ELEKTROMETALÜRJİ

ELKTROTAŞINIM HIZI

METAL TAŞINIMINDA YÜZEYİN YAPISI

Yüzey kinetik, akım yoğunluğu ve taşınma hızını etkileyen önemli yapıdır. Yüzeye taşınımdaki şekiller;

1. İnce Film(Kompak),
2. Dendiritik,
3. Taneli, olur.

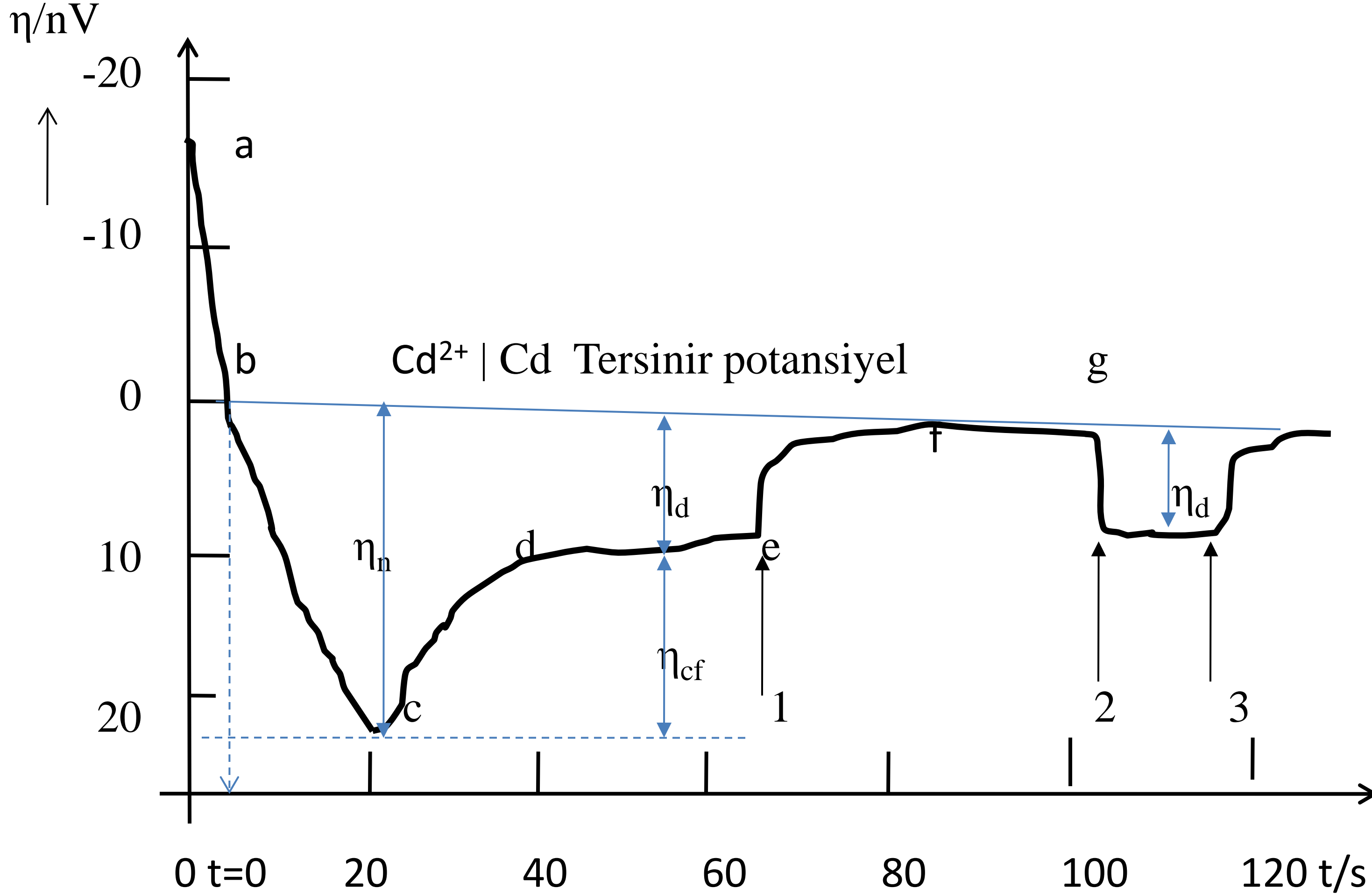
Bu şekillerin meydana gelmesinde prosesin akım yoğunluğu etkili olur.

Akım değişimi önemli bir gösteriri. Taneli yapı düşük akım yoğunluğuyla, dendirit ise yüksek yoğunlukla meydana gelir. Geniş aralıkta değişim de dendrit oluşturur. Çözünme orta ve düşük potansiyellerde oluşur. Çözeltiye ilave edilen organiklerin de taşınımdaki etkisi önemlidir. Organik madde ilavesiyle düzgün yüzeyler;

- Kaplama ve elektroşekillendirmede,
- Arıtma ve elektrokazanımda,
- Toz metal üretiminde

Katodda üretimde sağlanmaktadır.

İnce film yüzey kaplaması için kristalleşme:



Şekil 1.Cd Kaplamada 1,5 cm^2 yüzeyli spiral platin katod,, 05M dm^{-3} $CdSO_4$ elektrolit, I= 65 μA, η_n, çekirdek, η_{cr}, kristal, ve η_d, aşırı potansiyelde birikme.

Kristalleşme zamanının artması(t) aşırı akım potansiyelini meydana getirir. Şekil 1 den de görüleceği gibi b den c’ kadar azalma meydana gelmektedir. Aşırı Akım potansiyeli

$$\eta_t = RT / nF \ln (C_{t,n} / C_{o,a})$$

Burada; $C_{t,n}$ t anındaki derişim, $C_{0,a}$; $t = 0$ anındaki derişimdir.

$$C_{t,a} = C_{0,a} + j_t / n F \text{ olup,}$$

$$\eta_t = RT / nF \ln (1 + j_t / n F C_{0,a}) \text{ bulunur.}$$

Çekirdeklenmede;

$$\eta_n = RT / nF \ln (C_{cr,a} / C_{0,a})$$ olur. $C_{cr,a}$ Kritik derişimdir.

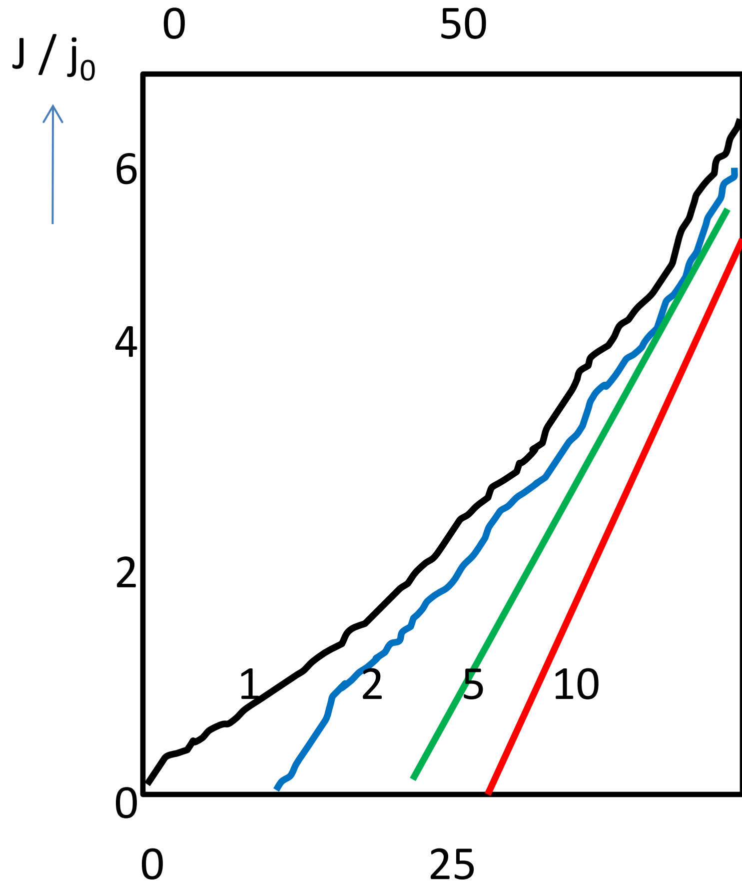
Kristalleşmede taşınım reaksiyonuyla aşırı akım potansiyeli ihmal edilerek çıkarılırsa;

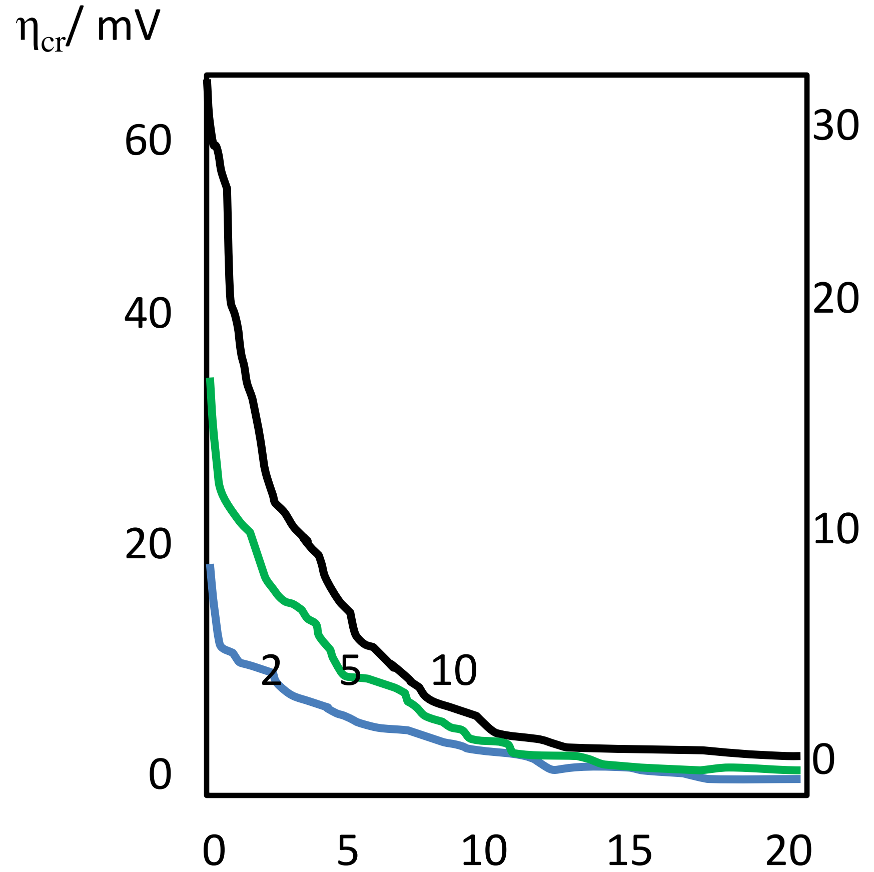
$$j = j_0 \{ C_a / C_{0,a} \exp(\alpha nF\eta / RT) - \exp[(\alpha - 1) nF\eta / RT] \}$$

elde edilir ki $j/j_0 = 0$ alınırsa

$$\eta_n = RT / nF \ln (C_{cr,a} / C_{0,a})$$

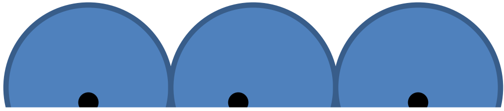
elde edilir. Burada α, yüzey geçiş direnç katsayısı olup bir örnek olarak; $\alpha = 0,5$ $t = 298K$, $n = 1$ veya 2 alınarak $j/j_0 - \eta$ / mV değişimi Şekil 2 de olduğu gibi elde edilir. $C_{cr,a} / C_{0,a} = 1$ için $j / j_0 = 2,5 - 10$ bulunur.





Şekil 2: a- Akı oranı j / j_0 ile aşırı akım potansiyeli $Cc_{r,a} / C_{0,a}$ arasındaki değişim. b- Kristalleşme aşırı akım potansiyelinin η_{ct} (mV), katod reaksiyonundaki j/j0 ın $Cc_{r,a} / C_{0,a}$ Oranının değişimi.

Aşırı akım potansiyelinde Taşınım ve Çekirdeklenme Hızı



Düşük çekirdeklenme Hızı   Hızlı Çekirdeklenme Hızı

Kararlı bir çekirdeklenme hızı için;

$$J = K_1 \exp (K_2/\eta^2)$$

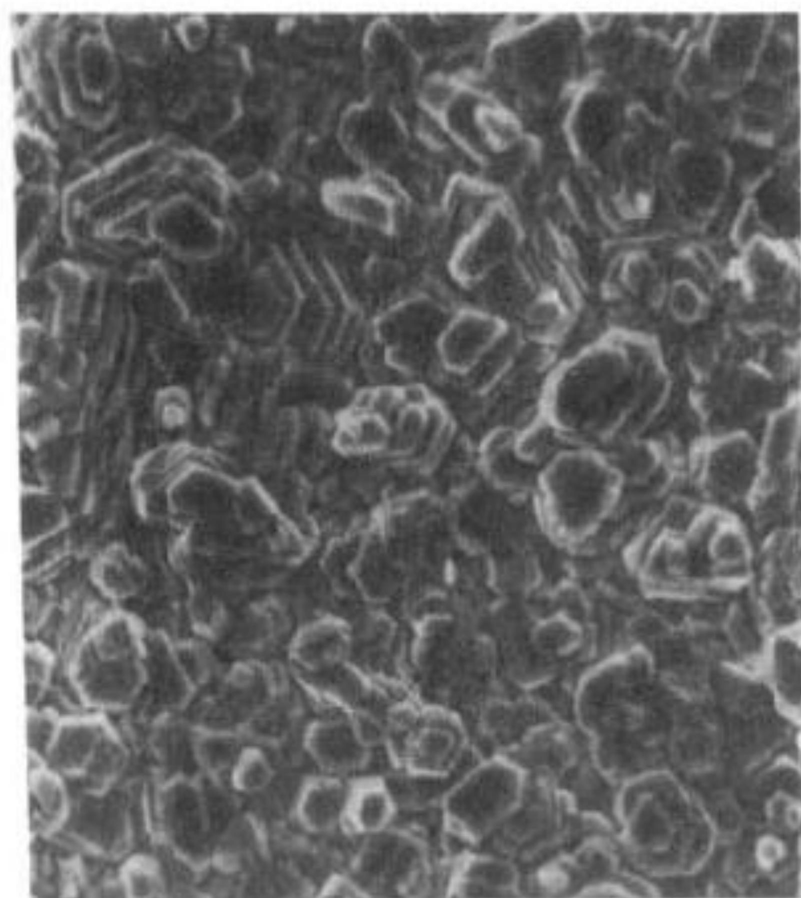
Olup buradaki K_1 ve K_2 aşırı akım potansiyelinden bağımsız sabitler olup .

$$N = N_0 [1 – \exp(-At)] \text{ ve } A= K_1 j_0 \exp(- K_2/ \eta^2) \text{ dir.}$$

N_0 , aşırı akım potansiyeline, elektrometalürjik prosese, akım yoğunluğuna bağlı birim yüzeydeki çekirdektir(çekirdek/Alan)

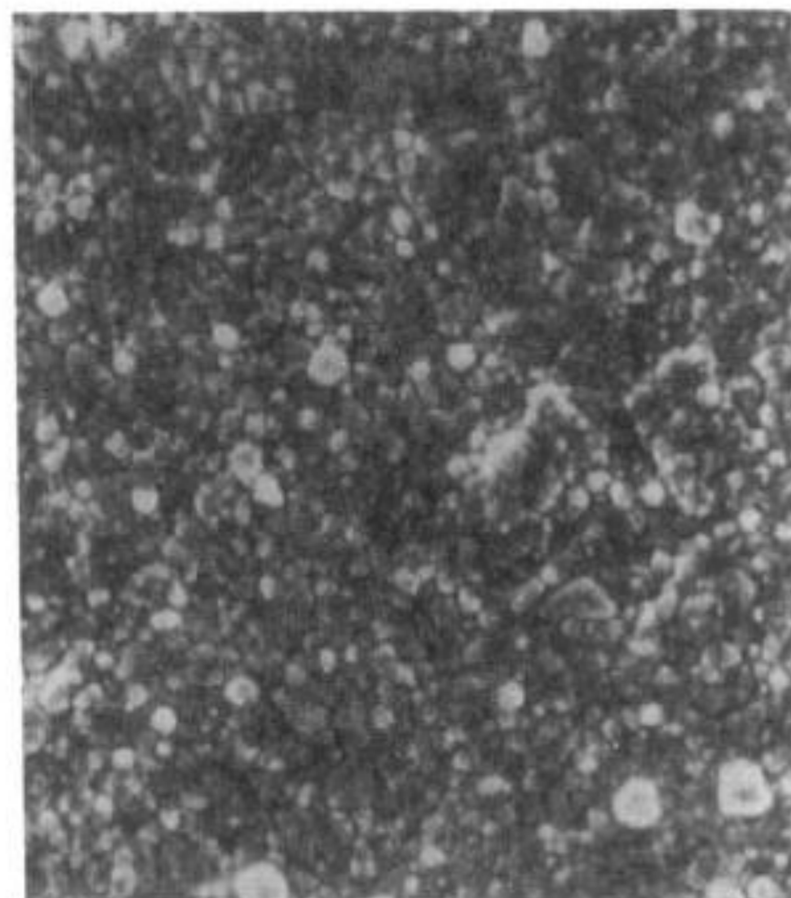
Çözünme elektrolite bağlı olarak değişmekte olup, doğrusal değiştiği bir sınıra sahiptir.

Cd için $1,5.10^{-3}$, Cu $3,2.10^{-4}$ ve Ni için $1,6.10^{-9}$ (j_0/A cm^{-2})



14 μm

a)



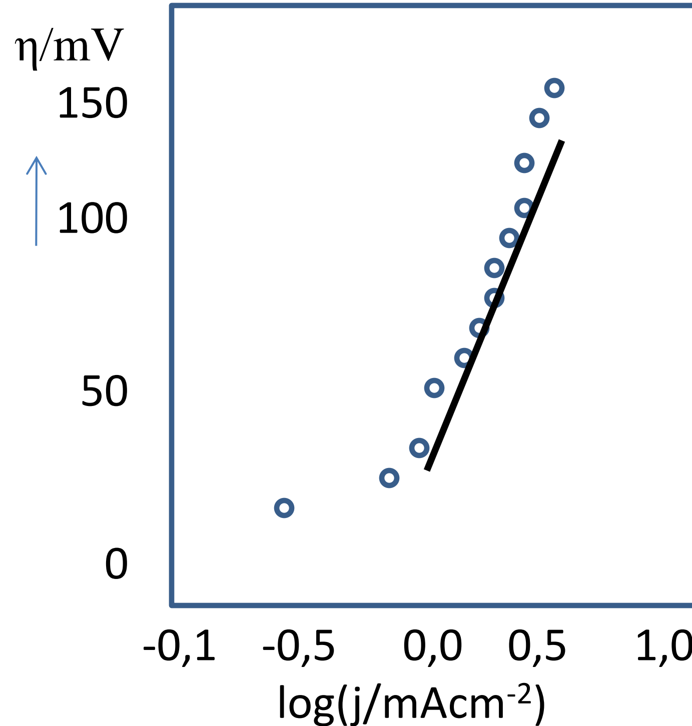
14 μm

b)

Figure 3.14. Cadmium deposit on the middle of a copper electrode, a) at 40 mV in the absence of adsiorption of additive; b) at 530 mV in the presence of adsorption of additive. The deposit thickness is 3 μm.[23] (Reprinted with permission from Elsevier Science).

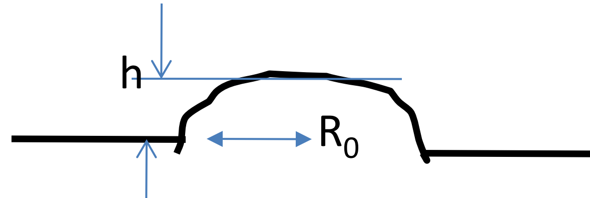
Optimum Akım Yoğunluğu

Yüzeyin kaplanmasında akım potansiyelinin akım yoğunluğun ile değişimi Şekil 3 de logoritmik olarak verilmiştir.

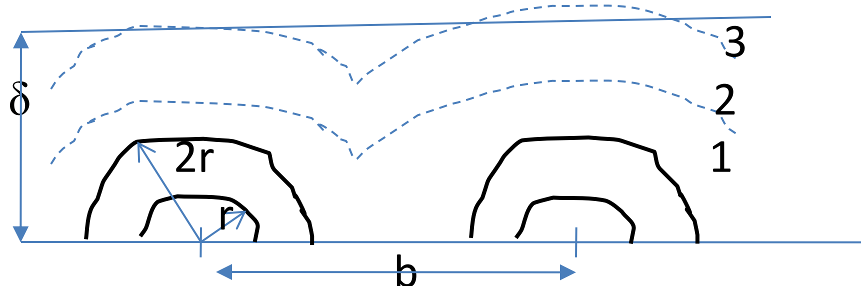


Şekil 3. 0,1 mol dm^{-3} $CuSO_4$ ve 0,5 H_2SO_4 çözeltisinde Akım Potansiyelinin Değişimi

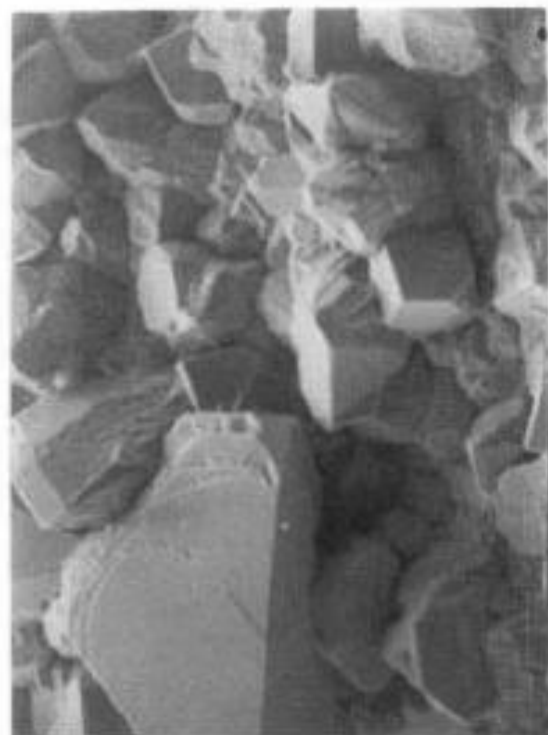
Kitap şekil 3.21 de Bakır tel için 90 mV potansiyel ve 3,3 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, 140 mV potansiyel 4,2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 210 mV potansiyel 6,5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 21 μ boyuttaki grüntüler metalografik olarak verilmiştir. Aşağıda bu taşınımın şematik görüntüsü Şekil 4 de çizildiği gibidir.



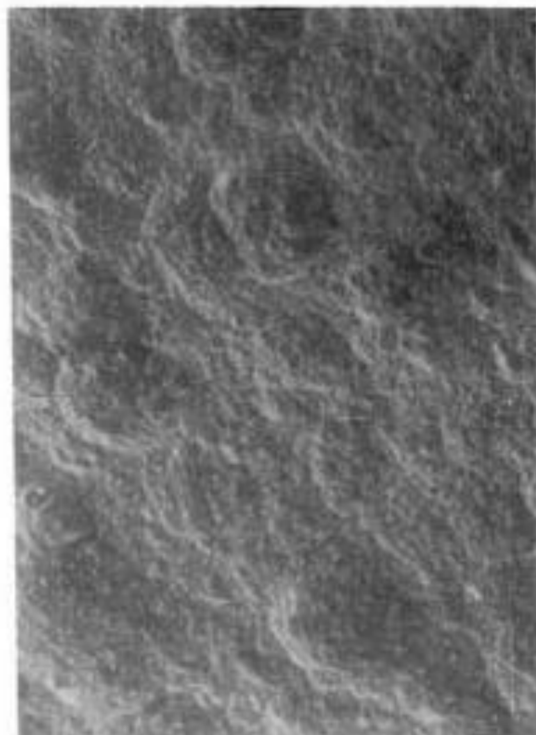
a- Elektrod yüzeyinde



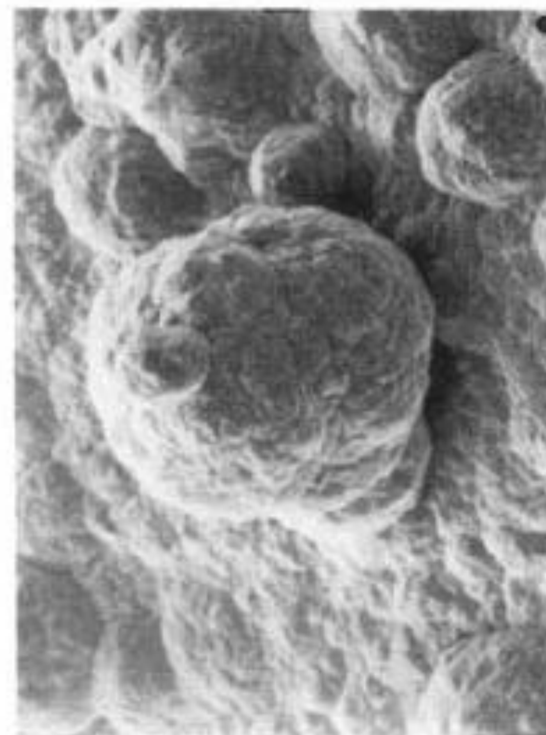
b-Büyüme



a)



b)

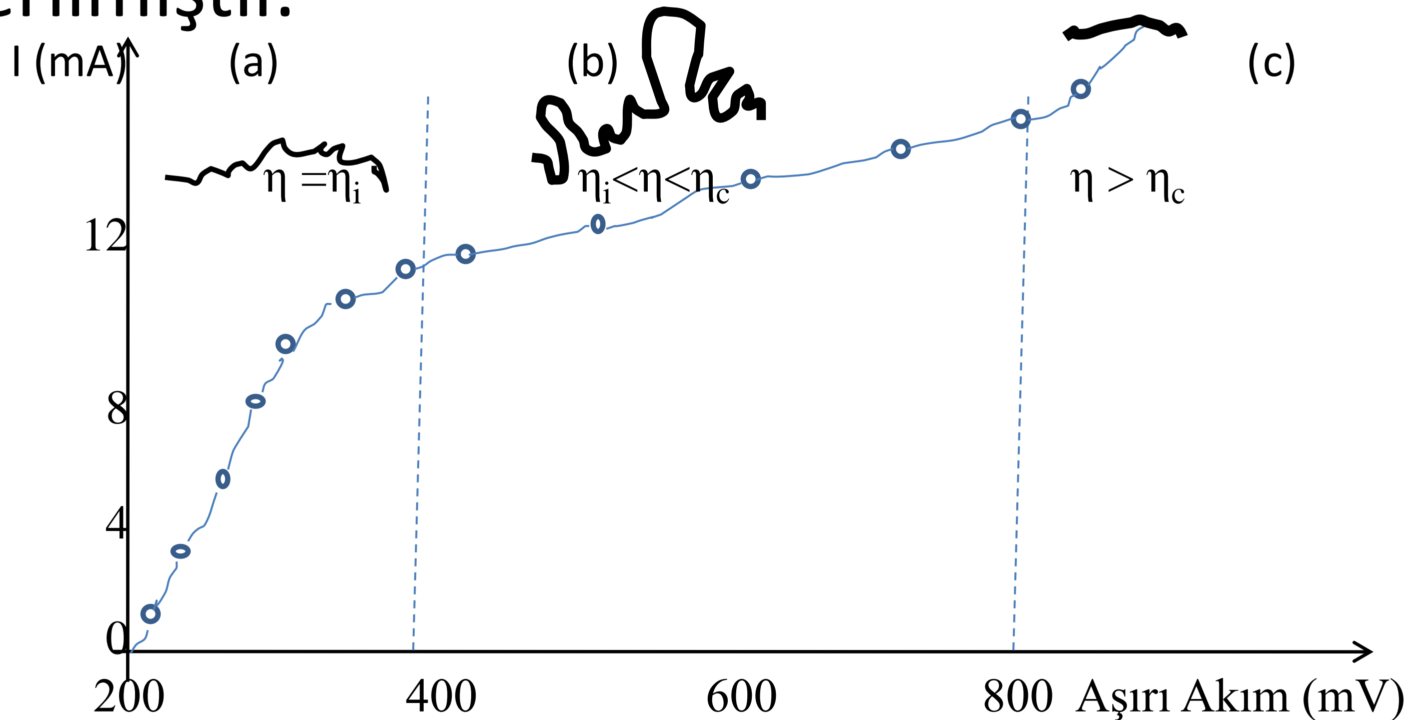


c)

Figure 3.21. Copper deposits obtained from 0.1 mol dm^{-3} $CuSO_4$ in 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4. Quantity of electricity, 20 mAh cm^{-2}. a) Activation-controlled deposition; deposition overpotential, 90 mV; initial current density 3.3 mA cm^{-2}. b) Electrodeposition under mixed activation-diffusion control; deposition overpotential 140 mV; initial current density 4.2 mA cm^{-2}. c) Electrodeposition under mixed activation-diffusion control; deposition overpotential 210 mV; initial current density 6.5 mA cm^{-2}. The substrate was a copper wire electrode.[43] (Reprinted with permission from Elsevier Science).

Dendritik Kristalleşme

Polarizasyon dendritik katılaşmanın meydana gelmesinde etkili olmaktadır. Şekil 5 de oluşum şekli gösterilmiştir.



Şekil 5: Cu Kaplama için; 0,2 mol dm^{-3} $CuSO_4$ içinde 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4. a-200 mV, 6 Saat. b-300 mV, 5 Saat. c- 700 mV, 2 dakika

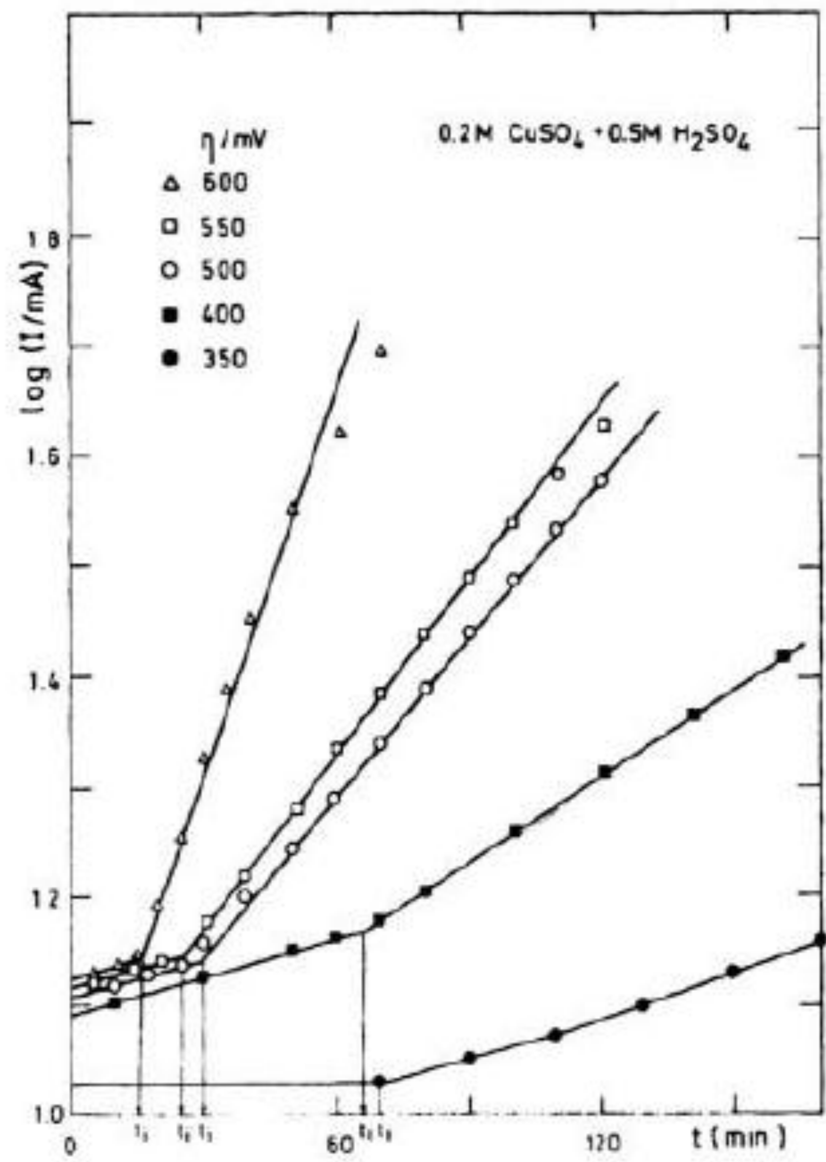
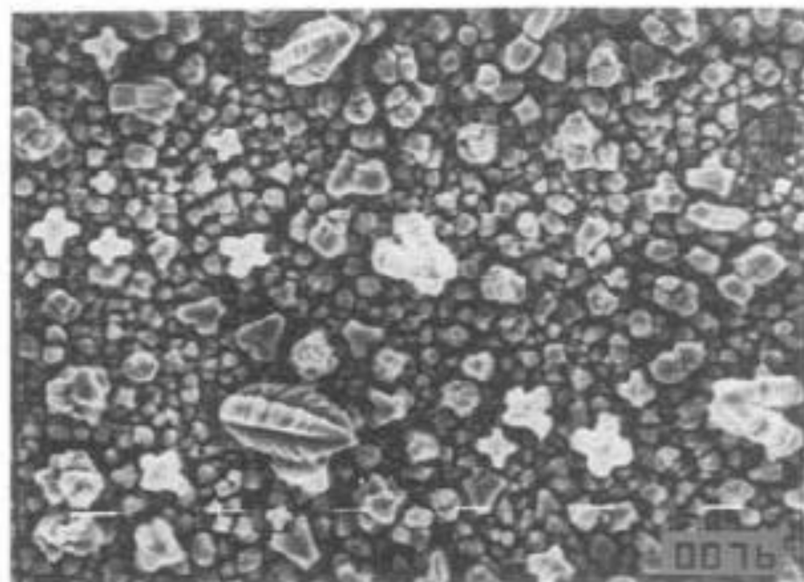
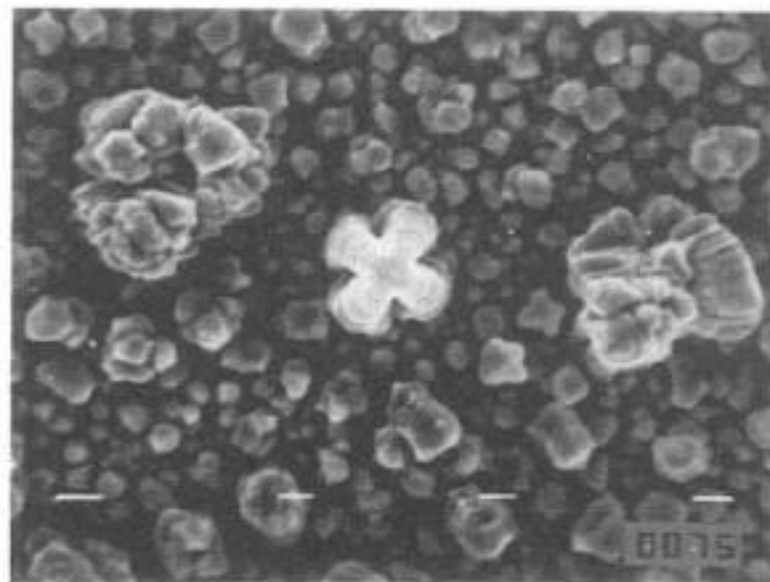


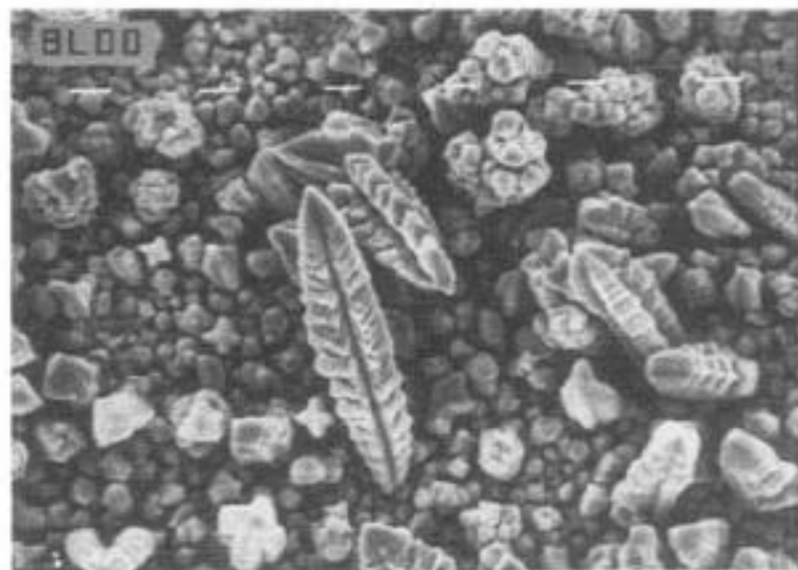
Figure 3.42. log *I* as a function of time for copper deposition.[75]



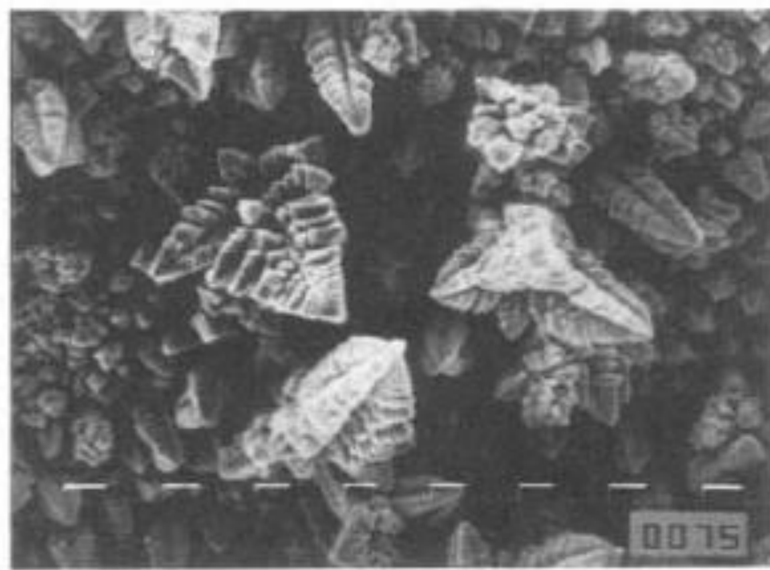
9.5 µm a)



6 µm b)



9.5 µm c)



13 µm d)

e)

Figure 3.41. SEM micrographs of copper deposits obtained by deposition from 0.3 mol dm^{-3} $CuSO_4$ in 0.5 mol dm^{-2} H_2SO_4 onto a copper wire electrode. Deposition overpotential, 550 mV. Quantity of electricity a) 2 mAh cm-^{2}; b) 2 mAh cm^{-2}; c) 5 mAh cm^{-2}; d) 10 mAh cm^{-2}; e) 10 mAh cm^{-2}.[76] (Reprinted with permission from the Serbian Chemical Society, Belgrade, Yugoslavia).

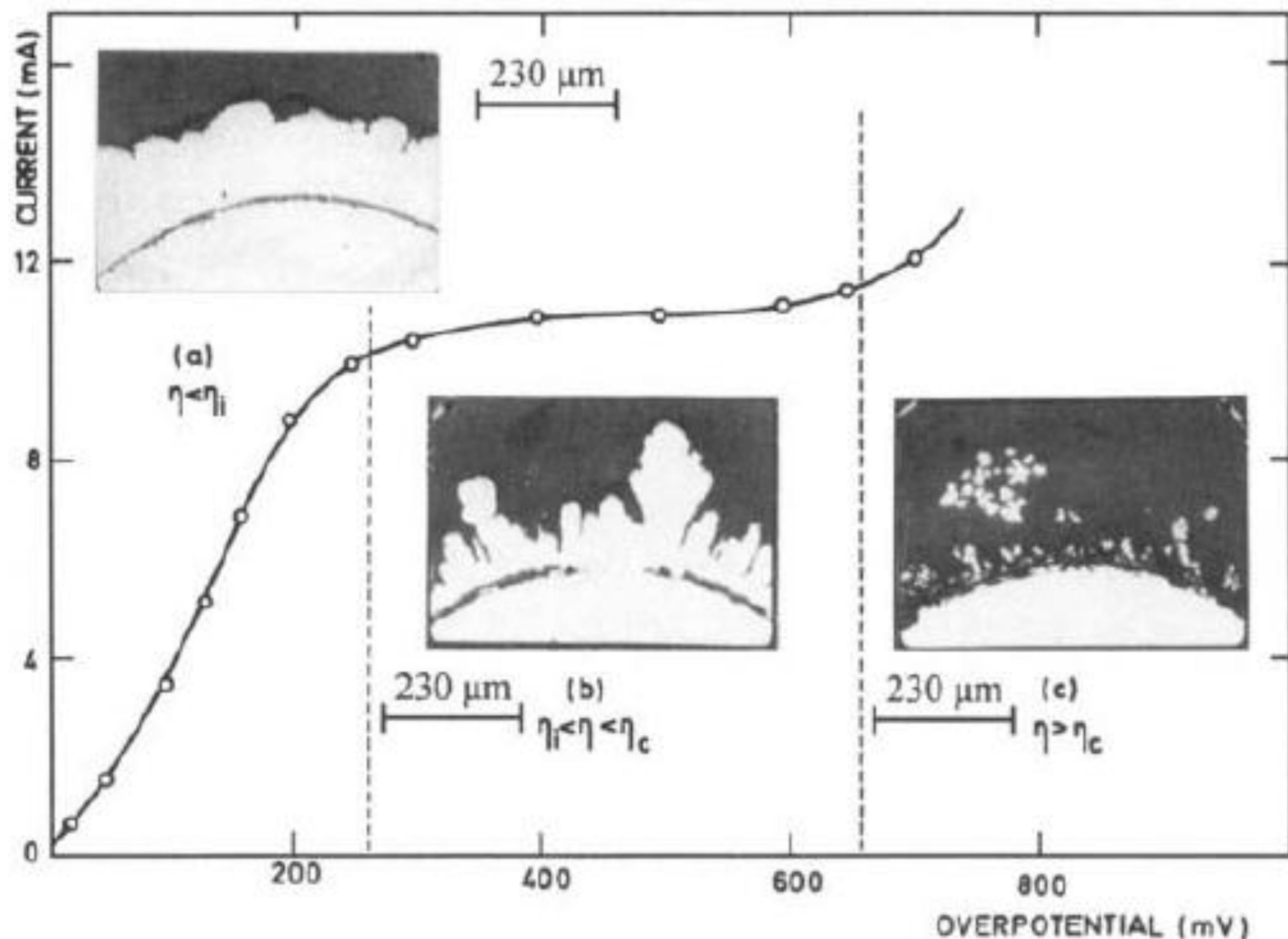


Figure 3.43. Polarisation curve for the potentiostatic deposition of copper from 0.2 mol dm^{-3} $CuSO_4$ in 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 and the cross sections of copper deposits obtained on copper wire electrodes previously plated with nickel. a) overpotential 200 mV, deposition time 6 hours; b) overpotential 300 mV, deposition time 5 hours; c) overpotential 700 mV, deposition time 2 min.[75].

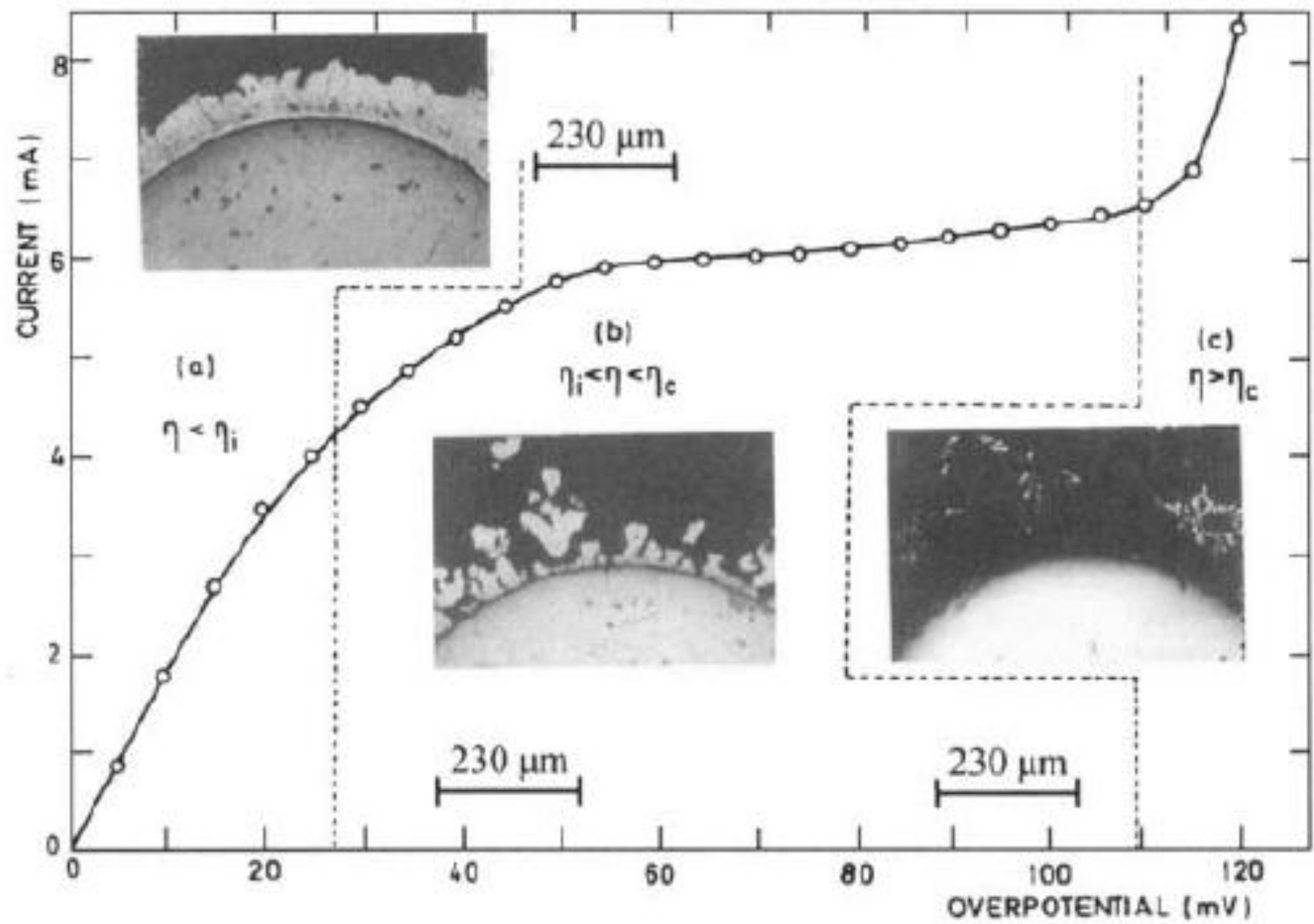
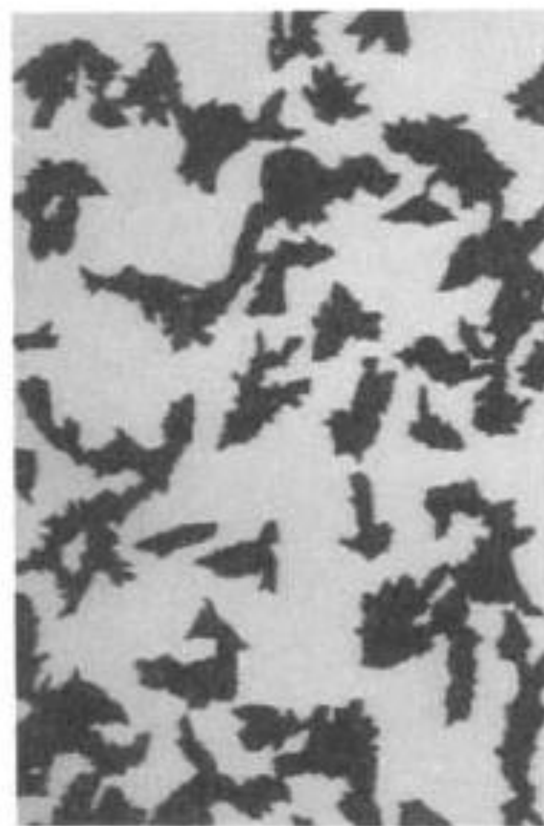


Figure 3.44. Polarisation curve for the potentiostatic deposition of cadmium from 0.1 mol dm^{-3} $CdSO_4$ in 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 and the cross section of cadmium deposits obtained on copper wire electrode a) overpotential 20 mV, deposition time 8 hours; b) overpotential 40 mV, deposition time 2 hours; c) overpotential 120 mV, deposition time 9 min. [75]

Toz Şeklinde Katılaştırma

Oluşan çekirdeklerin bir birinden bağımsız büyümesiyle taneli toz kristalleşmeler oluşur.



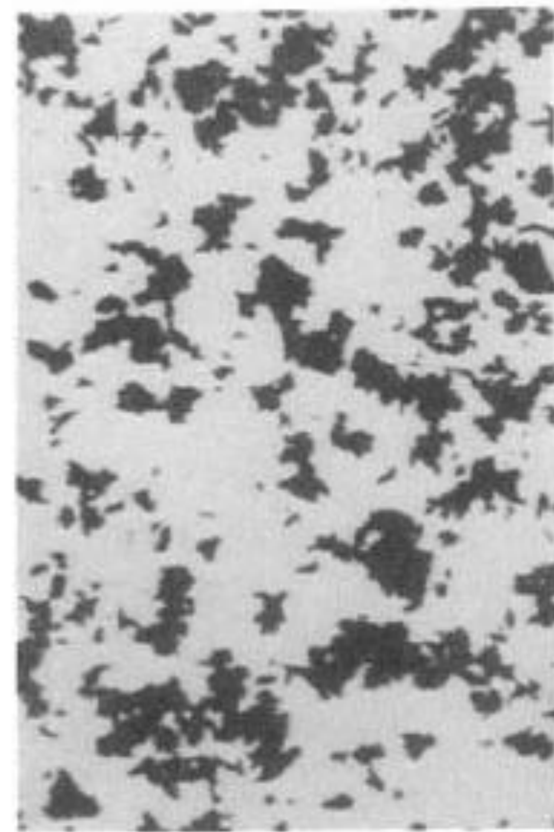
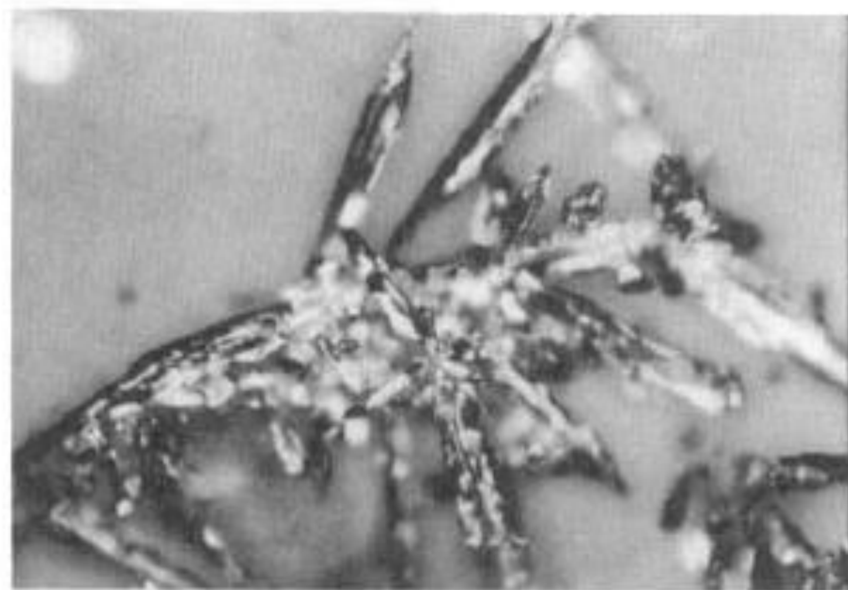
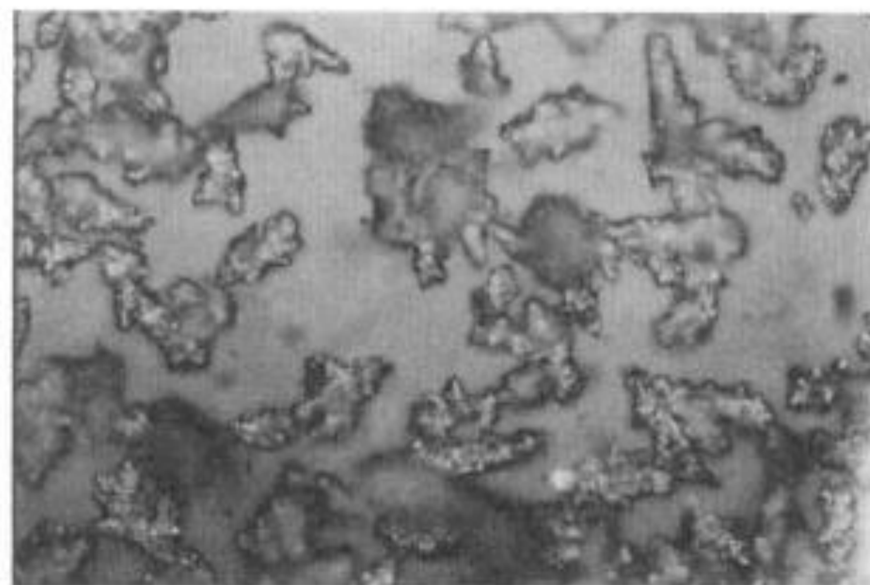


Figure 3.45. Copper powder particles obtained at different constant overpotentials from 0.1 mol dm^{-3} $CuSO_4$ in 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 onto stationary platinum wire electrodes painted with shellac. Deposition time 15 min. at room temperature at deposition overpotentials of: a) 500 mV, b) 600 mV, c) 700 mV.[81]

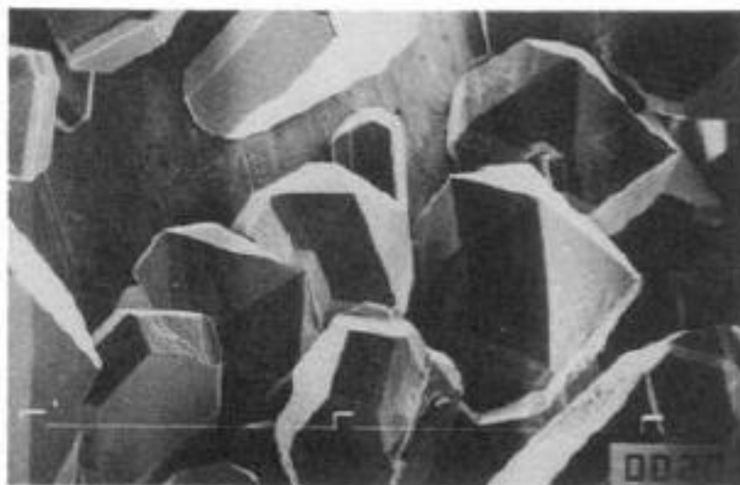


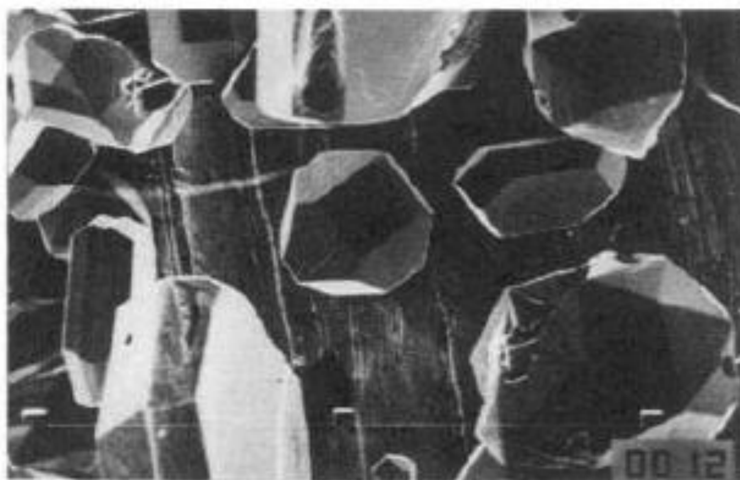
150 μm a)



150 μm b)

Figure 3.46. a) Silver powder particles obtained at a constant overpotential of 150 mV from 0.1 mol dm^{-3} $AgNO_3$ in 0.5 mol dm^{-3} HNO_3. Deposition time 15 min. b) Silver powder particles obtained at a constant overpotential of 600 mV from 0.1 mol dm^{-3} $AgNO_3$ in 0.5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$. Depositions time 15 min. The depositions were carried out on platinum electrodes at room temperature.[82] (Reprinted with permission from ISE).





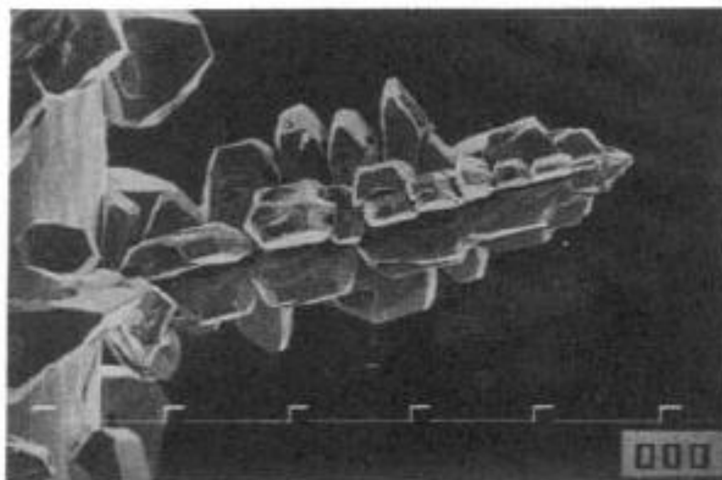


Figure 3.49. Silver deposits obtained potentiostatically on platinum electrode from 0.1 mol dm^{-3} $AgNO_3$ in 100 g dm^{-3} $NaNO_3$ at room temperature. Quantity of electricity 2 mAh cm^{-2}. Deposition overpotential: a) 60 mV; b) 60 mV; c) 70 mV, d) 70 mV[20]. (Reprinted with permission from Springer-Verlag).

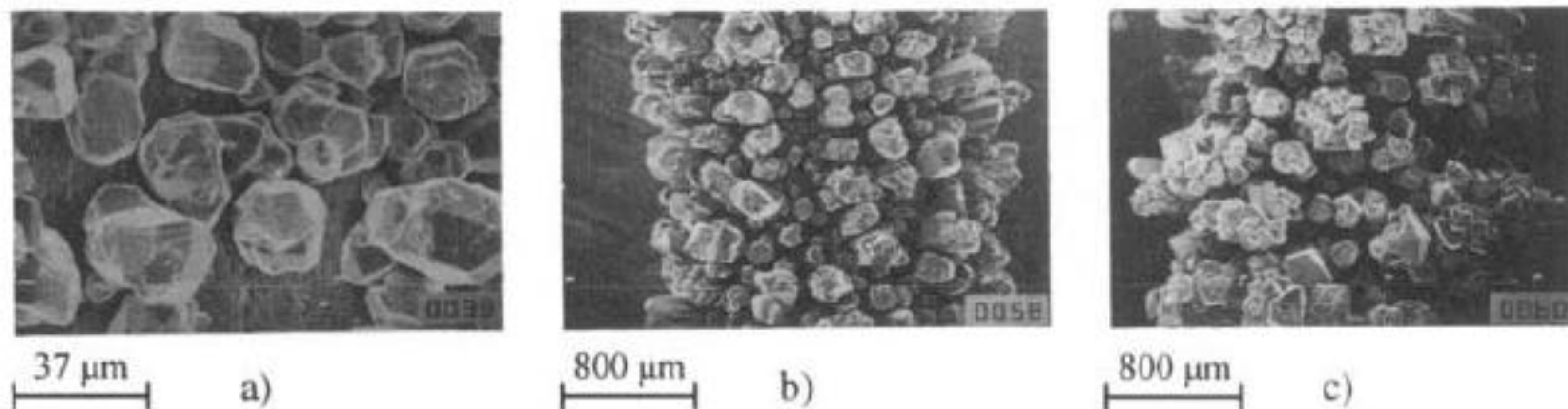


Figure 3.50. Silver deposits obtained potentiostatically on silver electrodes from 0.5 mol dm^{-3} $AgNO_3$ in 100 g dm^{-3} $NaNO_3$ at room temperature. Deposition overpotential 100 mV. Quantity of electricity: a) 2 mAh cm^{-2}, b) 2 mAh cm^{-2}, c) 20 mAh cm^{-2} and d) 60 mAh cm^{-2}. [22] (Reprinted with permission from Springer-Verlag,).

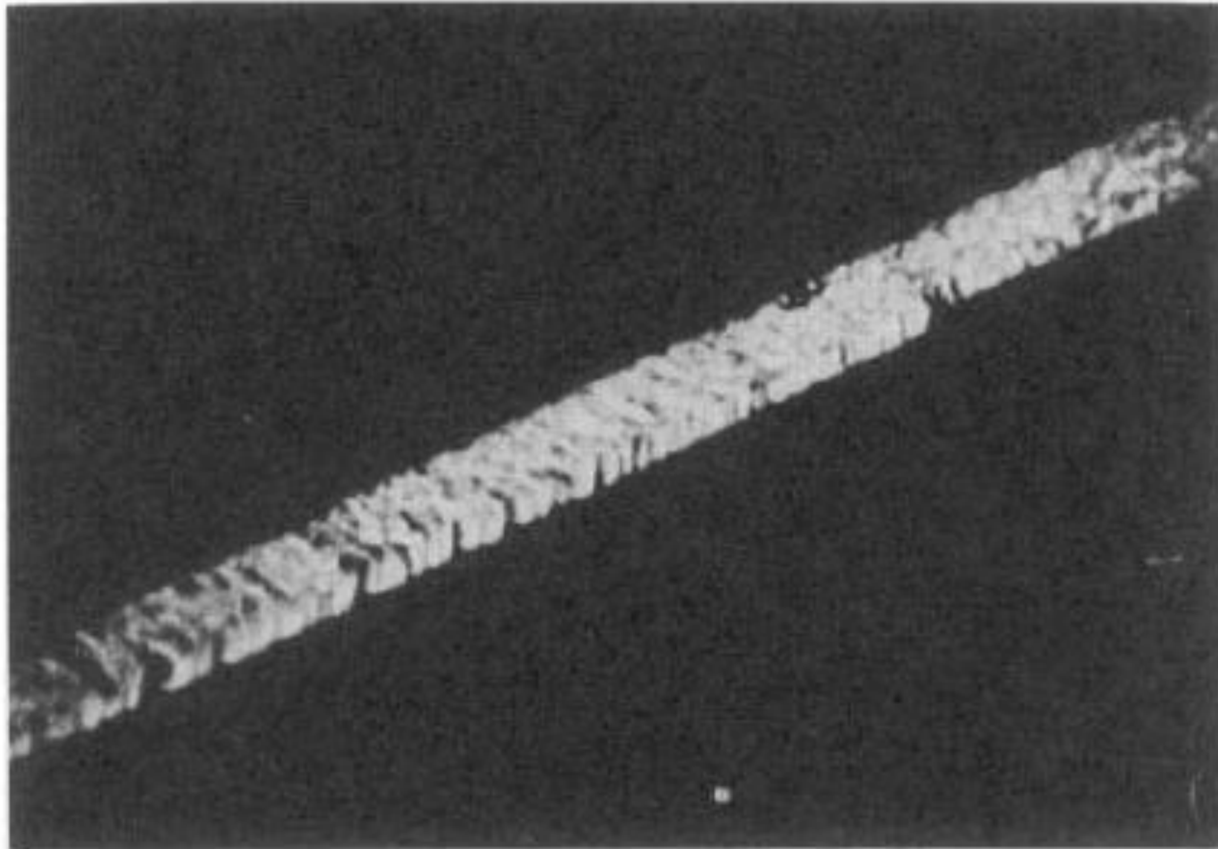


Figure 3.51. Photomicrograph of a silver whisker.[93] (Reprinted with permission from Elsevier Science).