

75402

uygundur
2. Gökçü
Zeynep
Zeynep

**ÇÖZÜNMEYEN KURŞUN ANOTLARDA ALAŞIM
BİLEŞİMİNİN ELEKTROKİMYASAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Buğra ŞENER

75402

TEZİN ENSTİTÜYE VERİLDİĞİ TARİH : 19 OCAK 1998
TEZİN SAVUNULDUĞU TARİH : 9 ŞUBAT 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Süheyla AYDIN

Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şubat 1998

ÖNSÖZ

Gün geçtikçe metal üretim ve işleme endüstrisinde, baskısını arttırmakta olan çevresel etkenler ve ekonomik şartlar enerjiyi daha az tüketen ve çevre dostu olan yöntemlerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Bu etkenlere paralel olarak, enerjinin oldukça fazla tüketildiği elektrometalurjik üretim yöntemlerinden redüksiyon elektrolizi uygulamalarında sülfatlı çözeltilerde çözünmeyen kurşun bazlı anotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışma da çözünmeyen kurşun anotlarda alaşım elementlerinin elektrokimyasal ve mekaniksel özelliklere etkisinin ne olacağı hedeflenmiştir.

Bu tezin hazırlanmasında gördüğüm yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca hiçbir özveriden kaçınmayan ve beni sürekli destekleyen aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemiyen Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN'a alaşımların hazırlanmasında büyük yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Ahmet ALTMIŞOĞLU'na, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Üretim Ana Bilim Dalı asistanları Dr. -Ing. Servet Timur ve Met. Yük. Müh. Sebahattin Gürmen'e ve mekanik deneylerin yapılmasında ve diğer konularda yardımlarını gördüğüm Malzeme Bölümü asistanları Met. Yük. Müh. Murat Baydoğan'a, Met. Yük. Müh. Kürşat Kazmanlı'ya, Met. Yük. Müh. Uğur Demirler'e, Met. Müh. Akahan Özbek'e ve Met. Müh. Cevher Tavşanlı'ya teşekkür ederim.

Ocak 1998

Buğra ŞENER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
ZUSAMMENFASSUNG	ix
BÖLÜM 1 GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2 TEORİK BİLGİLER ve KONU HAKKINDAKİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1 Oksijen Fazla Voltajı	4
2.2 Oksijen Fazla Voltajının Spesifik Enerji Tüketimine Etkisi	5
2.3 Çözünmeyen Kurşun Anotların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.4 Kurşun Anotlarda Sıcaklığın ve pH'ın Anot Potansiyeline Etkisi	11
2.5 Kurşun Anotlarda Alaşım Elementlerinin Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar	12
2.6 Kurşun Anotlarda Alaşım Elementlerinin Mekanik Özelliklere Etkisi Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar	18
BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1 Alaşımların Hazırlanması	25
3.1.1 Saf kurşunun hazırlanması	26
3.1.2 PbSb6 alaşımının hazırlanması	27
3.1.3 PbAg1 alaşımının hazırlanması	27
3.2 Mekanik Deneyler	27
3.2.1 Çekme deneyleri	28
3.2.2 Sürünme deneyleri	28
3.2.3 Sertlik deneyleri	29
3.3 Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan Teçhizat ve Malzemeler	30
3.3.1 Anot ve katot hazırlanması	32
3.3.2 Elektrolitin hazırlanması	32
3.4 Deney Şartları	33

BÖLÜM 4 DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ	34
4.1 Mekanik Deney Sonuçları	34
4.1.1 Çekme deneyi sonuçları	34
4.1.2 Sürünme deneyi sonuçları	35
4.1.3 Sertlik deneyi sonuçları	35
4.2 Elektrokimyasal Deney Sonuçları	36
4.2.1 Saf Kurşun elektrokimyasal deneyleri	36
4.2.2 PbSb6 alaşımı elektrokimyasal deneyleri	39
4.2.3 PbAg1 alaşımı elektrokimyasal deneyleri	41
4.3 Elektrolitin Serbest Asit İçeriğinin Anotların Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi	43
4.4 Sıcaklığın ve pH'ın Anot Potansiyeline Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi	49
BÖLÜM 5 GENEL DENEY SONUÇLARI ve ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	58

SEMBOL LİSTESİ

Sembol		Birim/Değer
E^0	Standart Elektrot Potansiyeli	[mV]
E	Potansiyel	[mV]
i	Akım Yoğunluğu	[A/cm ²]
I	Akım	[A]
T	Sıcaklık	[°C]
R	Gaz Sabiti	8.314 J/mol.K
F	Faraday Sabiti	96500 As
h	Saat	
t	Zaman	
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot	
NHE	Normal Hidrojen Elektrot	
DSA	Dimensionstabilen Anoden	
n, z	İyon Değerliği	
W	Enerji Sarfıyatı	[kwh/ton]
U	Hücre Voltajı	
m	Ürün	[Ton]
OFV	Oksijen Fazla Voltajı	
HV	Vickers Sertlik Değeri	
HB	Brinell Sertlik Değeri	

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No:</u>
Şekil 2.1.	Pavlov-Ruetschi Modeli [18]	7
Şekil 2.2.	Farklı kurşun alaşımlarında tespit edilen korozyon hızları [19]	10
Şekil 2.3.	Pb-S-H ₂ O Sistemi için Potansiyel - pH Diyagramı [7]	12
Şekil 2.4.	Farklı alaşımlara ait 24 saatlik anodik formasyonu takiben tespit edilen anot polarizasyon değerleri [5]	14
Şekil 2.5.	PbAg0.5 ve Prengeman Anotlarda 200 ve 500 A/m ² akım yoğunluğunda farklı elektrolitlerde ölçülen anot potansiyelleri [23]	17
Şekil 2.6.	Sn/Ca [% Ağ] oranına bağlı çekme dayanımı ve kopma süreleri [5]	19
Şekil 2.7.	Soğutma şartları ve kalsiyum içeriğine bağlı Brinel sertlik değerleri [22]	21
Şekil 2.8.	Farklı soğutulmuş PbAg-, PbSb8- alaşımlarına gümüş ilavesinin Brinel sertlik değerlerine etkisi [22]	23
Şekil 3.1.	Alaşımların hazırlanmasında kullanılan kalıp şekilleri	26
Şekil 4.2.	Çekme numunesi şekil ve boyutları.	28
Şekil 3.3.	Sürünme deneylerinde kullanılan numune şekli ve boyutları.	29
Şekil 3.4.	Elektrokimyasal deneylerde kullanılan deney düzeneği.	31
Şekil 4.1.	Saf Kurşuna ait Farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi. (200 g/lt H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	37
Şekil 4.2.	Saf Kurşuna ait Farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi . (49 g/lt H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	38

Şekil 4.3.	PbSb6 alaşımının farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi. (200 g/lit H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	39
Şekil 4.4.	PbSb6 alaşımının farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi. (49 g/lit H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	40
Şekil 4.5.	PbAg1 alaşımının farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi. (200 g/l H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	41
Şekil 4.6.	PbAg1 alaşımının farklı sıcaklıklarda ki Potansiyel - Zaman Eğrisi. (49 g/lit H ₂ SO ₄ , i = 200 A/m ²)	42
Şekil 4.7.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 200 g/l H ₂ SO ₄ , T= 25 °C, i = 200 A/m ²)	43
Şekil 4.8.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 200 g/l H ₂ SO ₄ , T= 40 °C, i = 200 A/m ²)	44
Şekil 4.9.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 200 g/l H ₂ SO ₄ , T= 60 °C, i = 200 A/m ²)	45
Şekil 4.10.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 49 g/l H ₂ SO ₄ , T= 25 °C, i=200 A/m ²)	46
Şekil 4.11.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 49 g/l H ₂ SO ₄ , T= 40 °C, i = 200 A/m ²)	47
Şekil 4.12.	Pb, PbSb6, PbAg1 Alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman Eğrisi. (Elektrolit ; 49 g/l H ₂ SO ₄ , T= 60 °C, i = 200 A/m ²)	48
Şekil 4.13.	Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarının sıcaklığa bağlı anot potansiyelleri eğrisi. (Elektrolit: 200 g/l H ₂ SO ₄)	49
Şekil 4.14.	Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarının sıcaklığa bağlı anot potansiyelleri eğrisi. (Elektrolit: 49 g/l H ₂ SO ₄)	50
Şekil 4.15.	Pb-S-H ₂ O Sistemi Potansiyel-pH Diyagramı	50

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1.	Düşük akım yoğunluklarında ($i=10^{-2} \text{ A/cm}^2$) farklı metaller üzerinde oluşan oksijen fazla voltajı değerleri [1, 2]	4
Tablo2.2.	Korozyon davranışlarının incelenmesinde kullanılan alaşımlar ve parametreler [19]	9
Tablo.2.3.	Deneysel Parametreler [5]	13
Tablo 2.4.	Deneysel Parametreler [22]	15
Tablo 2.5.	Deneysel çalışmada kullanılan alaşımlar ve elektrolitler [23]	16
Tablo 2.6.	Kalsiyum, Gümüş ve Antimuan içeren alaşımlarda soğutma hızlarının Brinell sertlik değerlerine etkisi [22]	20
Tablo 2.7.	Pb-Ca-Sn,Pb-Ca, PbSrSn Alaşımları mekanik özellikleri [29]	24
Tablo 3.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Kurşun Bileşimi	26
Tablo 4.1.	Pb, PbAg1, PbSb6 Alaşımlarına ait çekme mukavemetleri	34
Tablo 4.2.	Pb, PbAg1, PbSb6 alaşımlarına ait sürünme deneyi sonuçları.	35
Tablo 4.3.	Saf kurşun ve alaşımlarının ölçülen sertlik değerleri.	36

ÖZET

Bu çalışma çerçevesinde alaşım elementleri iki grup halinde incelenmiştir. Birinci grupta elektrokimyasal özellikleri iyileştirerek oksijen fazla voltajını azaltan metallere örnek olarak gümüş ve ikinci grupta mekanik özelliklerin alaşımlandırılması yoluyla iyileştirilmesi hedeflenerek Sb incelenmiş ve tüm alaşım tiplerinin mekaniksel ve elektrokimyasal özellikleri deneysel olarak karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak deneysel çalışmada kullanılmak üzere Saf Pb, PbSb6 ve PbAg1 alaşımları hazırlanmıştır.

Hazırlanan alaşımların mekanik özelliklerinin tespiti amacıyla çekme deneyleri, sürünme deneyleri ve sertlik deneyleri yapılmış, elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi amacıyla da elektrolitin serbest asit içeriği ve sıcaklığı değiştirilerek anot potansiyeli ölçümleri yapılarak alaşım elementlerinin, sıcaklığın ve pH'ın oksijen fazla voltajına etkisinin tespiti hedeflenmiştir. Deneysel çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Saf Pb hem elektrokimyasal hem de mekanik özellikler bakımından en kötü anot'tur.
- Kurşunun antimonla alaşımlandırılması sonucu en iyi mekanik özelliklere sahip anot elde edilmiştir.
- PbAg1 alaşımı elektrokimyasal özellikler açısından en iyi alaşımdır. Pb'nin %1 Ag ile alaşımlandırılması sonucu anot potansiyelinde yaklaşık 120 mV düşüş tespit edilmiştir.
- PbAg1 alaşımı mekanik özellikler bakımından saf kurşundan iyi ancak PbSb6'dan daha kötüdür.
- PbSb6 alaşımının anot potansiyeli oda sıcaklığında PbAg1 alaşımından 125 mV, 60°C de ise yaklaşık 85 mV daha elektropozitifdir.
- Sıcaklığın artırılmasıyla her alaşım için anot potansiyelinde düşüş tespit edilmiştir.
- Artan sıcaklıkla Pb ve PbSb6 alaşımları için elektronegatifleşme hemen hemen aynı iken, PbAg1 alaşımındaki elektronegatifleşme daha düşük olarak tespit edilmiştir.
- pH'da meydana gelen artış yapılan bütün alaşımlarda oksijen fazla voltajını düşürücü yönde etki yapmaktadır.

EINFLUSS DER LEGIERUNGSELEMENTE AUF DIE MECHANISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON UNLÖSLICHEN BLEIANODEN

ZUSAMMENFASSUNG:

Wirtschaftliche und ökologische Aspekte zwingen immer mehr zu umweltfreundlichen und energiesparenden Produktionstechnologien. Die Elektrolytische Metallerzeugung wird bei den Metallproduktionsprozessen zu den energieintensiven Verfahren gezählt, da der spezifische Energiebedarf der Metallgewinnungselektrolysen z.B. mit ca. 3100-3600 kWh/t Zn und 2000-2300 kWh/t Cu im Vergleich zu anderen Technologien relativ hoch ist. Heute werden ca. 80 % des Zinks (ca. 5.5 Mio. Tonnen/Jahr) auf hydrometallurgischem Weg erzeugt. Der Anteil des über Gewinnungselektrolysen erzeugten Kupfers liegt bei ca. 15 % Weltproduktion. Bedingt durch die zunehmende Verarbeitung kupferarmer Erze bei gleichzeitigem Einsatz hydrometallurgischer Verfahren dürfte dieser Anteil weiter steigen.

Bei der Metallgewinnungselektrolyse findet an der Anode die Oxidation des Wassers statt. Obwohl das Standardelektrodenpotential nur 1.23 V beträgt, sind für die Sauerstoffentwicklung an einer Anode im allgemeinen relativ hohe Überspannungen erforderlich. Diese können durch die Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften der unlöslichen Anoden herabgesetzt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit Energie einzusparen. Der Anteil des Anodenpotentials an der Badspannung beträgt bei Metallgewinnungselektrolysen ca. 66 %.

Die Auswahl des für den jeweiligen Verwendungszweck optimalen Anodenmaterials erfolgt vor allem nach wirtschaftlichen Kriterien. Für Metallgewinnungselektrolysen werden in der Regel Bleilegierungsanoden verwendet. Sie sind preisgünstig (80-100 DM/m²) und gegen schwefelsaure Elektrolyte relativ beständig. Allerdings haben sie eine sehr hohe Sauerstoffüberspannung.

Die Dimensionstabilen Anoden (DSA) weisen gegenüber den herkömmlichen Bleianoden eine elektrokatalytische Wirkung auf die anodischen Reaktionen aus und werden deshalb vor allem in der Chlor-Alkali-Elektrolyse industriell eingesetzt. Obwohl die DSA bis zu 300 mV niedrigere Sauerstoffüberspannung gegenüber den Bleibasisanoden besitzen können, sind sie jedoch sehr teuer (ca. 750 DM/m²) wodurch sich ein hoher Investitionsaufwand und ein ungünstiges Preis/Lebensdauer-Verhältnis ergibt. Mit dem Ziel der Senkung der Sauerstoffüberspannung, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und dem Korrosionsverhalten werden Bleianoden mit unterschiedlichen Legierungsbestandteilen entwickelt. Hierzu gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen.

Die anodische Oxidation von Wassermolekülen ist eine sehr häufig auftretende elektrochemische Reaktion, welche bei zahlreichen Prozessen wie z.B. bei Metallgewinnungselektrolysen, der Wasserelektrolyse, der elektrochemischen Schadstoffbeseitigung, bei Korrosion und in Brennstoffzellen abläuft. Der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung ist von grundlegender Bedeutung. Technische Hintergründe sind dabei vor allem die Optimierung von Metallgewinnungselektrolysen hinsichtlich des spezifischen Energiebedarfes. Bei der Elektrolyse des Wassers entwickelt sich unter Einwirkung des elektrischen Stromes an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff gemäß der Gleichung (1) Volumenverhältnis 2:1.



Je nach dem pH-Wert der Elektrolytlösung ist die Bruttoreaktionsgleichung an der Anode unterschiedlich. In sauren Lösungen lautet sie ;



Bei den meisten Metallen ist der Ablauf dieser Reaktionen auf Grund sehr kleiner Austauschstromdichten jedoch stark gehemmt. Durch diese Hemmung sowie durch zahlreiche andere Ursachen tritt an der Anode eine Überspannung, die sogenannte Sauerstoffüberspannung auf. Die Höhe der Sauerstoffüberspannung ist nicht nur von der Zusammensetzung des Elektrolyten, sondern auch von der Art und der Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenwerkstoffs abhängig. In Tabella 1 ist die Sauerstoffüberspannung einiger Metalle dargestellt.

Tabella 1: Mindestwerte der Sauerstoffüberspannung (η) an verschiedenen Metallen bei niedrigen Stromdichten [1, 2]

Metall	Ni	Co	Pt (platiniiert)	Fe	Cu	Pb	Ag	Pd	Pt	Au
η [mV]	120	130	240	240	250	300	400	420	440	520

Das Standardelektrodenpotential der anodischen Sauerstoffentwicklung (Reaktion 1) beträgt 1.23 V. Bedingt kinetische Hemmungen liegt das Anodenpotential bei Stromfluß unter Elektrolysebedingungen in Abhängigkeit vom Anodenmaterial und den weiteren Elektrolyseparametern zwischen 1.8 und 2.3 V. Eine Senkung des Anodenpotentials um 100 mV führt bei der Metallgewinnungselektrolyse zu einer Verringerung des spezifischen Energiebedarfs um 85-90 kwh/t Zn bzw. Cu.

Die Möglichkeiten der Verringerung der Sauerstoffüberspannung bzw. Des Anodenpotentials können in folgende Gruppen eingeteilt werden :

- 1- Einsatz von Legierungsanoden,
- 2- Verwendung beschichteter Anoden (Edelmetalloxide),
- 3- Metallsalzzugabe zum Elektrolyten,
- 4- Substitution der Anodenreaktion (Alternativreaktionen)

Was ist Blei und dessen physikalisch-chemische Eigenschaften ? Das Standartelektrodenpotential des Bleis (Pb/Pb^{2+} $E^0 = -0.270 \text{ V}$) ist elektronegativer als das der Oxidation des Wasserstoffs (H^+/H_2 $E^0 = 0.00 \text{ V}$). Deshalb sollte Blei aus reinstem Wasser und in sauren Elektrolyten Wasserstoff freisetzen, d.h. wird Blei in wäßriger Lösung eingetaucht, müßten Pb^{2+} -Ionen in Lösung gehen und eine Wasserstoffentwicklung auftreten. Trotzdem findet die Korrosion des Bleis nur unbedeutend statt, da gebildete Bleiionen im Wasser bzw. im Elektrolyten nur geringfügig löslich sind. Im schwefelsauren Elektrolyten bildet sich an der Oberfläche eine unlösliche selektiv durchlässige PbSO_4 -Schicht, die den Angriff des Bleis durch freie Säuren verhindert. Eine Dissoziation der PbSO_4 - Schicht kann nicht auf treten, da die Löslichkeit des Bleis im schwefelsaurem Elektrolyten ($1.28 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) nur $1,722 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ beträgt. Wird eine Bleianode anodisch polarisiert, so bilden sich deshalb keine Pb^{2+} -Ionen sondern unlösliches PbSO_4 . Es ist bekannt, daß durch anodische Polarisierung nichtleitendes PbSO_4 zu gut leitendem PbO_2 oxidiert wird.

Für die Anwendung der Bleianoden bei Metallgewinnungselektrolysen ist die Korrosionsgeschwindigkeit bezüglich der Lebensdauer der Anoden und einer zusätzlichen Verunreinigung des Kathodenmetalls mit Blei zu beachten. Deswegen wurden die anodischen Vorgänge an Bleielektroden auch umfassend untersucht.

Besonders wichtig sind Untersuchungsergebnisse von CAHAN und RUETSCHI und PAVLOV, welche die Grundlage für das von VALERIOTE weiter entwickelte und von STEWARD aufgestellte mathematische Pavlov-Ruetschi Modell bilden.

Es wurde eine stabile und eine instabile Form der Passivierung an Bleianode festgestellt. Die Stabilität des passiven Zustandes wie auch der Weg, auf welchem er erreicht wird, wird durch die Abstände zwischen den PbSO_4 -Kristallen bestimmt.

In vorliegender Arbeit, an Legierungen der Systeme Pb, PbAg1 und PbSb6 wurden Untersuchungen zum Kriechverhalten, zur mechanischen Eigenschaften und zur elektrochemischen Eigenschaften in verschiedenen schwefelsauren Lösungen und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die mechanische Untersuchung haben gezeigt, daß durch die Zusätze von Antimon im Anodenwerkstoff die mechanischen Eigenschaften verbessert werden kann. Die Ergebnisse von der mechanischen Untersuchungen wurde in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 2: Versuchsergebnisse der Untersuchungen zum Zugfestigkeit der Bleilegierungsanoden.

	Zugfestigkeit (kg/mm^2)	Zugfestigkeit (**) (kg/mm^2)
Blei	1.31	1.55
PbAg1	2.72	-
PbSb6	5.27	5.1

• ** [31]

Tabelle 3: Versuchsergebnisse der Untersuchungen zum Kriechverhalten der Bleilegierungen.

	Untersuchung		Literatürangabe*	
	Zeit bis zum Bruch	Dehnung beim Bruch %	Zeit bis zum Bruch	Dehnung beim Bruch %
Blei	-	-	kein Bruch	-
PbAg1	-	-		
PbSb6	30 tagen	5.2	10.5 h	7.36

Tabelle 4: Versuchsergebnisse der Untersuchungen zum Härtungsverhalten der Bleilegierungen.

	Vickershärte (HV)	Brinellhärte *** (HB)
Blei	3.5	3 ±1HB
PbAg1	6	6.7 ±0.5HB
PbSb6	10	11.8

Die Bewertung der Anodenwerkstoffe auf Bleibasis hat ergeben, daß PbSb6-Gehalt die mechanische Eigenschaften verbessert werden.

Der elektrochemischen Experimentelle wurden in verschiedenen schwefelsauren Lösungen und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Legierungsanoden wurden zunächst zur Ausbildung einer dichten, gut haftende und reproduzierbaren Deckschicht unter konstanten Bedingungen (Tab.5) formiert.

Tabelle 5: Formierungsparameter der Proben

Elektrolyt	200 g/lit und 49 g/lit H ₂ SO ₄
Zeitdauer	20 h
Stromdichte	200 A/m ²
Anot -Katot	5 cm
Elektrolyt Zirkulation	500 ml/dk
Temperatur	60°C - 40°C - 25°C

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Potential-Zeit Kurven für die unterschiedlichen Legierungen dargestellt. In den Abb.1 ist für 200 g/l H₂SO₄ und In den Abb 2 ist für 49 g/l H₂SO₄ dargestellt.

- * [32]
- *** [1,31]

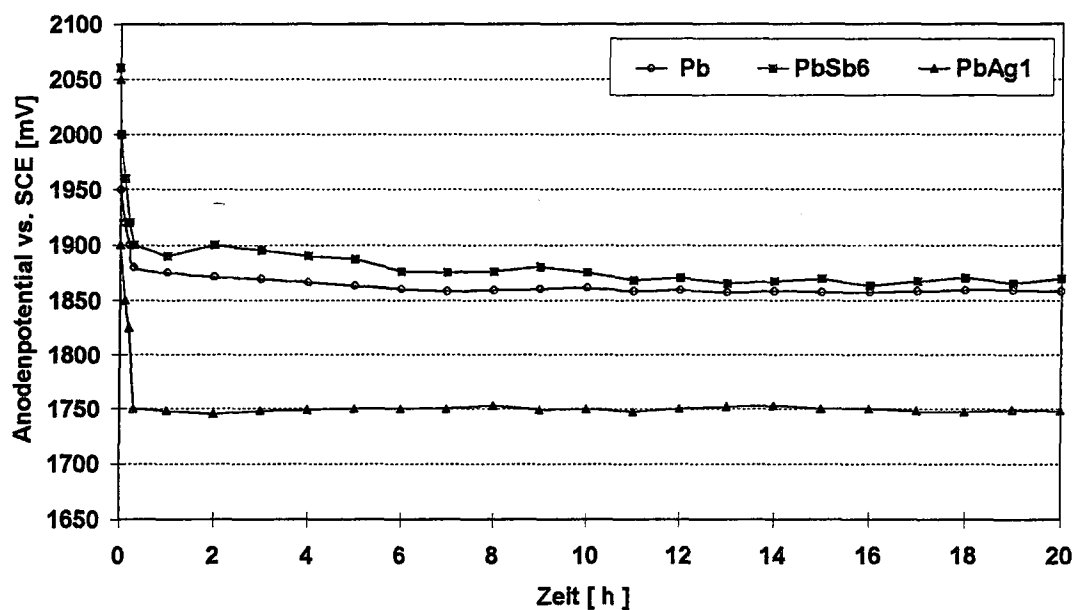


Abbildung 1: Potential-Zeit Kurven bei verschiedenen Legierungen
(25 °C, 200 g/l H_2SO_4)

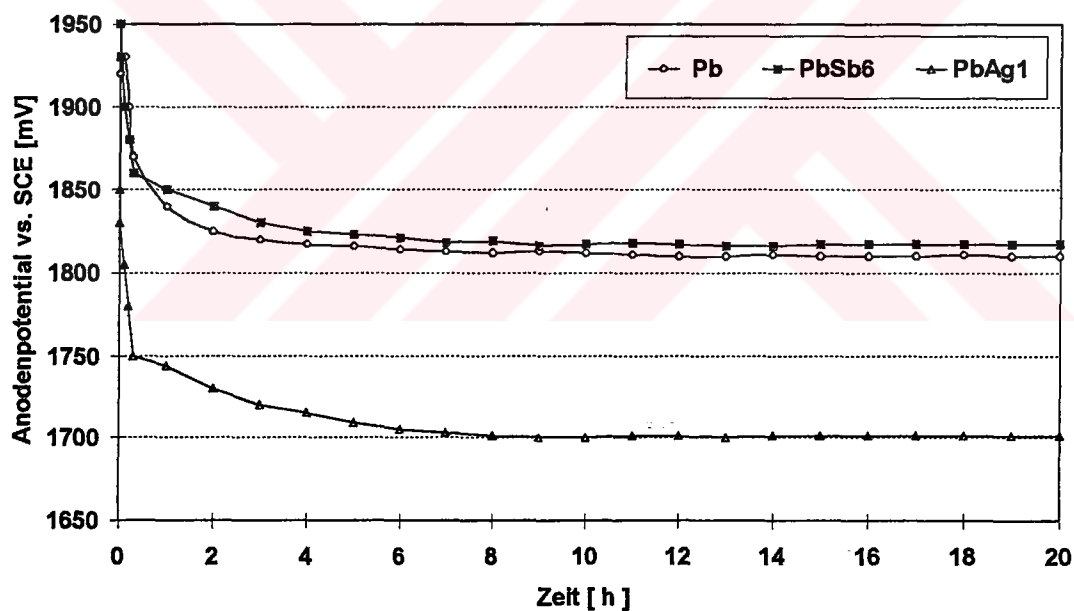


Abbildung 2: Potential-Zeit Kurven bei verschiedenen Legierungen
(25 °C, 49 g/l H_2SO_4)

Für alle trifft gleichermaßen die Aussage zu, daß sich mit steigendem Temperatur und geringen pH Werten das Potential der Anoden zu elektronegativeren Werten verschiebt. Wie aus Abbildung 1 und 2 weiterhin hervorgeht, hat die PbAg1 Legierung guteste elektrochemische Eigenschaften.

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya ekonomisindeki rekabetin artması, metal üretim ve işleme endüstrisinde baskısını arttırmakta olan çevresel etkenler enerjiyi daha az tüketen ve çevre dostu olan yöntemlerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Maliyet faktörünün zorladığı en önemli kesim ise elektrometalurjik redüksiyon ve rafinasyon işletmeleridir. Bu işletmeler için alınabilecek maliyet düşürücü tedbirler ise çok sınırlıdır. Sülfatlı çözeltiler içerisinde yapılmakta olan redüksiyon elektrolizi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta olan çözünmeyen kurşun bazlı anotlar üzerine teknoekonomik kullanılabilirliğe paralel olarak dünyanın birçok yerinde bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Dünyanın gösterdiği bu eğilime rağmen malesef ülkemizde bu konu üzerine yeterli derecede çalışma yapılmış değildir dolayısıyla ülkemiz işletmelerinin bu konu üzerine yapılacak bilimsel çalışmalara ihtiyacı vardır.

Çözünmeyen kurşun bazlı anotların kullanım alanları genel olarak şöyledir;

- Redüksiyon elektrolizi ile metal kazanımı
- Siyanürlü atık çözeltilerden elektrolitik siyanür parçalanması
- Akü endüstrisi (Sulu otomobil aküleri)
- Metal iyonu içeren atık çözeltilerden elektrolitik yöntemlerle metal kazanılması
- Metal iyonu içeren çözeltilerden metal kaplanması, gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çözünmeyen kurşun bazlı anotlar üzerine yapılmış sayısız bilimsel çalışmalarda bulunan temel sonuçlar çalışmanın cevap aradığı veya çözüm getirdiği problem alanı baz alınarak aşağıda ana hatları ile ele alınmıştır.

- Oksijen fazla voltajının azaltılması
- Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi
- Korzyon hızının azaltılması

Endüstriyel uygulamalarda genel olarak kullanılmakta olan Pb bazlı anotlar ise şöyledir.

- Saf Kurşun
- PbSb-Alaşımları (2-10 %Sb) [Sert Kurşun]
- PbAg-Alaşımları (0.1-1 %Ag) [Tainton Anotlar]
- PbCa-Alaşımları
- PbCaSn-Alaşımları [Prengaman Anotlar]

Kurşun bazlı anotlarda alaşım elementi olarak kullanılmakta olan Ag elektrokimyasal özellikleri iyileştirerek oksijen fazla voltajını düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Aynı zamanda gümüşün mekanik özelliklere de bir miktar olumlu etkisi vardır. Sb, Sn ve Ca'un alaşım elementi olarak kullanılma nedenleri mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla. Kalsiyumun elektroaktivitede miktara bağlı olarak olumlu yada olumsuz etkisi vardır. Yüksek oksijen fazla voltajına sahip ve aynı zamanda da mekaniksel problemleri olan kurşun bazlı anotlara alternatif olarak DS-Anotlar (Dimesionsstabile Anode) gösterilmektedir. Genel olarak-klor-alkali elektrolizlerinde kullanılmakta olan DS-Anotlar titan bazlı olup yüzeyleri soy metal oksitlerle kaplanmış çözünmeyen anotlardır. DS-Anotlar ile Pb bazlı anotlar sülfatlı çözeltiler için karşılaştırılacak olunursa Pb bazlı anotların aslında alternatifinin olmadığı görülür. DS-Anotlar ile Pb bazlı anotlar aşağıda genel hatları ile mukayese edilmiştir.

- DS-Anotlar Pb bazlı anotlara göre yaklaşık 10 kat daha pahalıdır.
(70-100 DM/m² Pb bazlı anotlar, 700-800 DM/m² DS-Anotlar)
- Pb bazlı anotların kullanım ömürleri sülfatlı çözeltilerde DS-Anotlara göre daha yüksektir.

(Pb bazlı anotlar için 3-7 yıl, DS-Anotlar için 1.5 yıldan daha düşük kullanım ömrü vardır).

- DSA'lar yaklaşık 300 mV'luk ($i = 200 \text{ A/m}^2$) daha düşük oksijen fazla voltajına sahiptir.
- DSA'larda elektroliz banyosu içerisinde elektrot mesafeleri azaltılabilir.
- DSA'ların kullanımında katot kalitesi daha yüksektir.

Yukarıdaki mukayeseden de görüldüğü gibi herne kadar DSA'larda yaklaşık 300 mV'luk daha düşük oksijen fazla voltajı ve daha yüksek mekanik özellikler sağlanabilsede Kullanım Ömrü / Maliyet oranının çok düşük olması kurşun bazlı anotların sülfatlı çözeltilerde tercih edilme sebebidir.

Yapılan bu deneysel çalışmada mekanik özellikleri iyileştiren metallere örnek olarak Sb, elektrokimyasal özellikleri iyileştirerek oksijen fazla voltajını düşüren metallere örnek olarak Ag alaşım elementi olarak kullanılmış ve deneysel çalışmalarda incelenmek üzere Saf Pb, PbSb6 ve PbAg1 alaşımları hazırlanmıştır. Saf Pb diğer alaşımlara referans olması amacıyla kullanılmıştır.

Deneylerde mekanik özelliklerin tespit edilmesi amacıyla

- Çekme Deneyler.
- Sürünme Deneyleri
- Sertlik Deneyleri tekrarlı olarak yapılmıştır.

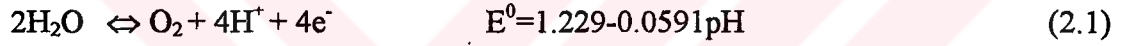
Elektrokimyasal deneylerde ise elektrolitin serbest asit içeriğinin, sıcaklığın ve alaşım elementlerinin anot potansiyeline etkisi ve anot polarizasyon sürelerinin tespiti hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİLER VE KONU HAKKINDAKİ DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Oksijen Fazla Voltajı (OFV)

Redüksiyon elektrolizinde katotta metal iyonları redüklenirken elektron ihtiyacı ise sülfürik asit içeren sulu elektrolitlerde suyun anodik oksidasyonu (Reaksiyon 1) ile sağlanır.



Anot üzerinde termodinamik olarak 1.23 voltta gerçekleşen suyun oksidasyonu, pratikte anot üzerindeki iletken $\text{PbO}_{2-\delta}$ tabakasının elektrokimyasal olarak aktif olmamasından dolayı reaksiyon daha elektropozitif değerlerde gerçekleşmektedir. Termodinamiksel olarak hesaplanan ve ancak platin kaplı platin elektrotlarla çok özel deney koşullarında ölçülebilen potansiyel ile pratikte ölçülen potansiyel farkı oksijen fazla voltajı olarak adlandırılır. Tablo 2.1’de bazı metallere ait oksijen fazla voltajı değerleri verilmiştir [1-2].

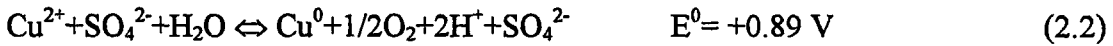
Tablo 2.1. Düşük akım yoğunluklarında ($i=10^{-2}\text{A/cm}^2$) farklı metaller üzerinde oluşan oksijen fazla voltajı değerleri. [1-2]

Metal	Ni	Co	Pt (Pt Kaplı)	Fe	Cu	Pb	Ag	Pd	Pt	Au
mV	120	130	240	240	250	300	400	420	440	520

Oksijen fazla voltajını kurşunun alaşımlandırılması yolu ile azaltmak ancak soy metaller (Ag, Rh) ile mümkün olmaktadır [3,4]. Ancak gümüş dışında kalan soy metallerin bu amaçla kullanılması ekonomik açıdan imkansızdır. Hatta gümüş kullanımının ekonomikliği bile ancak teknolojik zorunluluk durumlarında söz konusu olmaktadır. Çünkü %0.6'nın üstünde Ag kullanımı ile oksijen fazla voltajının 120 mV azaltılması mümkün olsa bile bu değer kullanılan anodun maliyetini 60 DM/m²'den 280 DM/m²'ye yükselmesine neden olacaktır. Sabit yatırımlarda meydana gelecek bu yükselme PbAg alaşımlarının, ancak çinko redüksiyon elektrolizlerinde olduğu gibi teknolojik zorunluluk gerektirmeden kullanımını engellemektedir.

2.2. Oksijen Fazla Voltajının Spesifik Enerji Tüketimine Etkisi

Redüksiyon elektrolizi ile rafinasyon elektrolizi spesifik enerji tüketimi açısından karşılaştırıldığında yaklaşık on kat daha fazla olan enerji tüketimi oksijen fazla voltajını dolayısıyla spesifik enerji tüketiminin azaltılmasının gerekliliğini daha da açık olarak ortaya koymaktadır. Tipik bir redüksiyon elektrolizine örnek olarak bakır redüksiyon elektrolizinde ($i = 200 \text{ A/m}^2$) kurşun anot kullanılması halinde anot polarizasyonu için harcanan enerji miktarı toplam enerji tüketiminin %80'ine ulaşmaktadır [5]. Bakır redüksiyon elektrolizinde gerçekleşen toplam reaksiyon şöyledir;



Reaksiyon 2'den görüldüğü gibi anodik reaksiyon suyun elektrokimyasal oksidasyonudur ve çözünmeyen anotların kullanıldığı bu tür elektrolizler enerjinin yoğun olarak tüketildiği metal üretim yöntemleri arasında yer almaktadır [6].

$$W_s[\text{kWh/kg}] = U_B \cdot I \cdot t / m_{\text{eff}} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

Spesifik enerji tüketimini veren 3 no lu denklem göz önüne alındığında hücre voltajının her 100 mV'unun yaklaşık 100 kWh/t_{Me}'e karşılık geldiği ve oksijen fazla voltajının neden olduğu enerji tüketimi ve enerji maliyeti açıkça görülmektedir.

Teknolojik uygulamalarda hücre voltajı 2-2.4 V değerlerine ulaşmaktadır ki bu da spesifik enerji tüketimi olarak 1900-2000kWh/t_{Cu}'a eşdeğerdir [7,8].

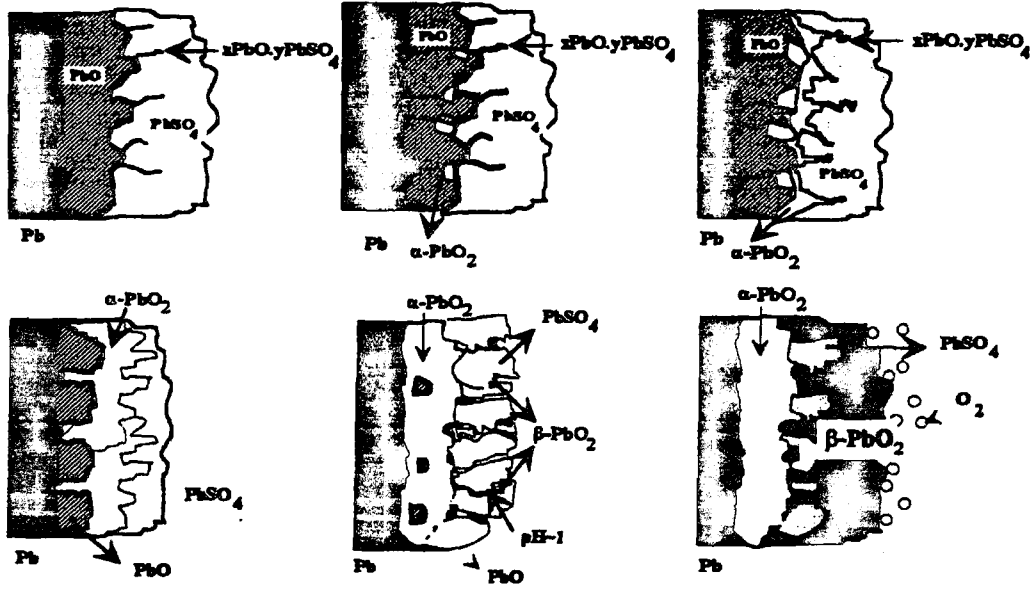
Çinko redüksiyon elektrolizinde ki rakamlara bakılacak olunursa harcanan enerji miktarının 3300. kWh/t Zn olduğu görülür ki bu rakam toplam çinko üretiminde harcanan enerji miktarının %60'ından daha fazla bir rakamdır [9].

Tipik redüksiyon elektrolizlerine örnek olarak verilen Bakır ve Çinko redüksiyon elektrolizlerinde verilen bu rakamlar ve maliyete olan etkileri oksijen fazla voltajının önemini ve düşürülmesi gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

2.3 Çözünmeyen Kurşun Anotların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kurşun standart elektrot potansiyeli (Pb/Pb^{2+} $E^0 = -0.270$ V) hidrojenden (H^+/H_2 $E^0 = 0.00$ V) daha elektronegatif bir değere sahiptir. Bu yüzden Pb^{2+} iyonu çözeltiye geçme eğilimindedir. Fakat sülfürik asit çözeltisinde kurşun yüzeyinde oluşan $PbSO_4$ tabakası dissosiyeye olamaz, 1.28 g/cm^3 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kurşunun çözünmesi yalnızca $1.722 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ kadardır. Şayet kurşun anot anodik olarak polarize edilirse bu iletken olmayan $PbSO_4$ tabakası iletken olan PbO_{2-s} tabakasına dönüşür. Bu dönüşüm her ne kadar oluşmuş $PbSO_4$ tabakasının kalınlığına bağlı iise de genellikle kurşunun anodik olarak polarize edilmesini takiben ilk 16 saatlik süre zarfında gerçekleştiği deneysel verilerle tespit edilmiştir. Bu süre anodun "*Formasyon*"u olarak bilinmekte ve korozyonun maksimum olduğu aralığa denk gelmektedir.

Korozyon hızının, anodun kullanım ömrü ve katot metalinin kalitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Bu yüzden kurşun anot da anodik polarizasyonu takip eden ilk 16 saatlik sürede meydana gelen değişiklikler üzerine bir çok araştırma yapılmıştır. Bunların içinde PAVLOV [10-14], RUETSCHI ve CAHAN'ın [15-17] araştırmaları temel teşkil etmektedir. VALERIOTE [18] Pavlov ve Ruetschi'nin birbirlerinden bağımsız olarak yürüttükleri ve aslında birbirini tamamlayan deneysel sonuçları matematiksel bir modelle bir araya getirerek Pavlov-Ruetschi Modelini geliştirmiştir. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Pavlov-Ruetschi Modeli [18].

Şekilden de görüldüğü gibi anot tabakası Pb, PbO, α -PbO₂₋₈, β -PbO₂₋₈ ve PbSO₄'den oluşmaktadır.

Valeriotte'nin [18] yaptığı deneysel çalışmada anot yüzeyinde meydana gelen değişiklikler altı kademede açık bir şekilde anlatılmıştır. Valeriotte'ye göre 0.4 Voltluk bir polarizasyon uygulanmasıyla anot tabakasında Şekil 2.1.a.'da gösterilen yapı oluşmaktadır. Bazik kurşun sülfatlar, PbSO₄ kristaller arası boşluklarından oluşan makroporları doldurur ve PbSO₄/PbO ara yüzeyi yükselmiş PbSO₄/PbO oranlı bazik kurşun sülfatlardan meydana gelir.

Potansiyel uygulanmasıyla PbO, PbOH⁺ ve OH⁻ iyonları üretmek için hidrolize olur veya çözünür. PbOH⁺ kurşun yüzeyine difüze olur ve burada H⁺ iyonları ile α -PbO₂₋₈ çekirdeklerini üretmek üzere yaklaşık 8 değerindeki yerel pH altında oksitlenir. Yüzeyde bulunan PbSO₄ tabakası geçirimsiz olduğundan PbSO₄'e H⁺ veya OH⁻ iyonlarının migrasyonu akım taşıması yoluyla olur. Tek bir tabaka henüz oluşurken α -PbO₂ kurşunun anodik korozyonuyla ve/veya Pb²⁺ iyonlarının difüzyonuyla sınırlandırılmış bir hızda ince şeritler halinde büyümeye başlar. Bu şeritler pH'ın yaklaşık 7 olduğu bazik sülfatlar zonuna ulaştığında, bazik sülfatlar reaksiyon ürünleri PbOH⁺, OH⁻, Pb²⁺ ve SO₄²⁻ üretmek üzere çözünmeye başlayabilir. Son ikisi kurşun

sülfat üzerine çöker veya difüze olur ve akımı sınırlayan specieslar yeniden PbOH^+ haline gelir. Bazik sülfatların çözünmesi PbO_{2-s} şeritlerinin uçlarının etrafında mikroçatlaklar ve por genişlemesiyle sonuçlanır. Bu boşluklar ilk olarak yavaş difüzyon ile sonradan gelen üç boyutlu büyüme esnasında büyüme odasının oluşumunu (Şekil 2.1.b.) ve daha sonra bazik sülfat tabaka içerisine $\alpha\text{-PbO}_{2-s}$ 'nin iki boyutlu büyümesini sağlar (Şekil 2.1.c.). İki boyutlu büyüme mekanizması tarafından kontrolün ardından ilk difüzyonla sınırlanan aralıkta $\alpha\text{-PbO}_{2-s}$ 'nin oluşumu altta bulunan PbO_{2-s} 'nin tüketilmesiyle devam eder (Şekil 2.1.d.). Bazik reaktanların tüketilmesinin ardından pH hızla azalır. Yeterli derecede düşük pH'da $\alpha\text{-PbO}_{2-s}/\text{PbSO}_4$ ara yüzeyinde Pb^{4+} iyonlarının difüzyonu, hızı sınırlandırır. Dört değerlikli kurşun difüzyonu su ile reaksiyona girebilir ve por tabanlarında $\alpha\text{-PbO}_{2-s}$ üzerine çökebilir (daha düşük bir ihtimalle PbSO_4 üzerine). 1.1V'dan daha düşük potansiyellerde bu reaksiyon kesilebilir veya hiç görülmeyebilir. Bunun olabilmesi için porların iç asiditesi bulk elektrolitin asitliğinin altında veya eşit olması ve arka planda bulunan PbO 'nun $\alpha\text{-PbO}_{2-s}$ 'ye ve Pb 'nin PbO_{2-s} 'ye oksidasyonu devam etmelidir. Daha yüksek potansiyellerde difüze olan 4 değerlikli Pb 'nin $\beta\text{-PbO}_{2-s}$ üzerine çökmesi devam edebilir. Böylece büyüme elektrot yüzeyine doğru devam eder. PbSO_4 üzerinde çekirdekleşme çok fazla bir aktivasyon enerjisi istemezse, Pb^{4+} iyonları çok doymuş bir duruma (bulk elektrolit pH'sına ulaşırsa) ulaşmadan ve elektrot yüzeyi yakınına çökmeden önce porların çok daha altına difüze olabilir (bkz. Şekil 2.1.e.). Gözlenen akım ve kapasite salınımları bu tür bir mekanizmada ihmal edilmiştir. Şayet bir kere $\beta\text{-PbO}_2$ zonlarının ikisi birleşirse, PbSO_4 normal sıcaklıklarda gözenekli bir PbO_{2-s} tabakası oluşturmak üzere oksitlenir (bkz. Şekil 2.1.f.). Çok düşük sıcaklıklarda gözenekli PbO_{2-s} tabakasının oluşumu önlenir. Bu engelleme tercihli persülfat oluşumu, PbSO_4 ve PbO_{2-s} çökmesiyle por blokajı veya bilinmeyen başka bir mekanizmaya bağlı olabilir [18].

Günümüzde eldeki veriler ile kesin mekanizmayı saptamak çok zordur. Bu problemin çözümü için düşük sıcaklık deneysel çalışmaları devam etmektedir. Kesin cevabın verilebilmesi için yeni çalışmalara ihtiyaç vardır.

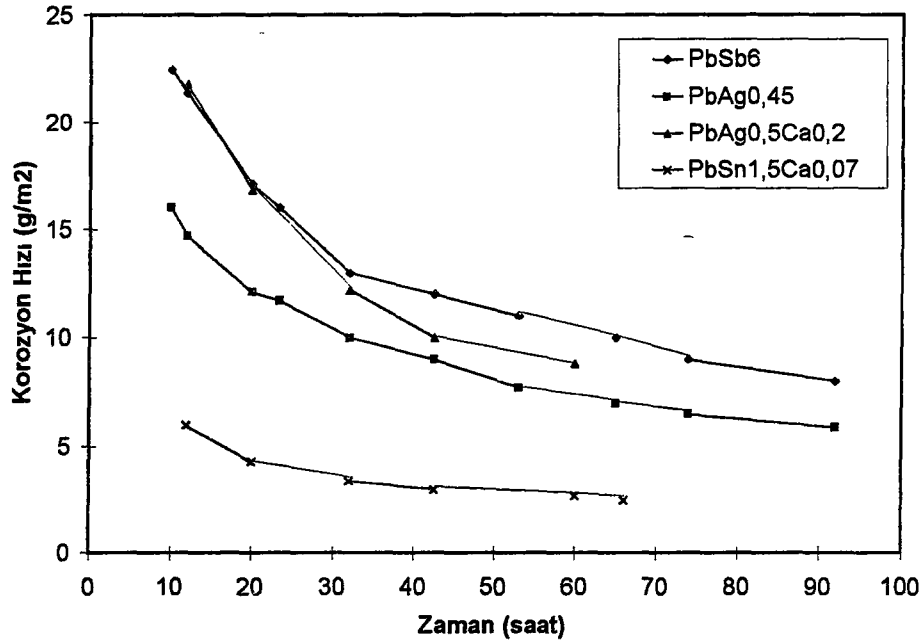
Daha öncede belirtildiği gibi korozyon hızının anodun kullanım ömrünü çok etkilediği ve korozyonun tespiti üzerine bir çok çalışmanın varolduğu söylenmişti. Bu çalışmalardan biri de HEIN ve arkadaşlarına aittir[19]. Öncelikle kurşun anotlarda meydana gelen korozyonun tespit edilmesindeki temel prensibi açıklayacak olursak, anot yüzeyinde oluşan kurşun oksit tabakasının bir çözelti (Amonyum asetat, Pb ile tepkimesi yoktur.) vasıtası ile belirli zaman aralıklarıyla uzaklaştırarak bu tabakanın ağırlığının ölçülmesi ve elde edilen veriler vasıtasıyla korozyon hızının zamana bağımlı gidişatının tespit edilmesi olarak tanımlanabilir.

Hein ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmada kullandıkları alaşımlar ve parametreler Tablo 2.2’de verilmiştir ve bu çalışma neticesinde elde ettikleri sonuçlar Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir.

Tablo2.2. Korozyon davranışlarının incelenmesinde kullanılan alaşımlar ve parametreler [19].

İncelenen Alaşımlar	PbAg0.45 PbSb6 PbAg0.5Ca0.2 PbSn1.5Ca0.07
Elektrolit	200 g/l H ₂ SO ₄ 40 g/l Cu ²⁺ , 55 °C
Anot	30 cm ² (38mm x 39mm)
Akım Yoğunluğu	200 A/m ²
Katot	Paslanmaz Çelik, 100 cm ²

Yaptıkları bu deneysel çalışma sonucunda Şekil 2.2. den de açıkça görülebildiği gibi bütün alaşımlar için korozyon davranışının gösterilmiş olduğu eğrilerde korozyon hızında zamana bağımlı meydana gelen değişim yakalşık olarak aynı şekilde gerçekleşmektedir.



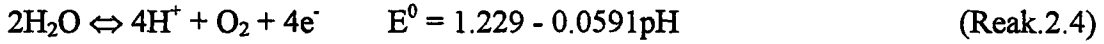
Şekil 2.2. Farklı kurşun alaşımlarında tespit edilen korozyon hızları [19].

Hem görünüş hem de korozyon miktarı bakımından en kötü alaşımların PbAg0.5Ca0.2 ve PbAg0.45 daha sonrada PbSb6 alaşımının olduğu belirtilmiştir. PbSb6 Alaşımında anot üst yüzeyinde delik korozyonu ve dolayısıyla çatlaklar tespit edilmiştir. PbAg0.5Ca0.2 Alaşımında özellikle döküm hataları etrafında korozyonun fazla olduğu söylenmiştir. Yine bu çalışma çerçevesinde Prengaman Anotların (PbSn1.5Ca0.07) 5 yada 7 yıllık kullanım ömrüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Tabii ki en uygun anotun seçilebilmesi için anotun elektrokimyasal özelliklerine de bakılması şarttır. Bu çalışma PbAg0.5 Alaşımının en uygun anot olduğu çünkü PbAg0.45 Alaşımının Prengaman anot'a yakın bir kullanım ömrüne (max. 5 yıl) sahip olmakla beraber 120 mV'luk daha düşük oksijen fazla voltajı avantajına sahip olduğu söylenmiştir.

2.4 Kurşun Anotlarda Sıcaklığın ve pH'ın Anot Potansiyeline Etkisi

Sıcaklığın anot potansiyeline etkisinin ne olacağını teorik olarak hesaplamak için redüksiyon elektrolizinde anot yüzeyinde meydana gelen suyun oksidasyonu reaksiyonuna bakmak gerekir.

Sülfirik asit çözeltisi içerisinde elektroliz sistemine akım uygulanması ile anot yüzeyinde meydana gelen suyun oksidasyonu (Reaks. 2.4) gösterilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyona göre Nernst eşitliği yazılırsa;

$$E = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{nF} \times \log K \quad (\text{Reak.2.5})$$

eşitliği ortaya çıkar. Bu eşitliğe göre farklı sıcaklıklar için anot potansiyelinde meydana gelebilecek düşüş teorik olarak hesaplanabilir.

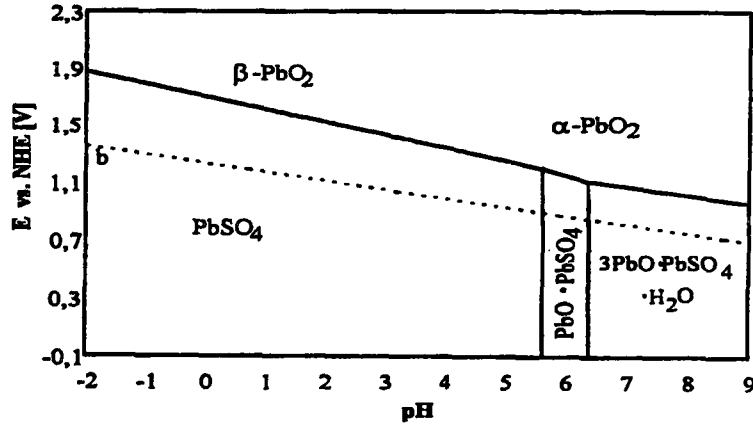
Örneğin 25 °C ve 60 °C için reaksiyonlar hesaplanırsa;

$$E = 1.229 + 0.0591\text{pH} \quad (T=25^\circ\text{C}) \quad (\text{Reak.2.6})$$

$$E = 1.229 + 0.066\text{pH} \quad (T=60^\circ\text{C}) \quad (\text{Reak.2.7})$$

eşitlikleri ortaya çıkar. Bu eşitliktende açıkça görüldüğü gibi sıcaklığın arttırılması teorik olarak potansiyeli düşürücü yönde etki yapacaktır.

Anot potansiyeline pH'ın etkisinin ne olabileceğini görebilmek için Pb-S-H₂O sisteminde Potansiyel - pH diyagramına bakılırsa (Şekil 2.3.) pH'ın arttırılmasıyla potansiyelin lineer olarak düştüğü görülür.



Şekil 2.3. Pb-S-H₂O Sistemi için Potansiyel - pH Diyagramı [7]

PbSO₄'ün PbO₂'ye dönüşüm reaksiyonu yazılırsa (Reaks.2.5.) bu düşüş teorik olarak hesaplanabilir.



Yine potansiyel pH diyagramından pH'ın anot yüzeyinde oluşan α -PbO₂ ve β -PbO₂ bileşiklerine etkisinin olmadığı görülür.

Fakat bu verilen bilgiler ışığı altında, sıcaklık ve pH'ın anot potansiyeline etkisi hakkında ancak yaklaşık tahminler yapmak mümkündür. Gerçek değerlerin saptanabilmesi için konu hakkında uygulamalı çalışmalar yapılması şarttır.

2.5 Kurşun Anotlarda Alaşım Elementlerinin Elektrokimyasal Özelliklere Etkisi Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar

1994 yılında yapılmış olan bir çalışmada [5] elektrokimyasal özellikleri iyileştirerek oksijen fazla voltajını azaltmak amacıyla alaşım elementi olarak gümüş incelenmiştir. Alaşım elementlerinin elektrokimyasal özelliklere etkisi üzerine yaptıkları bu çalışma sonucunda, alaşım halinde ilave edilen gümüşün dentritik yapı oluşumunu teşvik ettiği ve katılaşma esnasında dentrit sınırlarında kalarak bu bölgelerde elektroaktif kısımların oluşmasını sağladığını ve gümüş içeriği %0.6'dan fazla alaşımlarda kurşun anoda nazaran 120 mV ($i = 200\text{A/m}^2$) daha elektronegatif bir anot ve hücre potansiyeline

ulaşılabileceği söylenmektedir [9,20]. Diğer taraftan da yine araştırmış oldukları Sb, Ca ve Sn içeren alaşımların elektroaktiviteye etki etmediklerini ancak kurşunun mekanik özelliklerini iyileştirdiklerini belirtmişlerdir.

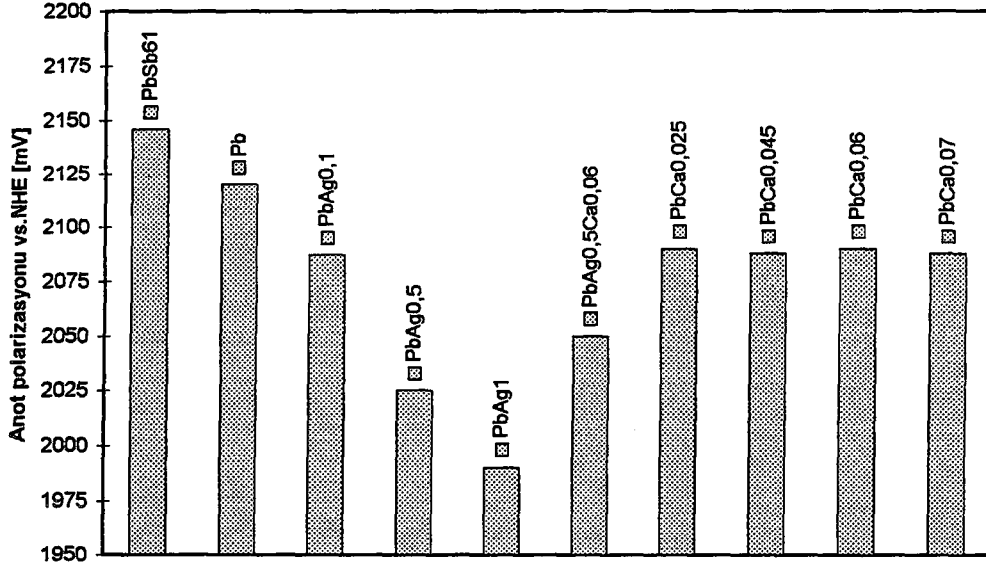
Yapılan bu elektrokimyasal deneylerde %99.99 safiyette metaller, analitik kalitede kimyasal maddeler ve referans elektrod olarak da kalomel elektrot ($E^0=241\text{mV .SHE}$) kullanılmış. Deneyler çift cidarlı ve üç elektrot sistemli hücrelerde gerçekleştirilmiş. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan parametreler Tablo 2.3’de ki gibidir.

Tablo.2.3. Deneysel Parametreler [5].

Deneysel Parametreler	
Sıcaklık [$^{\circ}\text{C}$]	25
Asit Kons.[g/l]	200
Katot Malzemesi	Elektrolitik Bakır
Akım Yoğunluğu [mA/cm^2]	20
Süre [saat]	24

Anot polarizasyon değerleri 24 saatlik polarizasyonu takiben tespit edilmiştir.

Şekil 2.4’de yapılan bu çalışmadaki 24 saatlik polarizasyonu takiben ulaşılmış anot polarizasyon değerleri verilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı alaşımlara ait 24 saatlik anodik formasyonu takiben tespit edilen anot polarizasyon değerleri [5].

Bu şekilden de anlaşıldığı gibi kurşun üzerindeki anot polazasyonu dolayısıyla oksijen fazla voltajı ancak gümüş içeren alaşımlarda azalma göstermekte olduğu, antimon, kalay ve kalsiyumun oksijen fazla voltajına pek bir etkisi olmadığı görülmektedir. Her ne kadar kalsiyum içeren alaşımlarda 30 mV'luk bir elektronegatiflik gözlenmişse de literatürde artan kalsiyum miktarına bağlı olarak anot polarizasyonunun elektropozitifleştiği bilinmektedir [5].

Sonuç olarak bu çalışmada kurşun'un gümüş ile alaşımlandırılması ile elektrokimyasal aktivitenin değiştirilebileceği deneysel olarak ortaya konmuştur. Yine aynı çalışma %0.6'dan daha yüksek gümüş içeren alaşımların kullanılması durumunda oksijen fazla voltajının 120 mV azaltılmasının mümkün olduğu buna karşın kullanılan anotun maliyeti 60DM/m²'den 280 DM/m²'ye yükselmekte olduğu ve sabit yatırımlarda meydana gelecek bu yükselmenin PbAg alaşımlarının teknolojik zorunluluk olmadan kullanımını engellediği belirtilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda %0.6'ya kadar gümüş içeren kurşun alaşımlarında artan gümüş miktarına bağlı olarak hücre voltajı ve anot polarizasyonunun azaltılabileceği

belirtilmiştir. Alaşım halinde ilave edilen gümüş katılaşma esnasında tane sınırlarında kalarak bu bölgelerde anodik oksidasyon sonucunda AgO kristallerinden oluşan elektroaktif kısımların oluşmasını sağlamaktadır [9,20,21].

Farklı hızlarda soğutulmuş (yavaş, normal, hızlı) Pb-Ag-Ca alaşımlarının elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada [22] Akım Yoğunluğu-Potansiyel eğrileri çizilmiş ve elde edilen sonuçlar PbAg, PbSb8, ve PbSb8Ag0.7 alaşımları ile mukayese edilmiştir. Yapılan bu deneysel çalışmada kullanılan parametreler Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Deneysel Parametreler [22].

Akım yoğunluğu	20 mA/cm ²
Elektrolit	200 g/lt H ₂ SO ₄
Sıcaklık	25 °C
Zaman	20 h
Karıştırıcı Devir Sayısı	600 devir/dak

Bu çalışmada hızlı, yavaş ve normal soğutulmuş alaşımlar için elde edilen verilerle Tafel eğrileri gösterilmekte olup, bu eğrilerden yola çıkarak artan kalsiyum içeriğine bağlı olarak potansiyelin düştüğü belirtilmektedir.

Ayrıca kalsiyum içeriğine ve soğutma şartlarına bağlı 50mA/cm²’de potansiyel değerleri tespit edilmiştir. Yavaş ve hızlı soğutulmuş alaşımlardaki potansiyel değerleri yüksek (118-135mV) buna karşın normal soğutulmuş alaşımlardaki potansiyel değerinin düşük (60mV) olduğunu iddia etmişlerdir. Aynı zamanda yavaş soğutulmuş %1.1 Ca’lu anot en elektronegatif değerde (1966 mV NHE) ve hızlı soğutulmuş %0.2 Ca’lu anot’da en elektropozitif (2166 mV NHE) değere sahiptir. Daha önce yapılan bir başka çalışmada [9] %0.1’den %0.3’e kadar kalsiyum içeren alaşımlarda tespit edilen potansiyel artışı bu çalışmada görülmemiştir. Dolayısıyla bu konu üzerine yeni araştırmaların yapılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Yine aynı çalışma çerçevesinde Pb-Ag-Ca alaşım grubuna elektrokimyasal ve mekanik özellikler açısından bakıldığında en uygun alaşım grubu olduğu ve aynı zamanda Pb-Ag anotlara %0.3'lük kalsiyum eklenmesi halinde oksijen fazla voltajının düşürülebileceği ve mekanik özelliklerin de iyileştirilebileceği söylenmiştir. Optimum özelliklere sahip anot olarak hızlı soğutulmuş PbAg0.5Ca1.1 alaşımı gösterilmekte ve bunların saf kurşuna göre 100 mV depolarize olduğu aynı zamanda da elektrokimyasal özellikler açısından bakıldığında normal soğutulmuş PbAg1 Anotlarla aynı özelliklerde olduğu, sertlik bakımından ise daha iyi oldukları (12 HB fark) belirtilmiştir.

Pb-Ag, Pb-Ag-Ca, Pb-Sn-Ca ve Pb-Sb Alaşım gruplarının elektrokimyasal özelliklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada farklı sülfirik asit çözeltileri kullanılmış ve bu çözeltilerde ki anot potansiyellerinin ölçümü hedeflenmiştir [23].

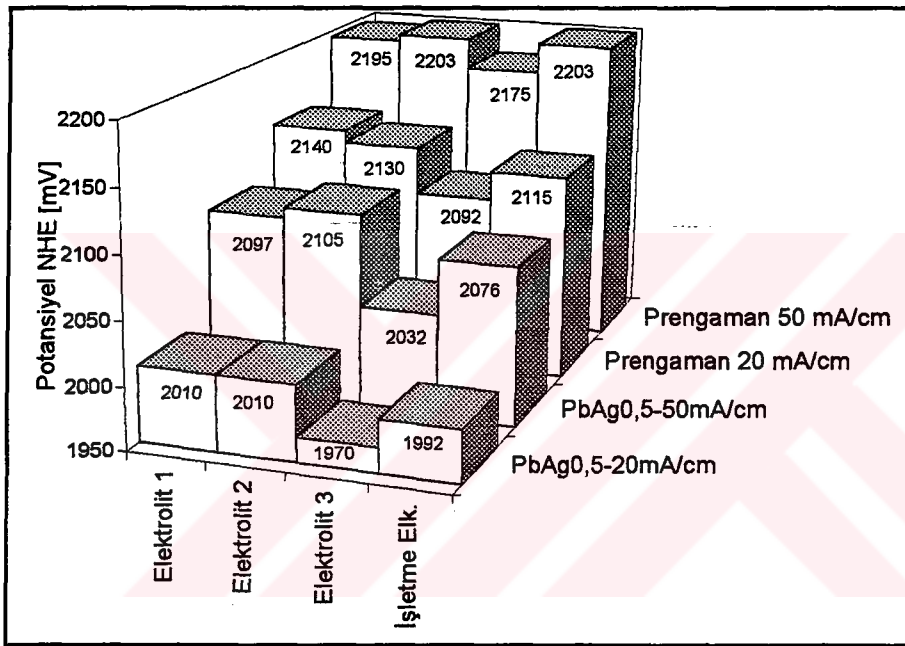
Daha önce de çinko redüksiyon elektrolizinde spesifik enerji tüketiminin çok yüksek olduğu belirtilmişti. Bu çalışmada da özellikle çinko redüksiyon elektrolizinde ki enerji tüketimine bir düşüş sağlayabilmek amacıyla kullanılan 4 çeşit elektrolitten 3 tanesinde elektrokimyasal deneylerde kullanılan çözelti içerisine endüstriyel uygulamalara yakın miktarda çinko ilave edilmiştir. Araştırmada kullanılan alaşımlar ve elektrolitler Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Deneysel çalışmada kullanılan alaşımlar ve elektrolitler [23].

Alaşımlar	Elektrolitler
Pb	200 g/l H ₂ SO ₄ (Elektrolit 1),
PbAg0.5	200 g/l H ₂ SO ₄ +60 g/l Zn ²⁺ (Elektrolit 2),
PbAg1	200 g/l H ₂ SO ₄ + 60 g/l Zn ²⁺ + 1.5 g/l Mn ²⁺ (Elektrolit 3),
PbAg0.5Ca1.1	(İşletme Elektroliti)
PbAg0.5Ca0.7	155 g/l H ₂ SO ₄ ,+ 62 g/l Zn ²⁺ + 1.5 g/l Mn ²⁺
PbAg0.5Ca0.2	
PbSn1.4Ca0.2	

Yine bu çalışma çerçevesinde yapılan tüm alaşımlar için 20 saat boyunca ölçülen anot potansiyelleri verilmiştir. Bu ölçüm sonuçları göstermiştir ki, gümüş içeren ve gümüş içermeyen alaşımlar arasında yüksek değerlerde potansiyel farkları vardır.

Yapılan bu tespit Şekil 2.5’den de görüldüğü gibi incelenen tüm elektrolitlerde aynıdır. Ayrıca yaptıkları bu araştırmalar sonucunda PbAg ve PbAgCa anotlar da renk değişimi gözlenmezken Pb ve Prengaman anotlarda elektrolit rengi başlangıçta pembe iken rengini değiştirerek kahverengi, bulanık ve şeffaf olmayan bir duruma dönüştüğü gözlenmiştir.



Şekil 2.5. PbAg0.5 ve Prengeman Anotlarda 200 ve 500 A/m² akım yoğunluğunda farklı elektrolitlerde ölçülen anot potansiyelleri [23].

Yukarıda verilen şekilden de görüldüğü gibi Zn²⁺ iyonlarının anot potansiyeline pek fazla etkisi olmazken, Mn²⁺ iyonları anot potansiyelini elektronegatif yönde değiştirmiştir. Gümüş içeriğinin ise anot potansiyeline elektronegatif yönde etkisinin Mn²⁺ iyonlarına göre çok daha yüksek olduğu açıktır. Zira 200 A/m²’deki Prengaman alaşımı için ölçülen anot potansiyelinin, 500 A/m²’deki PbAg0.5 Alaşımına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

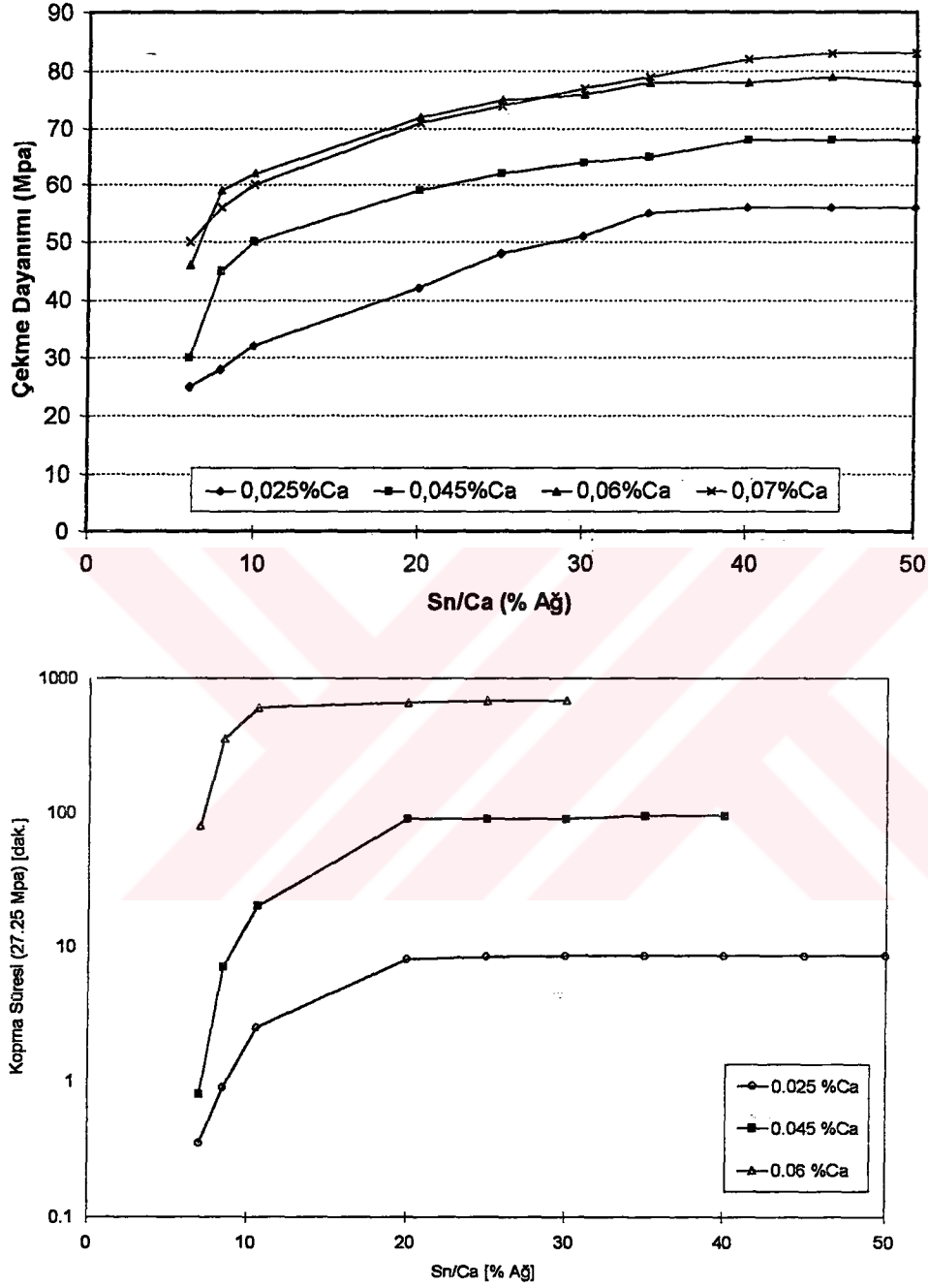
2.6 Kurşun Anotlarda Alaşım Elementlerinin Mekanik Özelliklere Etkisi Üzerine Yapılmış Bazı Çalışmalar

Alaşım elementleri olarak Ag, Sn, Sb ve Ca'un kullanıldığı bir çalışma da [5] farklı ısıt işlemler uygulanması yoluyla mekanik özelliklerin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada alaşımlandırma ve farklı ısıt işlemler yoluyla mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği söylenmiştir. Her ne kadar seksenli yıllara kadar metal redüksiyon elektrolizlerinde antimon içeriği %6'dan yüksek kurşun alaşımları en iyi mekanik özelliklere sahip anot malzemeleri olarak kullanılmış olsalar bile özellikle çinko redüksiyon elektrolizinde 1929 yılında ilk kez TAİNTON [24] tarafından geliştirilen PbAg0.6-PbAg1 alaşımları kullanılmaktadır [1, 2]. Çünkü anot korozyonuna bağlı olarak çözeltiye geçen antimon daha sonra katot'da redüklenerek katodik akım veriminin çok düşmesine neden olmaktadır [24, 25]. Gümüşün kurşunun mekanik özelliklerini artırırken aynı zamanda oksijen fazla voltajını düşürdüğü bilinmektedir [24, 25]. Bu çalışmada da artan gümüş miktarına bağlı olarak dendritik yapı oluşumu ve tane sınırlarında daha önceden de Umetsku [21] ve Hein [19] tarafından belirlenmiş olan gümüşçe zengin fazın oluştuğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan da anot malzemesinin sertliği de artan gümüş miktarına bağlı olarak arttığı Brinell Sertlik değerleri ölçülerek tespit edilmiştir. Bu değerler aşağıda verilmiştir.

Pb~3.0 ± 1HB, PbAg0.1~3.5 ± 1HB, PbAg0.5 6.5HB, PbAg1 8HB

PbAgCa Alaşımlarında ise tane sınırlarında yine gümüşçe zengin faz oluşumu yanı sıra tane içlerinde ise yüksek ergime sıcaklığına sahip CaPb_3 intermetalik fazı oluşumu gözlenmiş ve oluşan CaPb_3 fazı önce katılaştığından dolayı tane yapıcı görevi görmekte ve nihai tane yapısının küçülmesine neden olduğu belirtilmektedir. PbAgCa alaşımında Ca içeriği % 0.06-0.08 olduğu zaman (PbCa 0.07 Ötektik bileşim) malzemenin brinell sertliği 11-12 HB 'ye ulaşmıştır ki bu sertlik değerine ancak $\text{Sb} > \%6$ olan PbSb6 alaşımları ile ulaşmanın mümkün olduğu söylenmiştir [5]. Diğer taraftan PbCaSn alaşımlarının Sn/Ca oranına bağlı olarak çok iyi mekanik özellikler gösterdiği bilinmektedir [22, 23]. Yaptıkları bu çalışma çerçevesinde %0.025-0.07 Ca içeren farklı PbSnCa alaşımları incelenmiş ve alaşımın Ca içeriği ve Ca/Sn oranına

bağı olarak çekme ve sürünme özelliklerinin değişimini Şekil 2.6'da gösterildiği gibi tespit etmişlerdir.



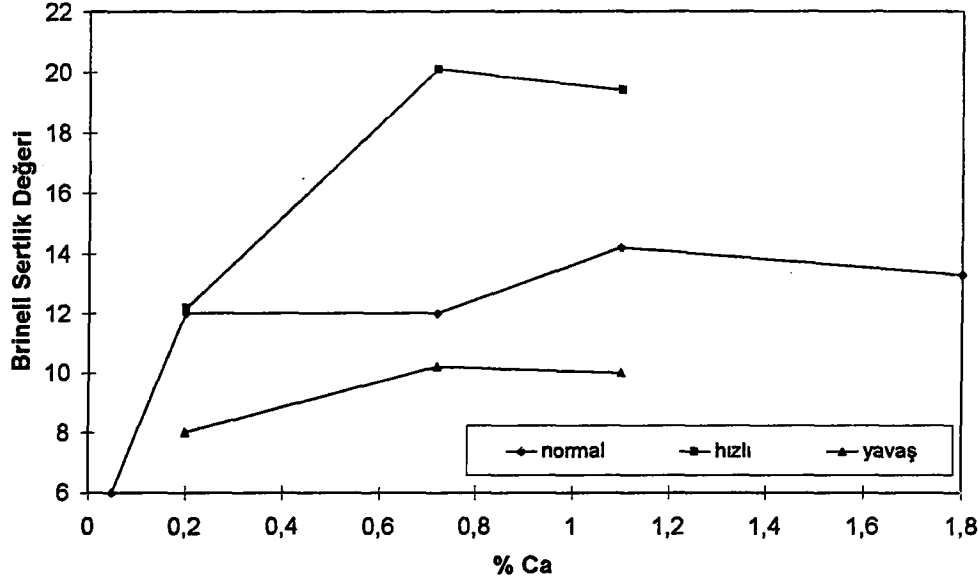
Şekil 2.6. Sn/Ca [% Ağ] oranına bağlı çekme dayanımı ve kopma süreleri [5].

PbSnCa alaşımlarının mekaniksel özellikleri artan kalsiyum ve Sn/Ca oranına bağlı olarak arttığı diğer taraftan da bu alaşımların mekaniksel özelliklerinin haddeleme ve döküm ile haddeleme arasında geçen süreye bağlı olarakta değiştiği belirtilmiştir.

1994 yılında yapılmış bir diğer çalışmada [22] Pb-Ag-Ca alaşımlarının hızlı, normal, yavaş soğutulmaları sonucu Brinell sertliklerindeki değişimlerinin tespit edilmesi üzerine olmuştur. Yaptıkları bu çalışmada farklı soğutulmuş PbAg, PbSb8 ve PbSb8Ag0.7 alaşımları mukayese edilmiştir. Sertlik ölçüm metodu olarak Brinell sertlik yöntemi kullanıldığı bu çalışmada ölçümler 2.5 mm'lik yuvarlak uç ve 153 kN (15.6 kP) yük ile yapılmıştır. Yapılan bu deneysel çalışmada yavaş, hızlı ve normal soğutmalar için Brinell sertlik değerleri Tablo 2.6'da yine aynı şartlarda Ca içeriğine bağlı olarak Brinell değerlerinin değişimi Şekil 2.7'de gösterildiği gibi bulunmuştur.

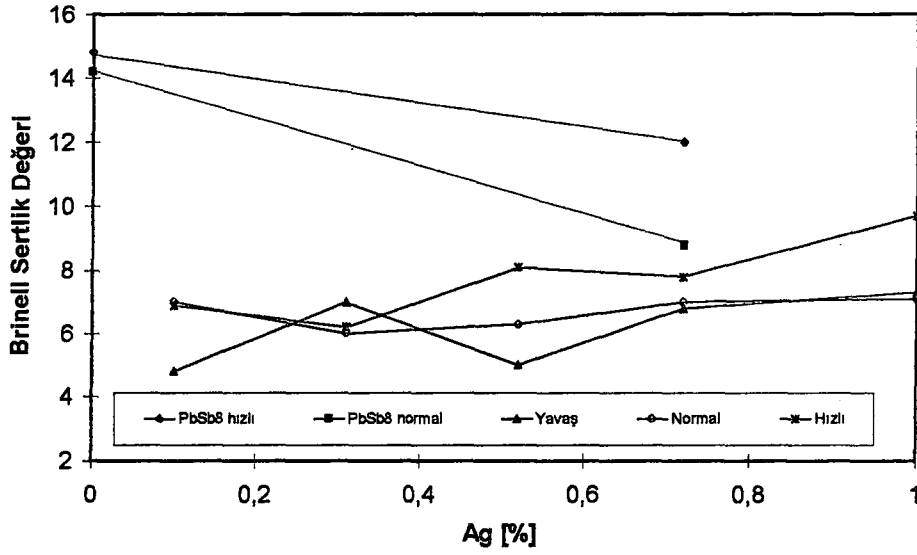
Tablo 2.6. Kalsiyum, Gümüş ve Antimon içeren alaşımlarda soğutma hızlarının Brinell sertlik değerlerine etkisi [22].

Alaşım Bileşimi	Soğutma Hızı		
	Yavaş	Normal	Hızlı
PbAg0.5Ca0.04		6.1	
PbAg0.5Ca0.2	8.0	12.1	12.4
PbAg0.5Ca0.7	10.6	12.6	20.3
PbAg0.5Ca1.1	10.4	14.4	19.7
PbAg0.5Ca1.8		13.5	
PbSb8		14.4	14.9
PbSb8Ag0.7		8.3	11.8
PbAg0.1	5	6.9	6.8
PbAg0.3	6.7	6	6.3
PbAg0.5	5.5	6.5	8.1
PbAg0.7	6.5	6.8	7.3
PbAg1	7	6.7	9.4



Şekil 2.7. Soğutma şartları ve kalsiyum içeriğine bağlı Brinell sertlik değerleri ($d = 2.5\text{mm}$, $F=153\text{ kN}$) [22].

Şekilden de görülebildiği gibi 0.04 ile 0.2% Ca içeren normal soğutulmuş alaşımdaki sertlik farkı 6HB kadardır. 0.2 ve 0.7 %Ca içeren hızlı soğutulmuş alaşımda ise brinell sertlik değerinin 7.9 HB arttığı belirtilmiştir. Yavaş soğutulmuş alaşımda (0.2...0.7%Ca) ise bu fark 2.6 HB olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerde 0.7 %Ca içeriğinin büyük ölçüde kalıcı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Şekil 2.7’de soğutma şartlarının brinell sertlik değerlerine etkisinin ne yönde olduğu gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşıldığı gibi yüksek kalsiyum içeren hızlı soğutulmuş alaşımların brinell sertlik değerlerinin normal soğutmaya göre 8HB yavaş soğutmaya göre ise 10HB daha yüksek olduğuna dikkat çekilmektedir. Ayrıca gene bu çalışmada farklı soğutulmuş PbSb8 ve PbSb8Ag0.7 alaşımları için hızlı soğutma ve yavaş soğutma arasındaki sertliklerin 14.4 ve 14.9 olarak bulunduğu söylenmiştir. Gümüş ilavesinin PbSb alaşımının sertlik değerini kötüleştirdiği belirtilmiş ve farklı soğutulmuş PbAg alaşımlarının ölçüm değerleri ve brinell sertlikleri Şekil 2.8.’de gösterildiği gibi bulunmuştur.



Şekil 2.8. Farklı soğutulmuş PbAg-, PbSb8- alaşımlarına gümüş ilavesinin Brinell sertlik değerlerine etkisi [22].

Bu çalışma sonucunda PbAg- alaşımlarına % 0.3'lük Ca ilavesinin OFV'nı düşürdüğü aynı zamanda da mekanik özellikleri iyileştirdiği belirtilmiştir. Hızlı soğutulmuş alaşımların sertlik değerlerinin iyileştirilebildiği fakat elektrokimyasal niteliklerine çok fazla etki edilemediği, yavaş soğutulmuş alaşımlarda ise sertlik değerlerinin iyileştirilemediği ancak elektrokimyasal özelliklerinin hızlı soğutulmuş alaşımlara göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Kurşun alaşımlarının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik yapılan bir araştırmada [28] aşağıda belirtilen alaşımlar üzerine çalışılmış ve bu alaşımların sürünme mukavemetlerinin tespiti hedeflenmiştir.

Saf Pb

PbAg0.5

PbCa1.6Ag0.5

PbSb6

PbSn1.4

PbSn1.4Ca0.12

Saf kurşun ve PbAg0.5 alaşımlarının diğer alaşımlara göre mukavemetinin daha düşük olduğu, PbSb6 ve PbSn1.4Ca0.12 alaşımlarının ise mukavemetinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmaya genel olarak bakıldığında korozyona dayanıklılık , mekanik mukavemet ve elektrokimyasal özellikler açısından en uygun alaşımın PbSnCa alaşımı olduğu görülür.

Pb-Ca-Sn,Pb-Ca, PbSrSn alaşımları üzerine yapılan bir çalışmada bu alaşımların gerilme mukavemetleri, akma mukavemetleri (% 0.2 Sapmayla), % uzamaları ve 3000 psi'da kopmaya kadar ki sürünme mukavemetleri verilmiş [29]. Sonuçlar Tablo2.7'de gösterildiği gibi tespit edilmiştir.

Tablo 2.7. Pb-Ca-Sn,Pb-Ca, PbSrSn Alaşımları mekanik özellikleri [29].

	Haddelenmiş Pb-Ca-Sn	Döküm Pb-Ca	Döküm Pb-Ca- Sn	Döküm Pb-Sr-Sn
Gerilme Mukavemeti (psi)	8000	5500	7500	4500
Akma mukavemeti (%0,2 sapmayla)psi	6500	3500	5500	3200
Uzama %	15	30	30	40
Sürünme mukavemeti (3,000 psi'da kopmaya kadarki)	1000	10	100	5

Yaptıkları bu mekanik deneyler sonucunda Pb-Ca-Sn alaşımlarının diğer alaşımlara göre daha mukavemetli olduğu özellikle haddelenmiş alaşımların, döküm alaşımlarına göre sürünme mukavemetlerinin yükseltilebildiği ve bunun sonucu olarakta kullanım ömrünün arttırılabildiği belirtilmiştir.

Çözünmeyen kurşun anotlar üzerine, bu çalışma çerçevesinde de bir kısmının özetle anlatıldığı gibi daha birçok çalışma yapılmıştır. Ancak yapılan literatür araştırması sonucu sıcaklık ve pH'ın oksijen fazla voltajı'na etkisi üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Oysa ki redüksiyon elektrolizlerinde kullanılan elektrolit pH'sı ve sıcaklığı yapılacak olan elektrolize göre değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla bu konu üzerine yapılacak deneysel çalışmalar endüstriyel alanda yapılacak elektrolizin cinsine göre en uygun anodun seçilebilmesi açısından önemlidir



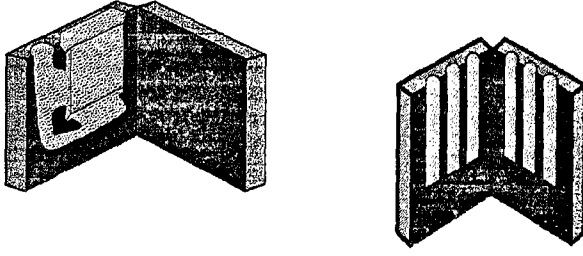
BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar iki bölüm halinde yapılmıştır. Yapılan seri ve tekrarlı deneyler sonucunda birinci bölümde alaşım elementlerinin mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. İkinci bölümde ise alaşım elementlerinin, pH'ın ve sıcaklığın elektrokimyasal özelliklere etkisinin tespiti hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği, deneysel şartlar ve incelenen parametreler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

3.1 Alaşımların Hazırlanması

Alaşımlar grafit pota içersinde ve indüksiyon fırını kullanılmak suretiyle hazırlanmıştır. Ergitilen malzemeler elektrokimyasal deneylerde ve mekanik deneylerde kullanılmak üzere 2 ayrı kokil kalıp içersine aynı koşullarda dökülmüşlerdir. Elektrokimyasal deneylere numune hazırlamak üzere kullanılan kalıp bu çalışma için özel olarak yaptırılmış olup herhangi bir gaz boşluğuna yada yüzey bozukluğuna sebebiyet vermemek amacıyla yaprak modeli olarak tabir edilen hem alttan hem de yandan beslemeli şekilde yaptırılmıştır. Mekanik deneylere numune hazırlamak üzere kullanılan kalıp ise fişek kalıp olarak adlandırılan 3 bölmeli olacak şekilde dizayn edilmiştir. Her iki kalıbında şekilleri aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 3.1. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan kalıp şekilleri.

3.1.1 Saf kurşunun hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan kurşun piyasadan temin edilmiş olup yaş analiz yöntemleri kullanılarak kimyasal bileşimi tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan kurşunun bileşimi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kurşun bileşimi.

Element	Miktar (% Ağ.)
Pb	99.98
Ag	0,00003
Ca	0,0014
Cu	0,00018
Zn	0,00075
As	0,005
Sb	0,0035

Grafit Pota içerisindeki % 99.98 safiyetteki kurşun yaklaşık 400 °C'de ergitilmiş aynı zamanda kalıplarda 250 °C sıcaklığa ön ısıtılmıştır. Döküm yapılmadan önce pota dışarı alınarak sıcaklığı 270 °C 'ye getirildikten sonra her iki kalıp içerisinde döküm yapılmış ve bu işlem 3 defa tekrarlanarak kalıplardan toplam 6 döküm alınmıştır.

3.1.2 PbSb6 alaşımının hazırlanması

Alaşımlarda kullanılmak üzere hazırlanan Pb ve Sb miktarları tespit edildikten sonra daha önce yapılan deneysel çalışmalar sonucu tespit edilen kurşundaki yaklaşık ağırlıkça %1.5'luk uçma ve curuflaşma kayıplarında hazırlanan şarj malzemesine eklenmek suretiyle ergitme işlemi yapılmıştır. Homojen bir alaşım elde edebilmek amacıyla alaşım sıcaklığı 550-600 °C'ye getirildikten sonra dışarı alınarak 300 °C'ye düşmesi beklenmiştir. Kalıplarda 300 °C'ye ön ısıtılmış olarak kullanılmıştır.

3.1.3 PbAg1 alaşımının hazırlanması

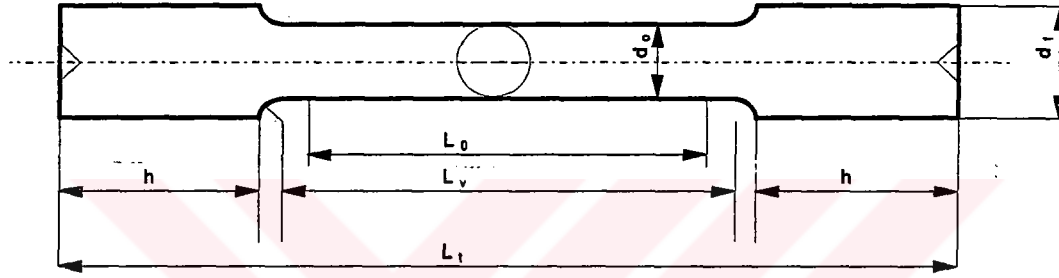
PbAg1 alaşımının hazırlanmasında elektrolitik toz gümüş kullanılmıştır ve ergitme sırasında bu gümüş malzemenin üstünde kaldığı için homojen bir bileşimin elde edilebilmesi ancak pota sıcaklığının 800 °C civarına getirilmesiyle olmuştur. Kalıplarda fırın etrafında 300 °C'ye gelene kadar bekletilmiştir. Pota dışarıya alındıktan sonra döküm öncesi 400 °C'ye getirilmiş ve diğer alaşımların hazırlanmasında olduğu gibi 3'er defa olmak üzere dökümler yapılmıştır.

3.2 Mekanik Deneyler

Yapılan deneysel çalışmada hazırlanan Pb, PbAg1 ve PbSb6 Alaşımlarının mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla “ Çekme Deneyleri, Sürünme Deneyleri ve Sertlik Deneyleri” tekrarlı bir şekilde yapılmıştır.

3.2.1 Çekme Deneyleri

Çekme deneylerinde kullanılan numunenin şekli ve boyutları Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir. Deney numuneleri torna cihazında yüksek devirde hazırlanmış olup , kurşunun fiziksel özelliğinden kaynaklanmakta olan şekil verme esnasında ki sürekli kesici takım ucuna sıvanma probleminden dolayı düşük pasolar verilerek hazırlanmıştır. Her bir çekme deneyi için 2 şer numune yapılmış olup deneyler Instron çekme cihazında yapılmıştır.

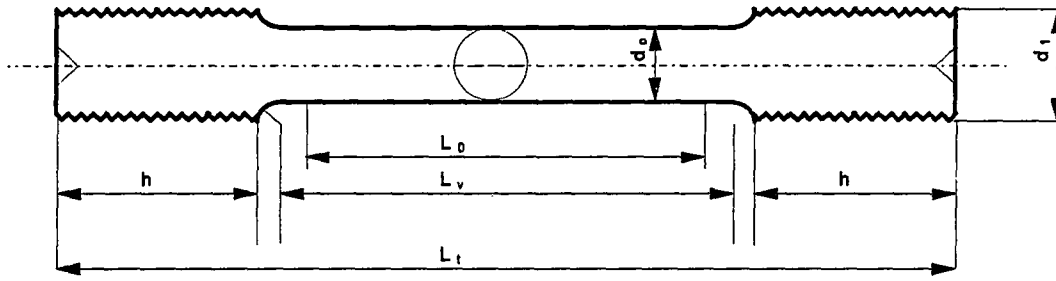


Numune Çapı (d_0)	Baş kısmının çapı (d_1)	Baş kısmının uzunluğu (h)	İlk ölçü uzunluğu L_0	İnceltilmiş kısmın uzunluğu L_v	Toplam uzunluk L_t
8	10	30	40	48	115

Şekil 3.2. Çekme numunesi şekil ve boyutları.

3.2.2 Sürünme deneyleri

Sürünme deneylerinde Mayes marka TC30 modeli sürünme cihazı kullanılmıştır. Yüksek hassasiyette sağlıklı sürünme deneyleri yapmaya müsait bu cihazdaki en büyük problem deneylerde kullanılacak numunenin bu cihazın standartlarına uygun olarak hazırlanma zorunluluğunda olmasıdır. Şekil 3.3.’de bu cihazda kullanılacak numune şekli ve ölçüleri görülmektedir.



Numune Çapı (d_0)	Baş kısmının çapı (d_1)	Baş kısmının uzunluğu (h)	İlk ölçü uzunluğu L_0	İnceltilmiş kısmın uzunluğu L_v	Toplam uzunluk L_t
8	12	25	40	45	100

Şekil 3.3 Sürünme deneylerinde kullanılan numune şekli ve boyutları.

Şekilde de görüldüğü gibi numunenin baş kısımları sürünme cihazına monte edilebilmesi için vidalı olacak şekilde dizayn edilmiştir. Bu yüzden numune hazırlanmasında ve/veya hazırlanan numunenin sürünme cihazına takılması esnasında bir çok problem yaratmıştır. Sonuç olarak saf kurşun ve PbAg1 alaşımına numune hazırlanması, numune hazırlanabilse bile dahi bu cihazda kullanılabilmesi mümkün olmamıştır. Ancak PbSb6 Alaşımı için sürünme deneyi yapılabilmektedir.

3.2.3 Sertlik deneyleri

Yapılan literatür araştırması sonucu sertlik deneylerinin büyük bir çoğunluğunun Brinell Sertlik cihazlarında yapıldığı görülmüştür. Fakat deney sonuçlarında yaklaşık %30 toleranslı bir şekilde verilmiştir. Bunun da sebebi deneylerde kullanılan en düşük standart yükte dahi bilya izinin kurşun yüzeyinde çok büyük olması ve tekrarlı bir sonuç elde edilememesidir. Daha sağlıklı sonuçlar elde edebilmek amacıyla sertlik deneyleri Vickers Sertlik cihazında saf kurşun için 3HV, PbSb6 ve PbAg1 için ise 5HV yük altında yapılmıştır. Deneyler sırasında sonuçlar direkt vickers sertlik skalasından çevrilemediği için aşağıdaki formül yardımıyla (3.1) sertlik değerleri hesaplanmıştır.

$$DPH = \frac{2 \times L \times \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (3.1)$$

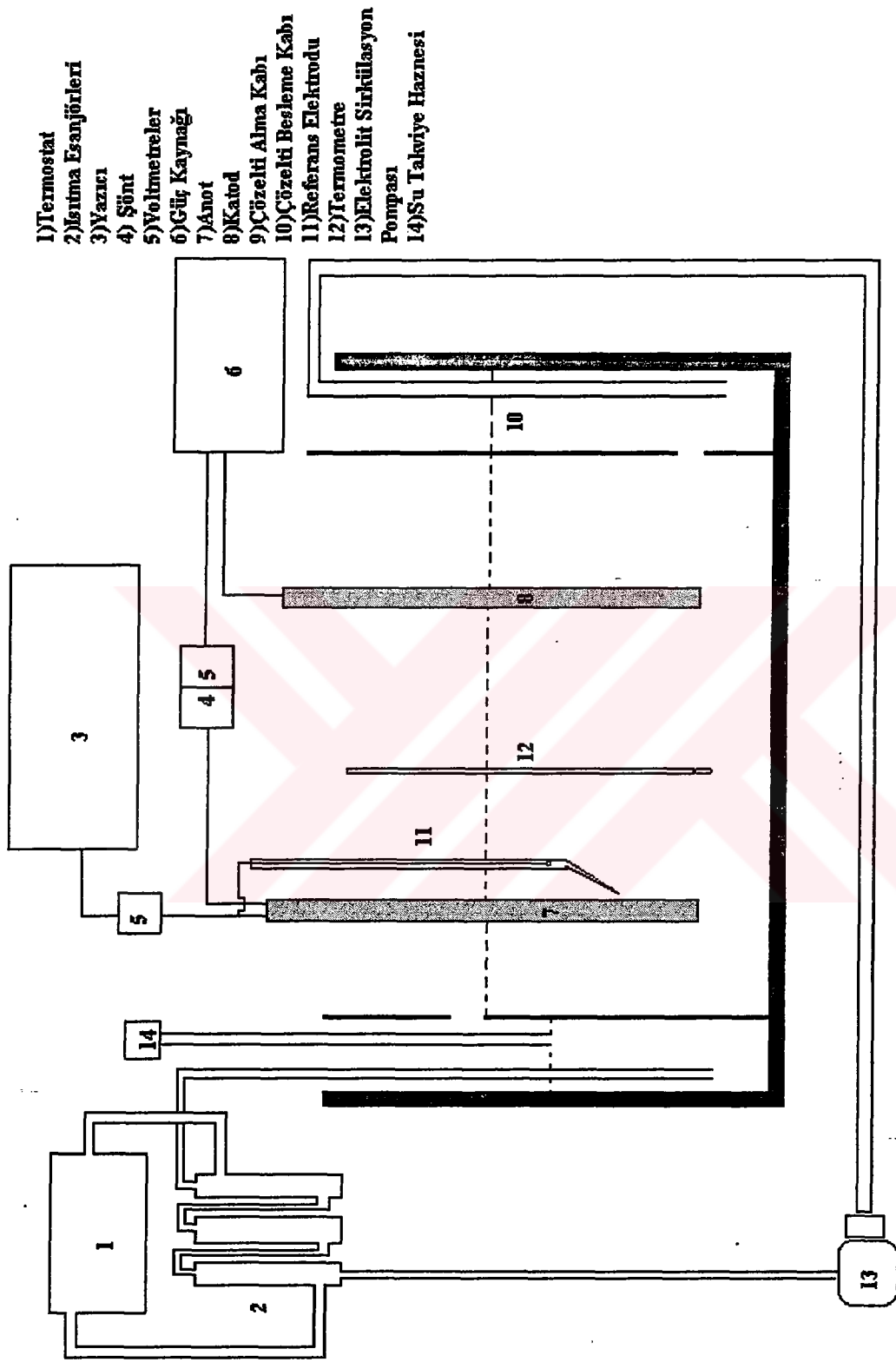
L = Yük (kg)

$\alpha = 136^\circ$

d^2 = İzin Alanı

3.3 Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan Teçhizat ve Malzemeler

Elektroliz hücresi pleksiglastan yapılış olup (Bakınız Şekil.3.4. Deney Düzeneği) taşma kabındaki çözelti ile beraber hacmi 2600 ml'dir. Çözelti sirkülasyonu Multifix marka ayarlanabilir peristaltik pompa yardımıyla alttan giriş ve üstten serbest taşma prensibi ile sağlanmıştır. Buharlaşma kayıpları taşma kabına 50 cm lik bir yükseklikte bulunan Erlen Meyer ile sağlanmıştır. Güç kaynağı olarak 0-30 Volt - 6 Amp.'e kadar çalışabilen CY 360 tipi güç kaynağı kullanılmıştır. Deneylerde 200A/m²'lik akım yoğunluğu ile çalışılmış ve geçen akım kontrolü 10A-60mV hassasiyetli sabit direnç üzerinden ± 0.01 mV hassasiyetle okunmuştur. Anot potansiyeli hem voltmetre hem de Rikadenki marka bir yazıcıyla sürekli kaydedilirken hücre potansiyeli dijital voltmetre üzerinden okunmuştur.



Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan elektroliz hücresi ve kontrol ünitelerinin şematik gösterimi.

Yapılan deneysel çalışmalarda tek anot ve tek katot kullanılmıştır. Katot malzemesi paslanmaz çeliktir ve hücre içersindeki çözelti sürekli olarak pompa vasıtasıyla seri bağlı 3 adet ısıtma kulesinden geçirilerek elektrolit ± 0.1 °C hassasiyetle istenen sıcaklıkta tutulmuştur. Isıtma spirallerine sıcak su Thermomix marka termostat yardımıyla sağlanmıştır. Elektrolit sıcaklığı çözelti içine daldırılmış bir civa termometresi ile ölçülmüştür. Deneylerde referans elektrot olarak Luggin-Kapiler içersine yerleştirilmiş kalomel elektrot (241 mV NHE) kullanılmıştır. Luggin-Kapiler ölçüm yüzeyine <1mm mesafesinde yüzeye değmemek koşuluyla tutulmuştur.

3.3.1 Anot ve katot hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan anotlar alaşımların hazırlanması kısmında anlatıldığı gibi özel olarak hazırlanmış kokil kalıba döküm sonrası direk elektroliz hücresine asılmak suretiyle kullanılmıştır. Katot olarak 316 paslanmaz çelik kullanılmıştır. Katotların ve Anotların kenarları sülfirik asite dayanıklı PVC bazlı izalasyon bantları ile kapatılarak, her deney için yüzey alanı sabit tutulmuştur. Kullanılan Anot ve katotlar 120 nolu zımparadan başlayarak sırayla 220, 280, 400, 600, 800'e kadar zımparalanarak her deney için standart ve düzgün bir yüzey elde edilmiştir.

3.3.2 Elektrolitin hazırlanması

Elektrokimyasal deneylerde elektrolit olarak 200 g H₂SO₄/l ve 49 g H₂SO₄/l içeren çözeltileri kullanılmıştır. Bu bileşim %92'lik teknik safiyette H₂SO₄ ve saf su kullanılarak hazırlanmıştır olup master elektrolitin sülfirik asit içeriği gravimetrik analiz metodu kullanılarak kontrol edilmiştir. Her bir alaşım için yapılan deney sonrası yeni alaşıma geçilmeden önce hücre temizlenmiş ve elektrolit yeniden hazırlanmıştır.

3.4 Deney Şartları

Deneylerde kullanılan parametrelerin deney sonuçlarını etkilememesi için şartlar sürekli olarak çeşitli ölçüm yöntemleri kullanılarak kontrol altında tutulmuşlardır. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan şartlar aşağıda verilmiştir;

Elektrolit Bileşimi	: 200 g/lt ve 49 g/lt H ₂ SO ₄
Süre	: En az 20 saat
Akım Yoğunluğu	: 200 A/m ²
Anot -Katot Mesafesi	: 5 cm
Elektrolit Sirkülasyonu	: 500 ml/dk
Elektrolit Sıcaklığı	: 60°C - 40°C - 25°C

Yapılan deneysel çalışmada ; Birinci kısımda 200 g/lt H₂SO₄

İkinci kısımda 49 g/lt H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak her iki çözelti içerisinde, yapılan tüm alaşımların anot potansiyellerindeki değişim ölçülmüştür.

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

4.1 Mekanik Deney Sonuçları

Tekrarlı olarak gerçekleştirilen mekanik deneylerde (Çekme Deneyleri, Sürünme Deneyleri, Sertlik Deneyleri) elde edilen sonuçlar, deney şartları ve aynı zamanda literatür'den alınan deneysel sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

4.1.1 Çekme deneyi sonuçları

Çekme deneyleri saf kurşun için 100 kg'lık yük altında, PbSb6 ve PbAg1 Alaşımları için ise 500 kg yük altında yapılmıştır. Yapılan tekrarlı deneyler sonucunda PbSb6 alaşımı en yüksek mukavemeti göstermiştir. Bu alaşımın saf kurşuna göre mukavemetinin yaklaşık 5 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. PbAg1 alaşımında ise alaşım halinde ilave edilen gümüşün mukavemeti çok fazla değiştirmedeği ancak saf kurşuna göre mukavemetinin yaklaşık 2 kat daha iyi olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.1'de deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürde verilmiş [31] bulunan ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Pb, PbAg1, PbSb6 alaşımlarına ait çekme mukavemetleri.

	Ölçülen Çekme Mukavemeti (kg/mm ²)	Literatür Çekme Mukavemeti (kg/mm ²)
Saf Kurşun	1.31	1.55
PbAg1	2.72	-
PbSb6	5.27	5.1

4.1.2 Sürünme Deneyi Sonuçları

Çekme deneylerinde olduğu gibi sürünme deneylerinde de Antimon'un mekanik özelliklerde gösterdiği olumlu etki belirlenmiştir. Her ne kadar saf kurşun ve PbAg1 alaşımı için sürünme deneyleri yapılamamış olsada literatürden elde edilen bilgilere dayanarak PbSb6 Alaşımının sürünme mukavemetinin, Pb ve PbAg1 alaşımına göre çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.2'de PbSb6 alaşımının deneysel çalışmada elde edilen sürünme deneyi sonuçları ile Pb ve PbSb6 alaşımına ait literatürden [23] tespit edilmiş sürünme deneyi sonuçları verilmiştir. Sürünme deneyinde numuneye etkiyen yükün tespitinde daha önce yapılan çekme deneylerinde elde edilen akma mukavemeti yükü baz alınarak bu yükün altında kalacak şekilde bir yük alınmıştır. Numuneye uygulanan bu yük 800 N'dur ve deney 30 gün süreyle yapılmıştır.

Tablo 4.2. Pb, PbAg1, PbSb6 alaşımlarına ait sürünme deneyi sonuçları

	Deneysel		Literatür	
	Kopmaya Kadar Geçen Zaman	Kopmaya Kadarki % Uzama	Kopmaya Kadar Geçen Zaman	Kopmaya Kadarki % Uzama
Saf Kurşun	-	-	kopma yok	-
PbAg1	-	-		
PbSb6	30 gün	5.2	10.5 h	7.36

4.1.3 Sertlik deneyi sonuçları

Sertlik deneyleri her bir numune için en az 5 noktadan yapılmış olup deneysel sonuçlar ve literatürden [5, 31] elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir.

Deneyler sonucunda alaşım halinde ilave edilen antimon'un kurşunun sertlik değerini yaklaşık 3 kat iyileştirdiği belirlenmiştir. %1 Gümüş içeren alaşım da ise çok fazla

sertlik artışı görülmemekle beraber saf kurşuna göre neredeyse 2 katlık bir artış tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. Saf kurşun ve alaşımlarının ölçülen sertlik değerleri

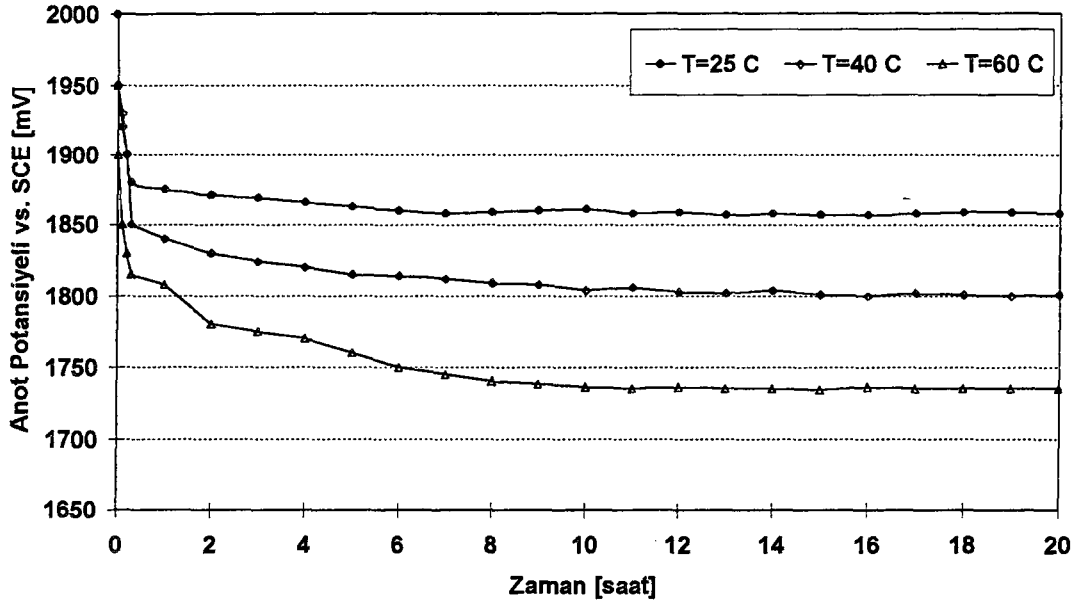
	Ölçülen Vickers Sertlik Değerleri (HV)	Literatür Brinell Sertlik Değerleri (HB)
Saf Kurşun	3.5	3 ±1HB
PbAg1	6	6.7 ±0.5HB
PbSb6	10	11.8

4.2 Elektrokimyasal Deney Sonuçları

Yapılan elektrokimyasal deneylerde Pb, PbSb6 ve PbAg1 alaşımlarının farklı sülfürik asit çözeltilerinde ve farklı sıcaklıklarda anot potansiyellerinin ölçülmesi sonucu alaşım elementlerinin, pH'ın ve sıcaklığın OFV'na etkilerinin tespiti hedeflenmiştir. Kurşun bazlı anotların sülfürik asitli elektrolitlerde kullanılması esnasında ilk 16-20 saatlik süre boyunca yalıtkan PbSO₄ tabakasının iletken PbO₂ tabakasına dönüşümü ve bu esnada anot polarizasyonunda sürekli bir elektronegatifleşme görülmektedir. Bu nedenle bütün elektrokimyasal deneyler en az 20 saatlik ön polarizasyon işlemini takiben yapılmıştır.

4.2.1 Saf kurşun elektrokimyasal deneyleri

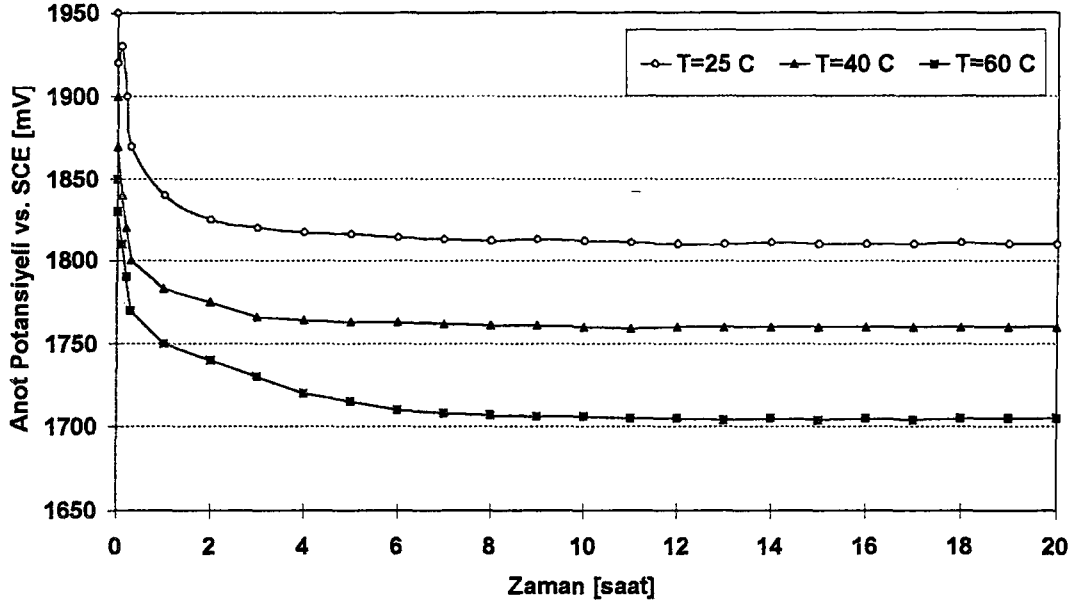
Saf kurşun elektrokimyasal deneyleri sırasıyla 200g/lt ve 49g/lt H₂SO₄ çözeltileri içinde 25, 40 ve 60 °C için yapılmıştır. 200 g/lt sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.1'de ve 49 g/lt sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Saf kurşuna ait farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi.
(200 g/l H_2SO_4)

200 g/l H_2SO_4 çözeltisinde tekrarlı olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler sonucunda Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi oda sıcaklığında anot potansiyeli yaklaşık olarak 1860 mV olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç HEİN [26] ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir. Elektrolit sıcaklığı 40 °C'ye çıkarıldığında anot potansiyeli yaklaşık 1800 mV değerlerine düşmüştür.

Literatür araştırmalarında da artan sıcaklığın oksijen fazla voltajını düşürücü yönde etki yaptığı belirtilmiştir [7]. Ancak bu konu üzerine herhangi bir deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Çözelti sıcaklığı 60 °C'ye çıkarıldığında anot potansiyeli 65 mV daha düşerek 1735 mV olarak ölçülmüştür. 60 °C'de ölçülen bu değer oda sıcaklığına göre neredeyse 130 mV'luk bir düşüş demektir. Elde edilen bu sonuca ancak Pb-Ag alaşımlarında (oda sıcaklığında) ulaşmak mümkündür.



Şekil 4.2. Saf kurşuna ait farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi
(49 g/lit H₂SO₄)

49 g/l H₂SO₄ çözeltisinde yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda 25°C için anot potansiyeli yaklaşık 1810 mV olarak ölçülmüş olup bu değer 200 g/l H₂SO₄ çözeltisine göre yaklaşık 50 mV'luk bir potansiyel farkı demektir. Elektrolit serbest asit içeriğinin azalmasıyla anot potansiyelinde meydana gelen bu düşüşü teorik olarakta söylemek mümkündür. PbSO₄'ün PbO₂'ye dönüşüm reaksiyonuna (Reaks.4.1) göre standart elektrot potansiyeli yazılırsa elde edilen bu eşitlikte ki pH'ın potansiyelde meydana getireceği değişiklik açık olarak görülebilir.



$$E^0 = 1.698 - 0.088\text{pH} + 0.029\log a_{\text{HSO}_4}$$

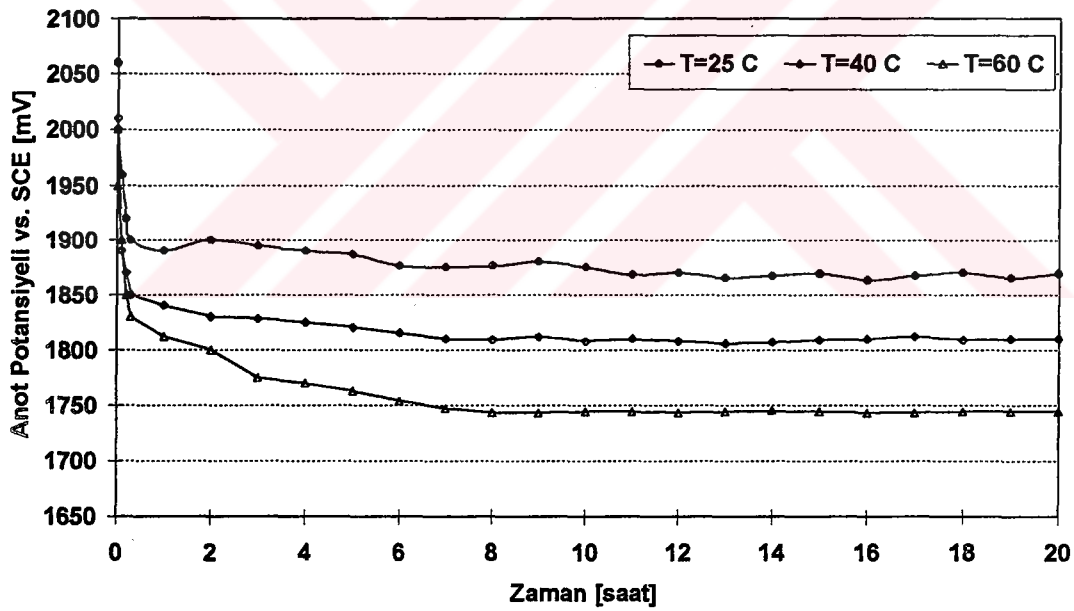
40 °C sıcaklıkta ise anot potansiyeli 50 mV daha düşerek 1760 mV değerine gelmiştir. 60 °C elektrolit sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda tespit edilen anot potansiyeli 1705 mV'dur. Bu sonuç 200 g/l H₂SO₄ çözeltisinde ve oda sıcaklığında ölçülen anot potansiyelinden yaklaşık 160 mV daha düşüktür. Elde edilen bu düşüşün enerji tüketimine etkisinin ne olacağına bakıldığında ;

$$W_s[\text{kWh/kg}] = U_B \cdot I \cdot t / m_{\text{eff}} \cdot 1000 \quad (4.2)$$

Spesifik enerji tüketimini veren (4.2) no'lu denklem göz önüne alındığında hücre voltajının her 100 mV'unun yaklaşık 100 kWh/t_{Me}'e karşılık geldiği ve oksijen fazla voltajının neden olduğu enerji tüketimi ve enerji maliyeti açıkça görülmektedir

4.2.2 PbSb6 alaşımını elektrokimyasal deneyleri

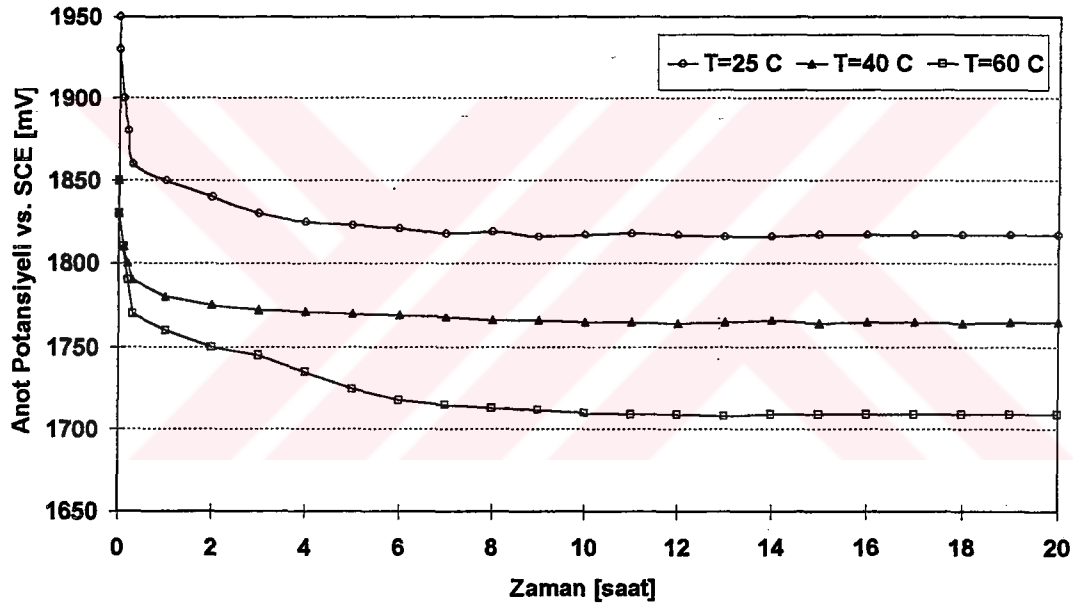
PbSb6 alaşımının elektrokimyasal deneyleri sırasıyla 200g/lt ve 49g/lt H₂SO₄ çözeltileri içinde 25, 40 ve 60 °C için yapılmıştır. 200 g/lt sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.3'de ve 49 g/lt sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. PbSb6 alaşımının farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi
(200 g/lt H₂SO₄,)

200 g/l H₂SO₄ çözeltisinde yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda şekilden de görüldüğü gibi oda sıcaklığında PbSb6 alaşımının anot potansiyeli yaklaşık olarak 1867 mV olarak ölçülmüştür. Tespit edilen bu değer saf kurşun için aynı şartlarda yapılan deneyler sonucu ölçülen anot potansiyelinden yaklaşık 10 mV daha

elektropozitifdir. Özellikle mekanik deneyler kısmında da tespit edildiği gibi alaşım elementi olarak ilave edilen antimon'un kurşuna kazandırdığı üstün mekanik özellikler PbSb6 alaşımının potansiyelindeki yaklaşık 10 mV'luk elektropozitifliğe rağmen saf kurşundan çok daha iyi bir duruma getirmektedir. Sıcaklığın 40 °C'ye çıkarılmasıyla anot potansiyeli yaklaşık olarak 60 mV düşerek 1810 mV değerlerine gelmiştir. 60 °C sıcaklıkta ise ölçülen anot potansiyeli 1745 mV değerlerine düşmektedir. 1745 mV'luk potansiyel değerine TANTON [34] tarafından geliştirilen ve oda sıcaklığında 1745 mV'luk anot potansiyeline sahip PbAg1 alaşımlarıyla ulaşmak mümkündür. Ancak Pb-Ag alaşımlarıyla mekanik özellikler bakımından PbSb6 alaşımlarına ulaşmak mümkün değildir.



Şekil 4.4. PbSb6 alaşımının farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi

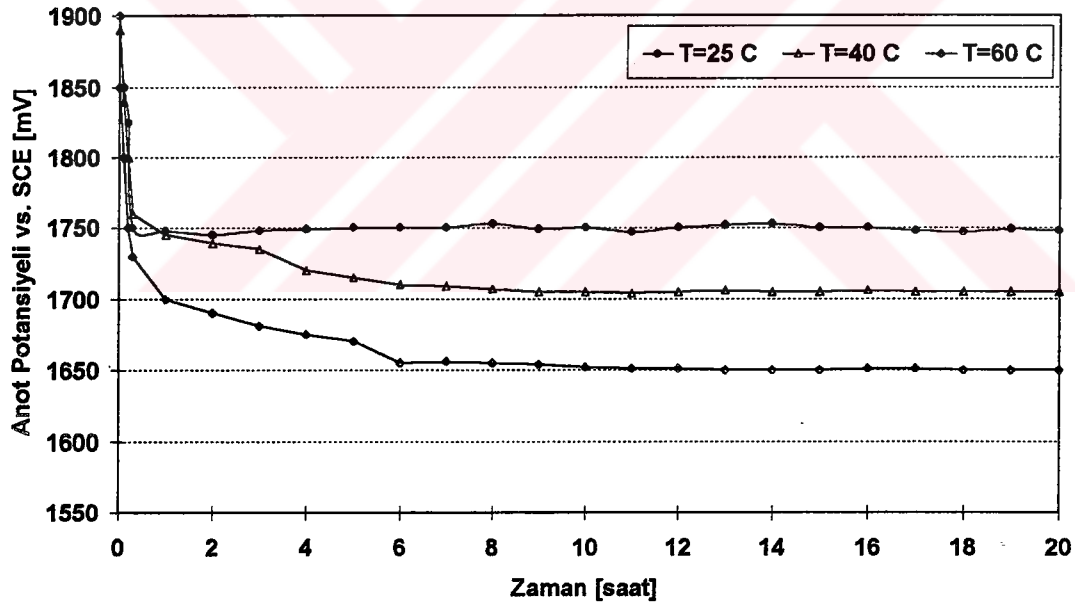
(49 g/lit H₂SO₄)

49 g/lit H₂SO₄ çözeltisinde yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda ise 25 °C'de ölçülen anot potansiyeli yaklaşık olarak 1817 mV değerlerine gelmiştir. Bu değer 200 g/l H₂SO₄ çözeltisinde tespit anot potansiyeline göre yaklaşık 50 mV'luk bir düşüş demektir. 40 °C sıcaklıkta ise anot potansiyeli 45 mV düşerek 1765 mV değerine ulaşmıştır. 60 °C'lik elektrolit sıcaklığında ise anot potansiyeli 1710 mV olarak ölçülmüştür. Saf Pb ve PbSb6 alaşımları ölçülen bu anot potansiyeli değerleri birbirleriyle mukayese edildiğinde elektrokimyasal olarak sonuçlar birbirlerine paralel

gitmektedir. Her ne kadar PbSb6 alaşımında 8-10 mV daha yüksek potansiyel değerleri tespit edilmiş olsa da sonuçlar birbirine çok yakındır. Ancak PbSb6 alaşımının mekanik özellikler bakımından Pb'ye göre daha iyi olması bu alaşımın tercih edilmesi için yeterli bir nedendir.

4.2.3 PbAg1 alaşımı elektrokimyasal deneyleri

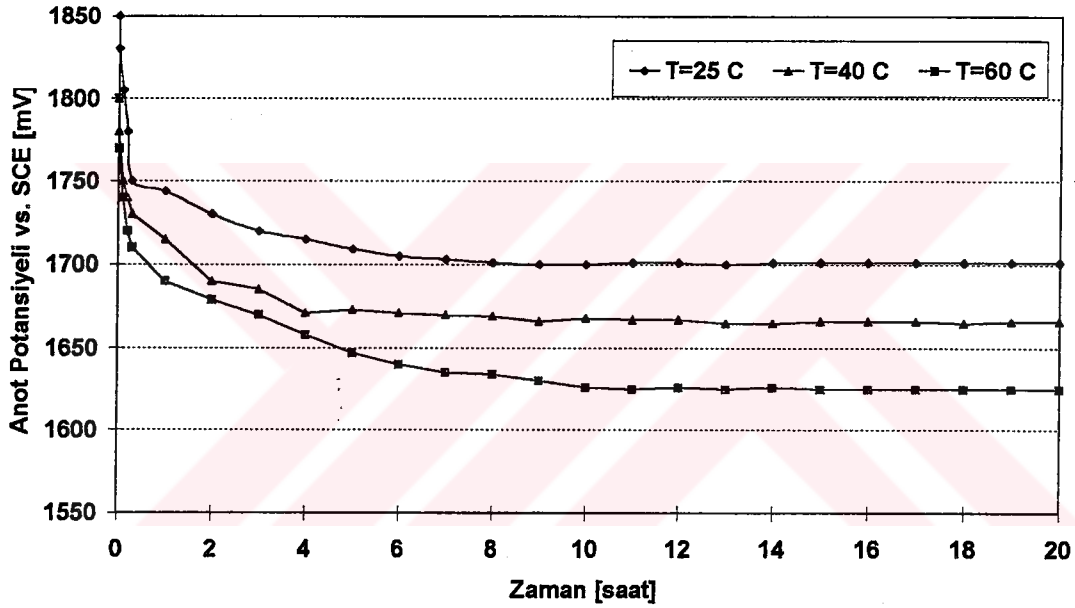
PbAg1 elektrokimyasal deneyleri sırasıyla 200 g/l ve 49 g/l H_2SO_4 çözeltileri içinde 25, 40 ve 60 $^{\circ}C$ için yapılmıştır. 200 g/l t sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.5'de ve 49 g/l sülfürik asit çözeltisi için deneysel sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. PbAg1 alaşımının farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi
(200 g/l H_2SO_4)

200 g/l t H_2SO_4 çözeltisi içinde PbAg1 alaşımı için yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda oda sıcaklığında 1750 mV'luk bir anot potansiyeli ölçülmüştür. Tespit edilen bu değer literatürden elde edilen sonuçlarla hemen hemen aynıdır. Saf Pb ve PbSb6 alaşımları için aynı şartlarda (200 g/l H_2SO_4 , $i = 200 A/m^2$) yapılan

elektrokimyasal deneylerde tespit edilen sonuçlara göre PbAg1 alaşımı yaklaşık 120 mV daha düşük bir potansiyele sahiptir. Mekanik nitelikler açısından bakıldığında ise PbSb6 alaşımı daha üstün özelliklere sahiptir. Günümüzde özellikle çinko redüksiyon elektrolizlerinde Pb-Ag alaşımları tercih edilmektedir. Çünkü antimonlu kurşun alaşımı kullanılması halinde anot korozyonuna bağlı olarak çözeltiye geçen antimon daha sonra katotta redüklenerek katodik akım veriminin çok düşmesine neden olmaktadır. Sıcaklığın 40 °C'ye çıkarılmasıyla potansiyelde 45 mV'luk bir düşüş tespit edilmiştir. Elektrolit sıcaklığı 60 °C'ye getirildiğinde 55 mV daha düşerek 1650 mV değerlerine gelmiştir.



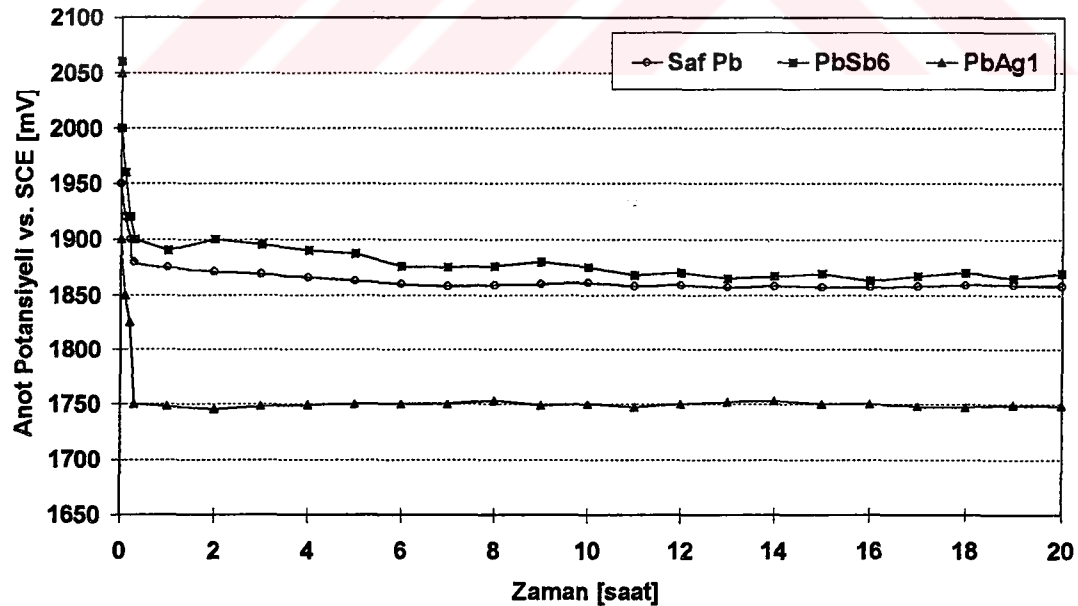
Şekil 4.6. PbAg1 alaşımına ait farklı sıcaklıklardaki Potansiyel - Zaman eğrisi
(49 g/lt H₂SO₄)

49 g/lt H₂SO₄ çözeltisi içinde yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda PbAg1 alaşımının oda sıcaklığındaki anot potansiyeli 1700 mV olarak ölçülmüştür. Serbest asit içeriğinin azalmasıyla Pb ve PbSb6 alaşımlarında da tespit edildiği gibi PbAg1 alaşımında anot potansiyelinde elektronegatifleşme görülmüş ve bu değer 45-50 mV kadar olmuştur. 40 °C sıcaklıkta ise 35 mV'luk bir düşüş tespit edilmiş olup anot potansiyeli 1665 mV olarak ölçülmüştür. Elektrolit sıcaklığının 60 °C'ye çıkarılmasıyla, bu çalışma çerçevesinde tespit edilen en düşük anot potansiyeli olan

1625 mV ölçülmüştür. Ancak oda sıcaklığında PbAg1 alaşımı ile PbSb6 ve Pb mukayese edildiğinde 110-120 mV'luk bir fark varken 60°C sıcaklıkta bu fark yaklaşık 80 mV'a düşmüştür.

4.3 Elektrolitin Serbest Asit İçerğinin Anotların Elektrokimyasal Özelliklerine Etkisi

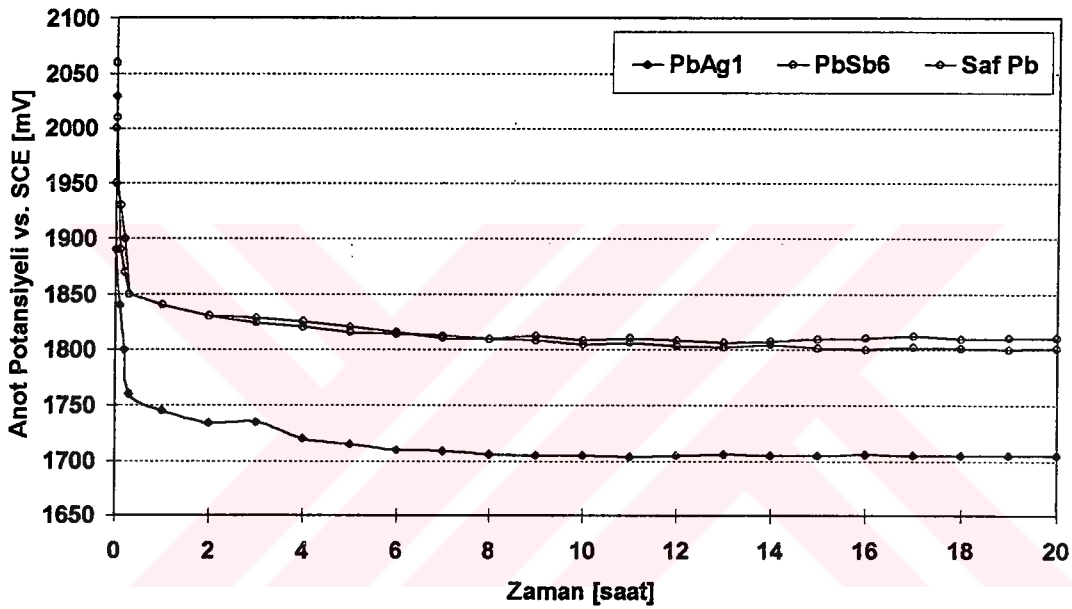
Üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C, 60 °C) yapılmış olan elektrokimyasal deneyler sonucunda 25 °C'de saf kurşun için ölçülen anot potansiyeli yaklaşık olarak 1860 mV (SCE) olarak tespit edilmiştir. PbSb6 Alaşımında ise literatürde de [5] tespit edildiği gibi Antimon'un elektrokimyasal özelliklere çok fazla etki etmediği belirlenmiş olup Pb'ye göre 8-10 mV'luk bir potansiyel artışı ölçülmüştür. Yine 25 °C'de PbAg1 alaşımı için yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda saf kurşuna göre yaklaşık olarak 120 mV'luk anot potansiyelinde düşüş tespit edilmiştir. Şekil 4.7'de 25 °C'de her alaşım için yapılan elektrokimyasal deney sonuçları gösterilmiştir. Oda sıcaklığında Pb, PbSb6 ve PbAg1 alaşımları mukayese edildiğinde gümüşün elektrokimyasal özelliklerde gösterdiği olumlu etki açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(200 g/l H₂SO₄, T= 25 °C)

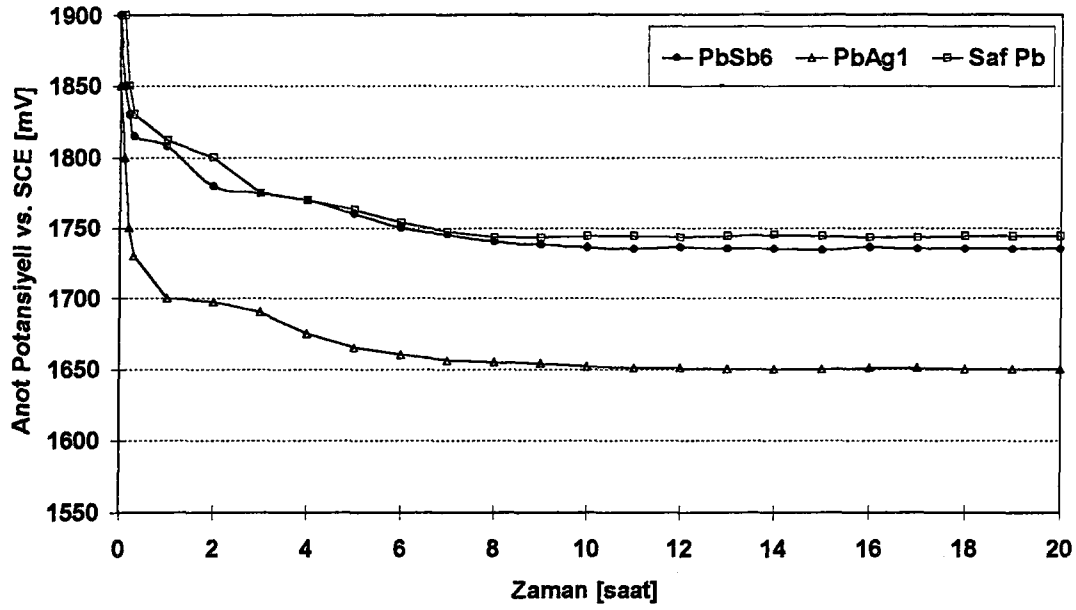
40 °C'de yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda Pb ve PbSb6 Alaşımında yaklaşık olarak 60 mV'luk bir düşüş tespit edilmiştir. PbAg1 alaşımında ise bu düşüş yaklaşık olarak 45 mV olarak gerçekleşmiştir. Pb ve PbSb6 alaşımlarının anot potansiyelleri yaklaşık olarak 1800-1810 mV (SCE)'a düşerken, PbAg1 alaşımının anot potansiyeli yaklaşık 1705 mV (SCE) olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla Pb ve PbSb6 alaşımlarının anot potansiyelleri PbAg1'e göre yaklaşık 15 mV daha fazla düşüş göstermiştir. Şekil 4.8'da her üç alaşım için 40 °C'de yapılan elektrokimyasal deney sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.8. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(200 g/l H₂SO₄, T= 40 °C)

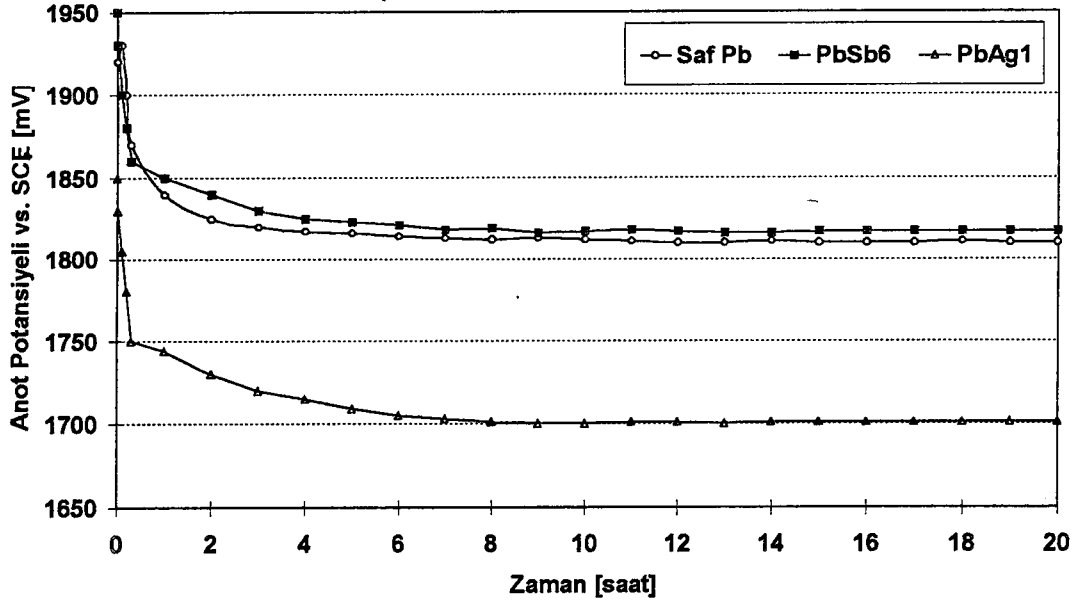
60 °C'de yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda Pb ve PbSb6 alaşımları için anot potansiyelleri yaklaşık olarak 65 mV düşmüştür. 20 saat sonunda saf Pb için ölçülen anot potansiyeli 1735 mV olarak tespit edilmiştir. PbSb6 alaşımının anot potansiyeli ise Pb'ye göre yaklaşık 10 mV daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Bu alaşım için ölçülen anot potansiyeli 1745 mV'dur. PbAg1 alaşımında ise anot potansiyeli yaklaşık 45 mV düşüş göstererek 1650 mV değerlerine gelmiştir.



Şekil 4.9. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(200 g/l H₂SO₄, T= 60 °C)

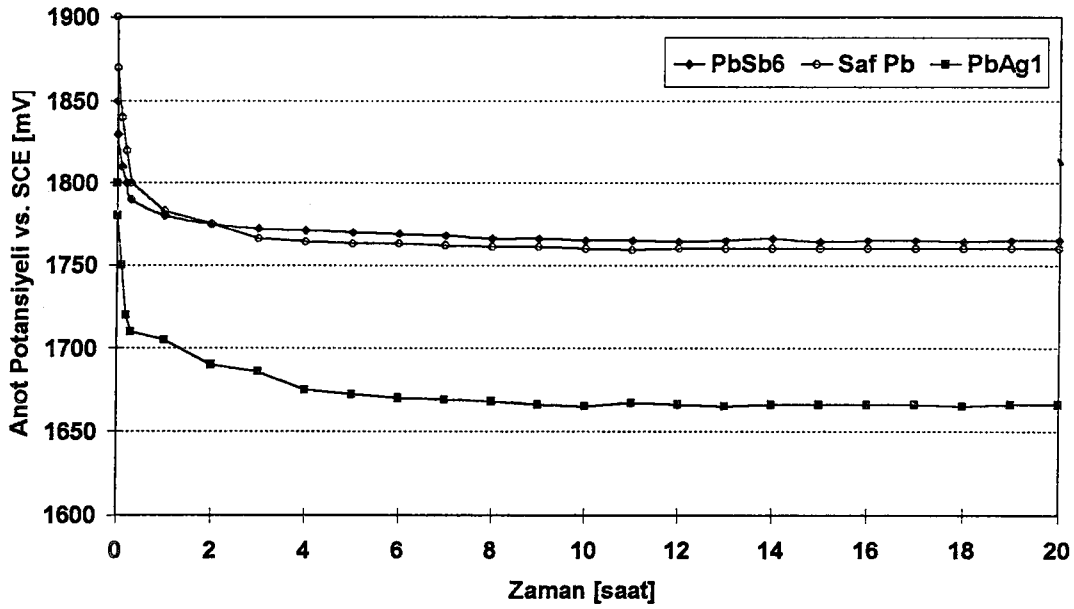
49 g/l H₂SO₄ çözeltisinde üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C, 60 °C) yapılmış olan elektrokimyasal deneyler sonucunda pH'ın artırılmasıyla meydana gelen potansiyel düşüşü her sıcaklık için tespit edilmiştir. 25 °C'de yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda 200 g/l H₂SO₄ çözeltisine göre yapılan alaşımlarda yaklaşık olarak 50 mV (SCE)'luk bir düşüş tespit edilmiştir. Deneysel çalışma da elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verildiği gibidir.



Şekil 4.10. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(49 g/l H₂SO₄, T= 25 °C)

Elektrolit sıcaklığının 40 °C'ye çıkarılmasıyla Pb ve PbSb6 alaşımlarda 50 mV'luk bir düşüş tespit edilmiştir. PbAg1 alaşımında ise 35 mV'luk bir elektronegatifleşme tespit edilmiş olup anot potansiyeli 1665 mV değerine gelmiştir. 200 g/l H₂SO₄ çözeltisinde yapılan elektrokimyasal deneylerde tespit edildiği gibi artan sıcaklıkla PbAg1 alaşımında meydana gelen potansiyel düşüşü Pb ve PbSb6'ya göre daha az olmuştur. Her üç alaşım için 20 saat boyunca tespit edilen anot potansiyelleri Şekil 4.11'de verilmiştir.

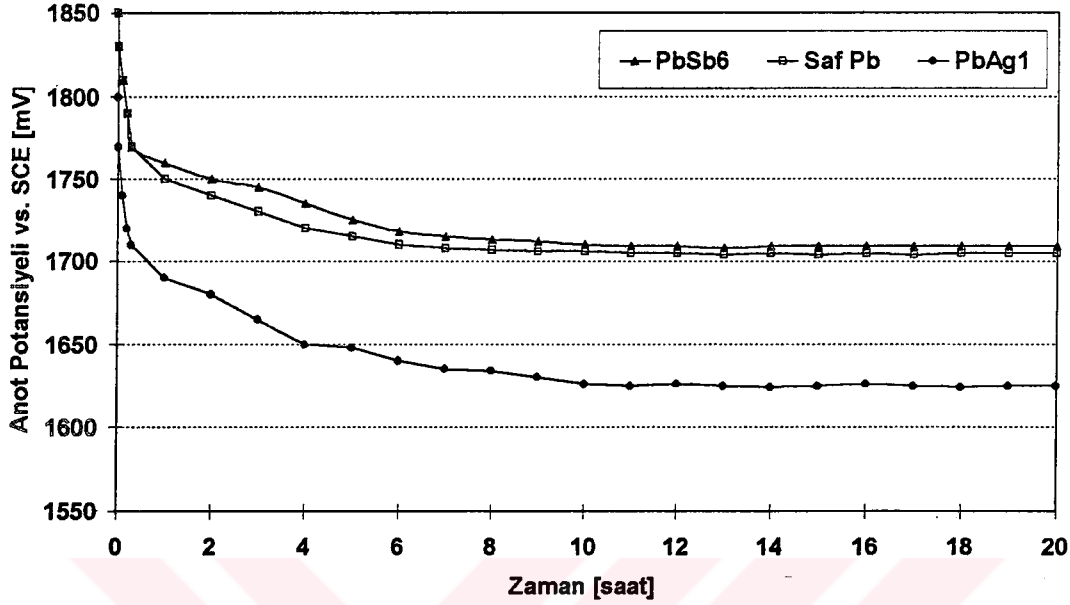


Şekil 4.11: Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(49 g/l H₂SO₄, T= 40 °C)

Özellikle 60°C elektrolit sıcaklığında yapılan elektrokimyasal deneylerde elde edilen sonuçlar PbAg1 alaşımında ki elektronegatifleşmenin Pb ve PbSb6'ya göre daha az olduğunu göstermiştir. Elektrolit sıcaklığı 60 °C'ye çıkarıldığında, Pb ve PbSb6 alaşımlarında yaklaşık 55 mV'luk bir düşüş tespit edilmiş olup PbSb6 alaşımında 1710 mV, Pb'de 1705 mV anot potansiyeli ölçülmüştür. PbAg1 alaşımında ise anot potansiyeli 1625 mV olarak ölçülmüş olup oda sıcaklığında Pb ve PbSb6'ya göre 120 mV'luk potansiyel farkı ölçülürken 60°C elektrolit sıcaklığında bu fark yaklaşık 80 mV'a düşmüştür. Bu ölçüm sonuçları 49 g/l H₂SO₄ ve 60°C elektrolit sıcaklığında 200A/m² akım yoğunluğu şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlar bakır redüksiyon elektrolizinde kullanılan şartlara yakındır [33]. Dolayısıyla bu tür şartlara uygun elektrolizlerde Pb-Ag alaşımlarının kullanılması yerine maliyeti daaha düşük ve mekanik özellikleri de daha iyi olan PbSb6 alaşımının kullanılması daha doğrudur. Çünkü Pb'nin Ag ile alaşımlandırılması sonucu anot maliyeti 60 DM/m²'den 280 DM/m²'ye yükselmektedir. Özellikle kaplamacılık sektöründe olduğu gibi farklı şekil ve boyutlarda anotların kullanıldığı ve bu anotlardan yüksek mukavemetin beklendiği

durumlarda PbSb6 alaşımlarının kullanılması en uygun olanıdır. Şekil 4.12’de 60 °C için 20 saat süreyle ölçülen anot potansiyelleri verilmiştir.



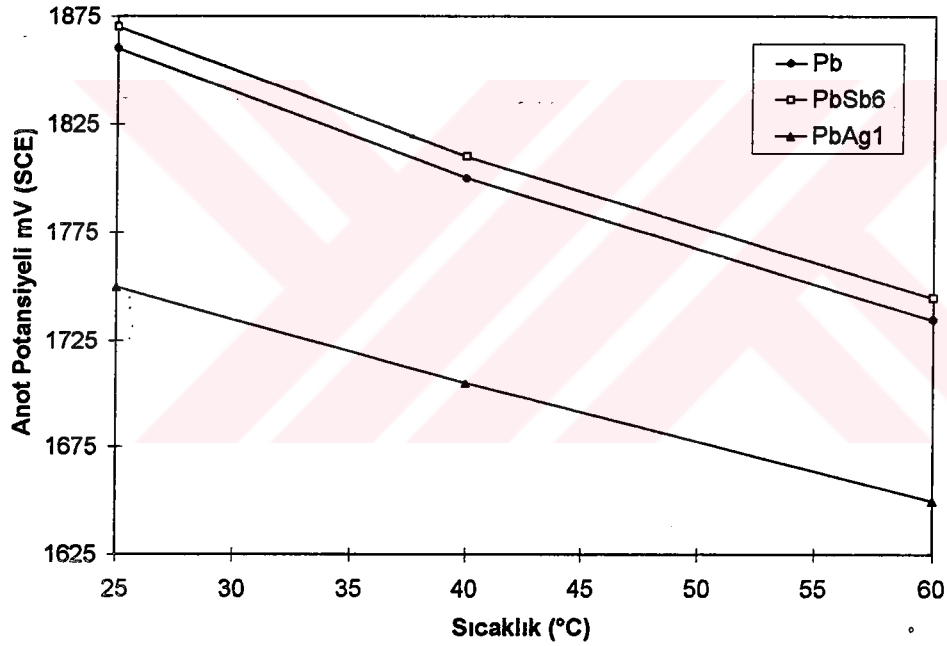
Şekil 4.12. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarına ait Potansiyel-Zaman eğrisi.

(49 g/l H₂SO₄, T= 60 °C)

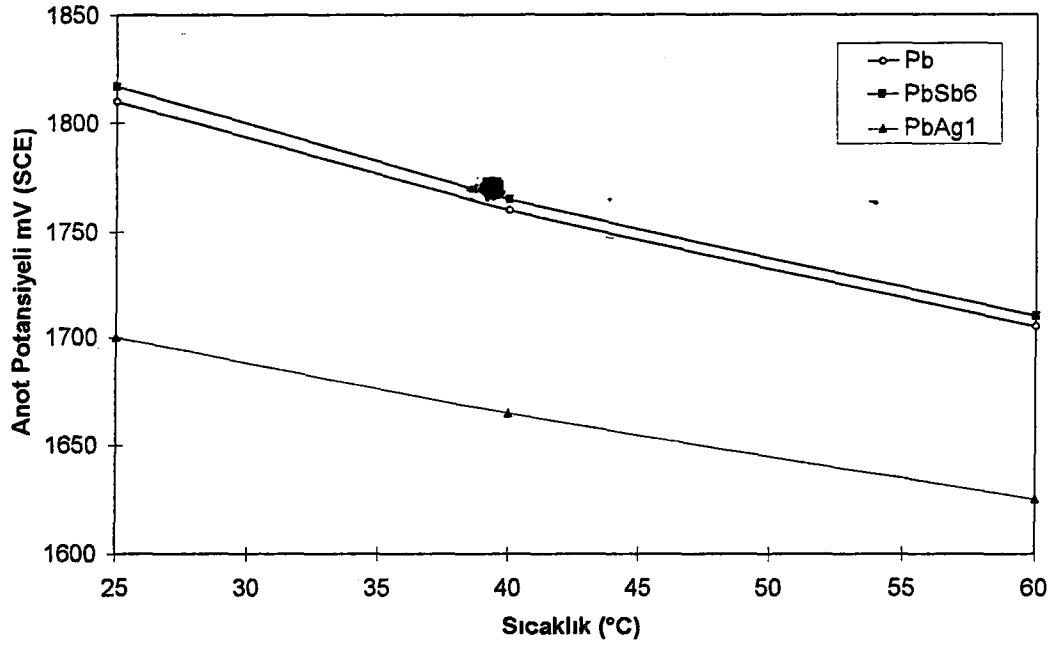
200 g/l H₂SO₄ ve 49 g/l H₂SO₄ çözeltilerinde farklı sıcaklıklarda yapılan elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilen anot potansiyellerinde sıcaklığa bağlı meydana gelen değişim Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla anot potansiyellerinin düştüğü gibi çözeltinin serbest asit içeriğinin düşmesiyle de anot potansiyellerinde elektronegatifleşme tespit edilmiştir. Elektrolitin serbest asit içeriğinin anot potansiyelinde meydana getirdiği etkinin hangi yönde ve yaklaşık ne kadar olabileceği konusunda teorik hesaplamalarda da bulunulabilir.

4.4 Sıcaklığın ve Ph'ın Anot Potansiyeline Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi

200 g/l H_2SO_4 ve 49 g/l H_2SO_4 çözeltilerinde farklı sıcaklıklarda yapılan elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilen anot potansiyellerinde sıcaklığa bağlı meydana gelen değişim Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla anot potansiyelleri her alaşım için düşmektedir. Aynı zamanda bu iki şekil birbirleriyle mukayese edildiğinde artan pH değeriyle de anot potansiyellerinde düşüş açık olarak görülebilir. Elektrolit sebest asit içeriğinin azalmasıyla anot potansiyelinde meydana gelen düşüşü teorik olarak (aşağıda formülize edildiği gibi) açıklamak mümkündür.



Şekil 4.13. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarının sıcaklığa bağlı anot potansiyelleri eğrisi, (200 g/l H_2SO_4)



Şekil 4.14. Pb, PbSb6, PbAg1 alaşımlarının sıcaklığa bağlı anot potansiyelleri eğrisi.
(49 g/l H₂SO₄)

PbSO₄'ün PbO₂'ye dönüşüm reaksiyonu yazılırsa (Reaks.4.2) bu düşüş teorik olarak hesaplanabilir.

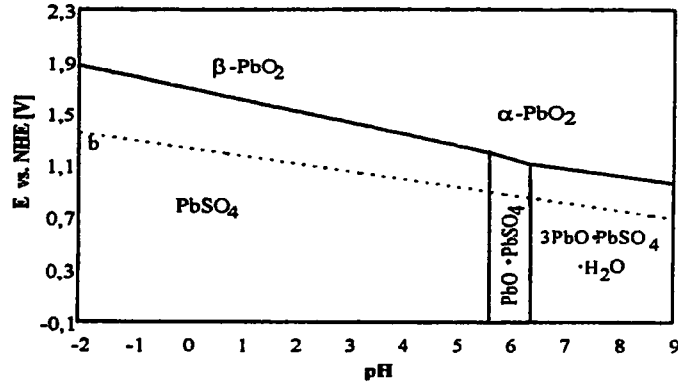


200 g/l H₂SO₄ çözeltisinin pH değeri -0.6'dır. Bu değer reaksiyon (4.2)'de yerine yazılırsa elde edilen E⁰ değeri 1738 mV olarak hesaplanır.

49 g/l H₂SO₄ çözeltisinin pH değeri ise 0'dır. Bu değer reak.(4.2)'de yerine yazılırsa elde edilen E⁰ değeri 1690 mV olarak hesaplanır.

Her iki pH için ölçülen elektrod potansiyelleri farkı alınırsa;

$E^0_{\text{pH}=-0.6} - E^0_{\text{pH}=0} = 1738 - 1690 = 48 \text{ mV}$ olarak hesaplanır. Yapılan elektrokimyasal deneylerde de pH'ın artmasıyla anot potansiyelinde meydana gelen bu düşüş açıkça görülmüştür. Pb-S-H₂O sisteminde potansiyel pH diyagramına bakılacak olursa (Şekil 4.15) elektrolit sebest asit içeriğinin azalmasıyla potansiyelin lineer olarak düştüğü görülür.



Şekil 4.15. Pb-S-H₂O Sistemi için Potansiyel pH Diyagramı[7]

Sıcaklığın anot potansiyeline etkisinin ne olacağını Nernst eşitliğine göre tahmin etmek mümkündür.

$$E = E^{\circ} + 2,303 \times \frac{RT}{nF} \times \log K \quad (\text{Reaks.4.3})$$

Reak.4.3'den de görüldüğü gibi artan sıcaklık değerlerinde potansiyelde lineer olarak düşme meydana gelecektir.

BÖLÜM 5

GENEL DENEY SONUÇLARI VE ÖNERİLER

- Saf Pb hem elektrokimyasal hem de mekanik özellikler bakımından en kötü anot'tur.
- Kurşunun antimonla alaşımlandırılması sonucu en iyi mekanik özelliklere sahip anot elde edilmiştir.
- PbAg1 alaşımı mekanik özellikler bakımından saf kurşundan iyi ancak PbSb6'dan daha kötüdür.
- PbSb6 alaşımının anot potansiyeli oda sıcaklığında PbAg1 alaşımından 125 mV, 60°C de ise yaklaşık 85 mV daha elektropozitifdir.
- Artan sıcaklıkla anot polarizasyonundaki elektronegatifleşmenin en kötü olduğu alaşım PbAg1 alaşımıdır.
- Sıcaklığın artırılmasıyla her alaşım için anot potansiyelinde düşüş tespit edilmiştir.
- Artan sıcaklıkla Pb ve PbSb6 alaşımları için elektronegatifleşme hemen hemen aynı iken, PbAg1 alaşımındaki elektronegatifleşme daha düşük olarak tespit edilmiştir.
- Elektrolitin serbest asit içeriğinde meydana gelen azalma yapılan bütün alaşımlarda oksijen fazla voltajını düşürücü yönde etki yapmaktadır.

- PbAg1 alaşımı elektrokimyasal özellikler açısından en iyi alaşımdır. Pb'nin %1 Ag ile alaşımlandırılması sonucu anot potansiyelinde yaklaşık 120 mV düşüş tespit edilmiştir.
- PbAg1 alaşımı maliyeti en yüksek olan alaşımdır. PbSb6'ya göre bu alaşımın maliyeti 5 kat daha yüksektir.



Bu çalışma sonucunda incelenemeyen ve araştırılması gerekli görülen konuları şu şekilde ana temalar halinde belirtmek mümkündür.

Yapılan literatür araştırmalarında kalsiyumun mekanik özelliklere olumlu yönde etki ettiği, elektrokimyasal özelliklerde ise kesin olmamakla beraber çok fazla etki etmediği söylenmektedir. Kurşuna alaşım elementi olarak ilave edilen kalsiyumun yapılacak yeni çalışmalarda bu tez içerisinde kullanılan parametreler altında incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışma da sıcaklığın anot potansiyelinde meydana getirdiği elektronegatifleşme yapılan elektrokimyasal deneylerin tümünde tespit edilmiştir. Ancak anot potansiyelinde meydana gelen bu azalmanın artan sıcaklık değerleriyle düştüğü tespit edildiğinden daha yüksek elektrolit sıcaklıklarında da bu deneylerin yapılmasının da fayda vardır.

KAYNAKLAR

- [1] **SCHWABE K.**, Phys.Chemie, Elektrochemie 2, Akademie Verlag, Berlin (1986).
- [2] **TRASATTI S.**, In Elektrochemistry of Novel Materials Ed.by J. Lipkowski, P.N. Ross, Chap, 5, S.207-275, VCH Publ., Weinheim, ISBN 0-89573-788-4
- [3] **WAREN I.H.**, Anodes for Electrowining, Edited D.J.Robinson, the Metallurgical Soc.Publication, S.69-78, ISBN 0-89520-474-6
- [4] **HEIN K., BAUER I., BIERMANN U.**, AIF Forschungsbericht, zum Forschungsvorhaben Nr.9724 B, (1995).
- [5] **TİMUR S., GÜRMEN S., ARSLAN C., DUMAN İ.**, “Kurşun anotların elektrokimyasal ve mekanik özelliklerine alaşım elementlerinin etkisi.” Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt2, S.1165 (1996).
- [6] **KOZIOL K.R., WENK E.F.**, Elektrolyse der Nichteisenmetalle, Vorträge beim 11. Metallurgischen Seminar Fachausschusses für Metallhüttenmännische Ausbildung der GDMB 1982, S-409-428.
- [7] **TİMUR S.**, “Einsatz von Mischoxidelektroden auf Blei-Legierungsbasis in der Metallgewinnungelektrolyse, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Marz, (1996).
- [8] **TİMUR S.**, “Einfluss von Co, Rh und Pd auf die Sauerstoffdepolarisation an electrochemisch beschichteten Bleianoden Dissertation an der TU Bergakademie Freiberg, Inst. Für NE-Metallurgie und Reinstoffe, Mai (1996).
- [9] **SCHIRLE T., HEIN K.**, Erzmetall , 46, Nr.3 S. 164-169 (1993)
- [10] **PAVLOV D.**, in Ref. 9, Elektrochemica Acta, Vol. 13, S.2051-2061 (1968).
- [11] **PAVLOV D.**, in Ref. 9, Berichte der Bunsengesellschaft, Bd.71, Nr.4, S. 398-403,(1967).
- [12] **PAVLOV D., IORDANOV N.**, in Ref. 9, J. of Electrochemistry Soc. Sept S.1103-1109 (1970).

- [13] **PAVLOV D., POPOVA R.**, in Ref. 9, *Elektrochimica Acta*, Vol. 15, S. 1483-1491 (1970).
- [14] **PAVLOV D., POULIEFF N.C., KLAJA E., IORDANOV N.**, in Ref. 9, *Journal of Electrochemistry Soc. March*, Vol. 116, No. 3, S. 316-319 (1969).
- [15] **CAHAN B.D.**, in Ref. 9, *Journal of Electrochemical Soc.* 105, 7, S. 369-376 (1958).
- [16] **RÜETSCHIE P., CAHAN B.D.**, in Ref. 9, *Journal of Electrochemical Soc.*, Vol. 104, S. 402-410, (1961).
- [17] **RÜETSCHIE P., CAHAN B.D.**, in Ref. 9, *Journal of Electrochemical Soc.*, 104, S. 406 (1957).
- [18] **VALERIOTE E.M.L., GALLOP L.D.**, in Ref. 9, *Journal of Electrochemistry Soccity, March* S.370-387 (1977).
- [19] **HEIN K., BAUER I., BIERMANN U.**, AIF-Forschungsbericht, zum Forschungsvorhaben Nr 9724 B, (1995).
- [20] **VERNEY J.**, *Metall*, Heft 8, August (1969)
- [21] **UMETSU Y., NOZAKA H., TOZAWA K.**, *Zinc* 85, S. 265-279.
- [22] **HEIN K., BAUER I.**, "Ein Beitrag zur Brinellhärte und zum elektrochemischen Verhalten unterschiedlich abgekühlter Pb-Ag-Ca Legierungen" *Erzmetall* 47 Nr.11, 665-671 (1994).
- [23] **HEIN K., BAUER I.**, "Elektrochemische und Mechanische Eigenschaften von Bleilegierungsanoden", *Erzmetall* 49, Nr. 2, S. 103-110.(1996).
- [24] **TAINTON U.C.**, *Trans Aime*, Vol. 85, S. 192-202.(1929).
- [25] **CHEN W.**, "Ein Eintrag zur Kinetik der Sauerstoffabscheidung an Bleilegierungsanoden in schwefelsauren Elektrolyten", *Dissertation an der TU Bergakademie Freiberg, Inst. Für NE-Metallurgie und Reinstoffe*, (1993)
- [26] **HEIN K., TİMUR S., BIERMANN U.**, *Galvonoteknik*, Heft 12, S.3912-3918, (1995).
- [27] **VERNEY J.**, *Metall*, August, Heft 8 (1969).
- [28] **HEIN K., TİMUR S., BIERMANN U.**, *Galvonoteknik*, Heft 12, S.29-38, (1995).

- [29] **KRAUSS C.J., KERBY R.C., WILLANS R.D.H., YBEMA D.**, Anodes for Elektrowinning, Edited D. J. Robinson, the Metallurgical Soc. Publication, S. 37-48, ISBN 0-89520-474-6
- [30] **KAYALI E.S., ENSARİ C., DİKEÇ F.**, "Metalik Malzemelerin Mekanik Deneyleri" İTÜ, Gümüşsuyu (1983).
- [31] **KESKİN İ.**, Malzeme El Kitabı, 2. Baskı, Sayfa 106 (1991).
- [32] **TİMUR S., GÜRMEN S., DUMAN İ.**, "Metal iyonlarının kurşun bazlı anotlar üzerindeki oksijen fazla voltajına etkisi" 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı Sayı II Sayfa 1099.(1996).
- [33] **BOR F.Y.**, "Ekstraktif Metalurji Prensipleri" İTÜ, Kısım 2, Gümüşsuyu, (1989).
- [34] **ANZINGER A., KÖCK W., LEUPRECHT G., PASCHEN P.**, in Ref. 11 : "Verminderung des Energieverbrauchs im Metallhüttenwesen; Vortrag z. u. Hüttenmänn Tag, BA Freiberg (1988).

10.11.2013
10.11.2013

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Ankara’da doğmuştur. 1989 yılında Haydarpaşa Lisesi’nden, 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. 1995 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır.



Dr. Öğr. Üyesi
Yüksek Lisans