., NEUBERT, V.İ.** (2015), A new method for practical electrodeposition of aluminium from ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, 51:113-116.
- 38. URL 5** <<https://www.palmsens.com/product/reference-electrode-agagcl-aqueous-kcl-3-pieces/>>  
Erişim Tarihi ve Saati: 20.02.2019, 21:52.
- 39. GRİSELDA, V. G. M., GONZALEZ, C.J., OLİVA, M. I., BRUNETTİ, V. ve EİMAR, G. A.** (2015). Morphology of Copper Deposits Obtained by Metallic Electrodeposition, *Procedia Materials Science*, 8:635-640.
- 40. MAKSİMOVİC, D., DHAR, S.** (1999). Switched-capacitor DC-DC converters for low-power on-chip applications, *IEEE Power Electronics Specialists Conference* 1:54–59

41. **ORHAN, G., HAPÇI, G.** (2010). Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a roating cylinder cell, *Powder Technology*, 201: 57-63.
42. **ORHAN, G., GEZGİN, G.** (2012). Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities, Serbian Chemical Society. *Journal*, 77:651-665.
43. **OWAİS, A.** (2009). Effect of electrolyte characteristics on electrowinning of copper powder, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:1587-1595.
44. **FORNARİ, P., ABBRUZZESE, C.** (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions., *Hydrometallurgy*, 52:209-222.
45. **FEDYUSHKINA, A., POMOSOV, A.V.** (1971). Electrodeposition of copper-tin alloy powder from a sulfaine electrolyte, *Soviet Powder Metallurgy Ceramics*, 10:434-436.
46. **NASONOVA, M.N., GALİNKER, V.S., GORBATYUK, V.A.İ. ve KLİMUK, L.L.** (1976). Production of bronze powders from tripolphosphate electrolytes, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 15:83-85.
47. **YANG, C.H., Lİ, R.X. ve CHUANG, L.Y.** (2012). Antioxidant Activity of Various Parts of Cinnamomumcassia Extracted with Different Extraction Methods. *Molecules*, 17:7294-7304.
48. **GUİMARES, Y.F., SANTOS, I.D. ve 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.
49. **POZZO, R.L., MALİCSİ, A.S. ve IWASAKİ, I.** (1991). Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution-delamination method, *Resources, Conservation and Recycling*, 5:21-34.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

**Adı Soyadı** Selim KORKMAZ  
**Doğum Yeri ve Tarihi** Hendek, 04.09.1992.  
**Medeni Hali** Evli  
**Yabancı Dil** İngilizce  
**İletişim Adresi** Mutlu Mahallesi 715. Sokak 22/18 Akdere Mamak Ankara  
**E-posta Adresi** selim.krkmz@hotmail.com

**Eğitim ve Akademik Durumu**

**Lise** Ankara Başkent Lisesi, 2009  
**Lisans** Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2017  
**Yüksek Lisans** Cumhuriyet Üniversitesi, 2019

İş Tecrübesi	
Şaşmaz Madencilik	Ankara Gölbaşı Kırıklar Köyü mevki. Linyit Kömür Ocağı. Kalite Kontrol Mühendisi. 2016.