

ELEKTROKAPLAMA VE YÜZEY BİTİRME

GİRİŞ

Metal ve alaşımları ile kompozit malzemelerin yüzey kaplanması ve şekillendirilmesine gereksinim duyulmaktadır. Anotta oksitleme, katotta taşınımın gerçekleştirilmesiyle elektromakina ve elektrokimyasal yolla çeşitli işlemler gerçekleştirilmektedir. Bu işlemlerle; enerji üretimi, korozyondan korunma, biyomedikal uygulamalar, uzay, otomotiv ve elektronik endüstrilerinde çeşitli ürünler gerçekleştirilmektedir.

ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Fe-Ni, Ni-W, Ni-Mo, Pb-Sn, Cu-Ni, Fe-Zn v.b alaşımları kaplanarak çeşitli sektörlerde günümüzde kullanılmaktadır. Bu kaplamanın yapılmasında potansiyellerin;

$$E_1^0 + (RT/n_1F) \cdot \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + (RT/n_2F) \cdot \ln a_2 + \eta_2$$

Olup, burada; E_1^0 ve E_2^0 metallerin standart elektrod potansiyelleri, a_1 ve a_2 aktiviteleleri, η_1 ve η_2 kadod voltajı, n_1 ve n_2 harcanan elektronların sayısı, R üniversal gaz sabiti, T sıcaklık ve F faraday sabitidir.

ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Kaplamada;

1. Bileşim için pH Ayarlanmalı,
 2. İşletme için Akım yoğunluğu, sıcaklık ve hücre aktivatörleri ayarlanmalı,
 3. Diğer değişkenlerden, hücre geometrisi, katodun şekli ve kalınlığı kontrol edilmelidir.
- Bunların gerçekleştirilmesi zor, imkansız olabilir.
BRENNER bunları beş grupta tanımlamıştır:

ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

1. Düzenli birlikte taşınma,
2. Düzensiz birlikte taşınma,
3. Dengeli birlikte taşınma,
4. Anormal birlikte taşınma,
5. Akımla taşınma

Tercih edilen bir kaplamada;

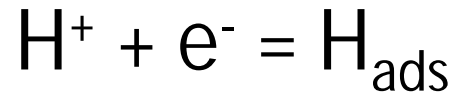
$[A] / [B] > C_A / C_B$ olup C çözeltideki iyon derişimlerini, A ve B taşınan metali gösteriyor.

Bi-Cu, Mn-Ni, Cd-Zn ve Ag-Cu düzenli birlikte taşıma yapar.

ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

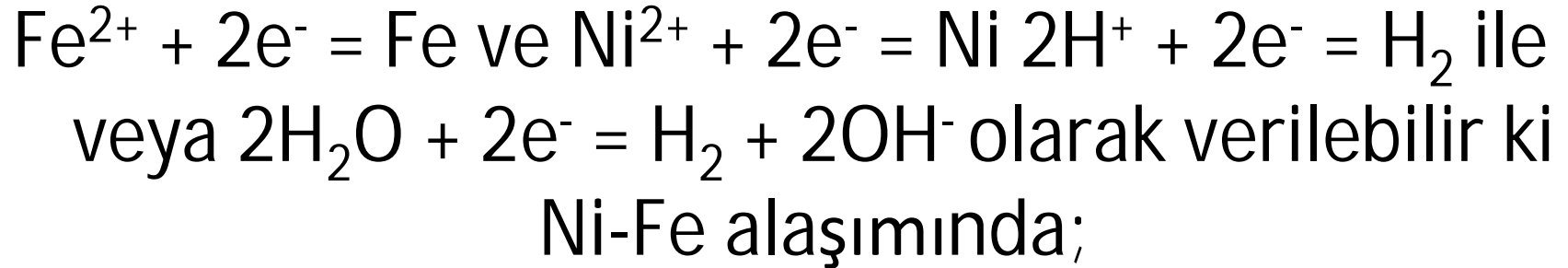
Cd-Cu, Cu-Zn ve Sn-Zn düzensiz birlikte taşınma gerçekleştirilmektedir. Cu-Bi ve Pb-Sn Dengeli birlikte taşınım için bir örnektir.

Özellikle Fe esaslı malzemelerin kaplanmasında hidrojenin önemli etkileri vardır. Hidrojen iki ana işlem kademesinde oluşur;



ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Anormal birlikte taşınmaya örnek;



1. Fe Ni oranı alaşımında elektrolitten daha fazladır.
2. Çözeltideki Fe_{II} Ni in kaybına sebep olur. Bunu tanımlayan eşitlik;

ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

$$100 / 100 - \% Fe = 1/CE(Ni) - k/CE(Ni) \cdot Q_c/Q$$

Çözeltideki % Fe, CE(Ni)Ni taşınımında akım verimi, Q_c katod şarjı, Q toplam şarj.

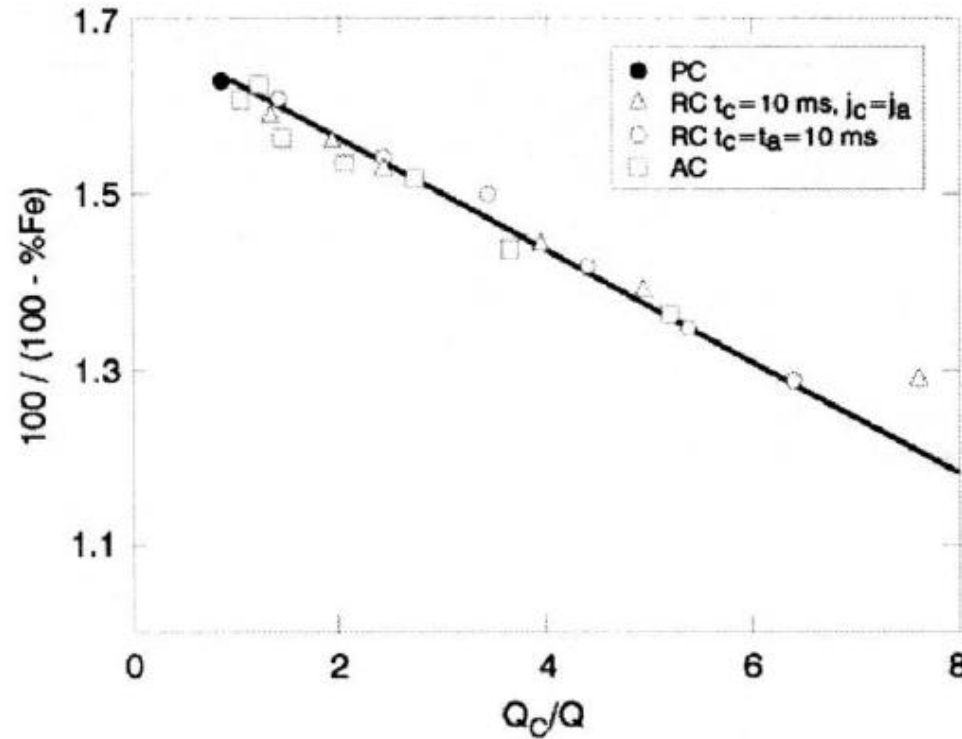
Her iki tarafın logaritmasını alıp grafiğini çizersek;

$$\text{Log}(\%Ni / \% Fe) = \log k - k'E$$

K ve k' sabitler, E taşıma potansiyelidir.

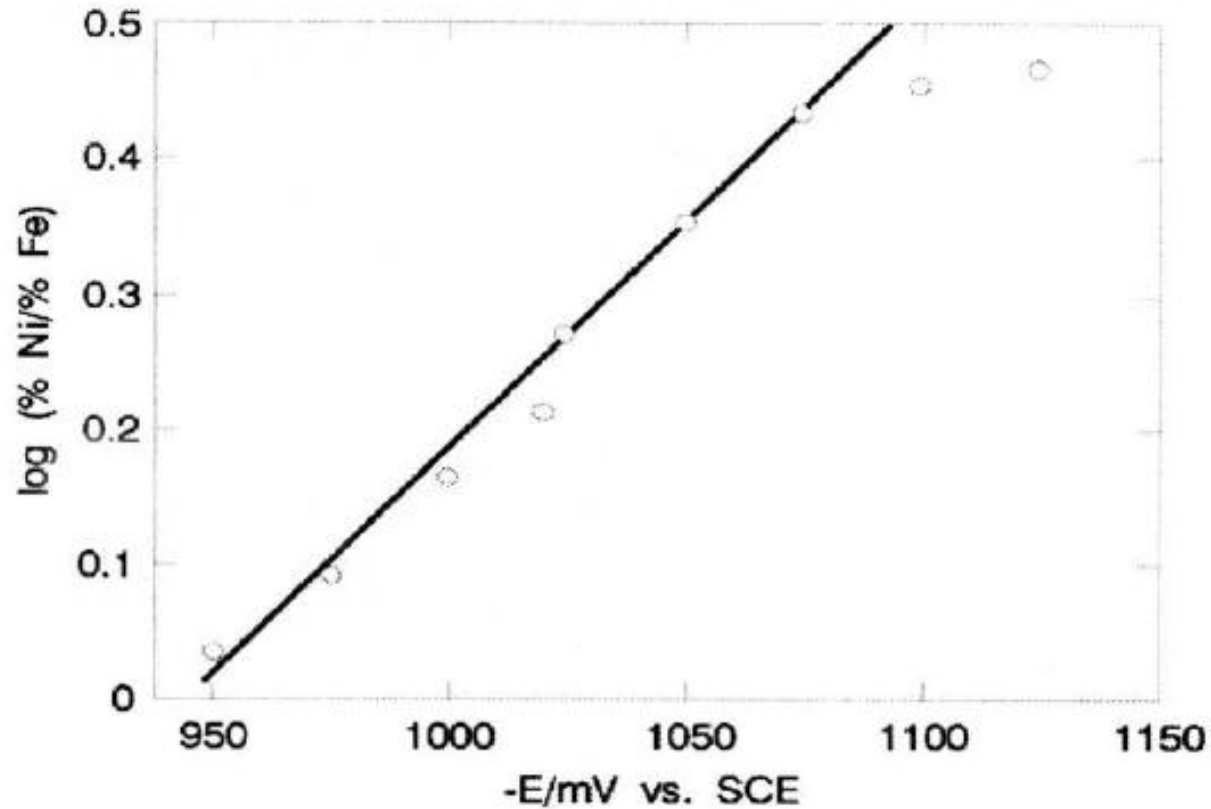
ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Fe içeren elektrotaşınımında Ni-Fe alaşımında Q_c
/ Q etkisi.



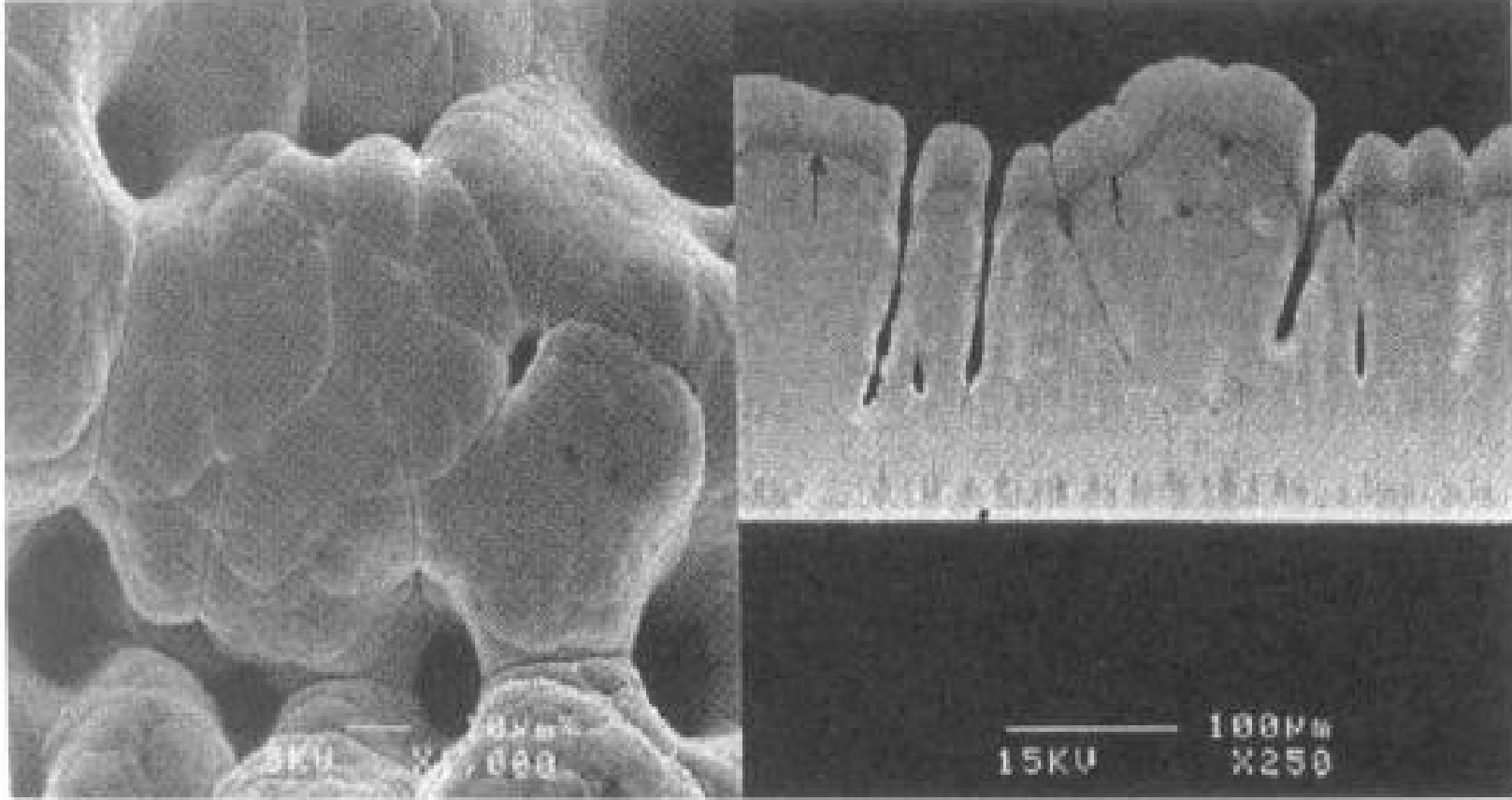
ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Ni-Fe Alaşımında Bileşenin gerilime etkisi:



ALAŞIMLARIN KAPLANMASI

Ni-Mo Alaőımının SEM Görüntüsü:

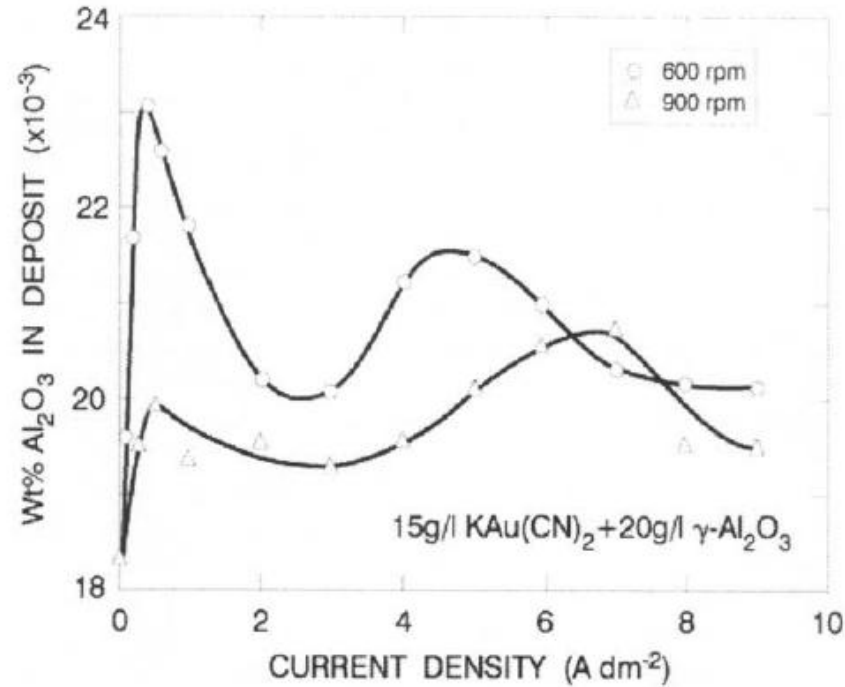


KOMPOZİT MALZEMELERİN ELKROKAPLANMASI

Metalik, oksit ve polimer matriks kompozitlerin kullanım özelliklerini, dayanım, mekanik ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için kaplama yapılmaktadır. Metal matriksli Ni, Co, Cu, Zn, kıymetli metaller olup, bunların Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , SiC, Cr_2C_3 , grafit, elmas, veya bornitrür tozları ile, polivinilklörürü ve diğer polime matriksli MoS_2 , $BaSO_4$ veya bazı pigmentlerle birlikte elde edilirler.

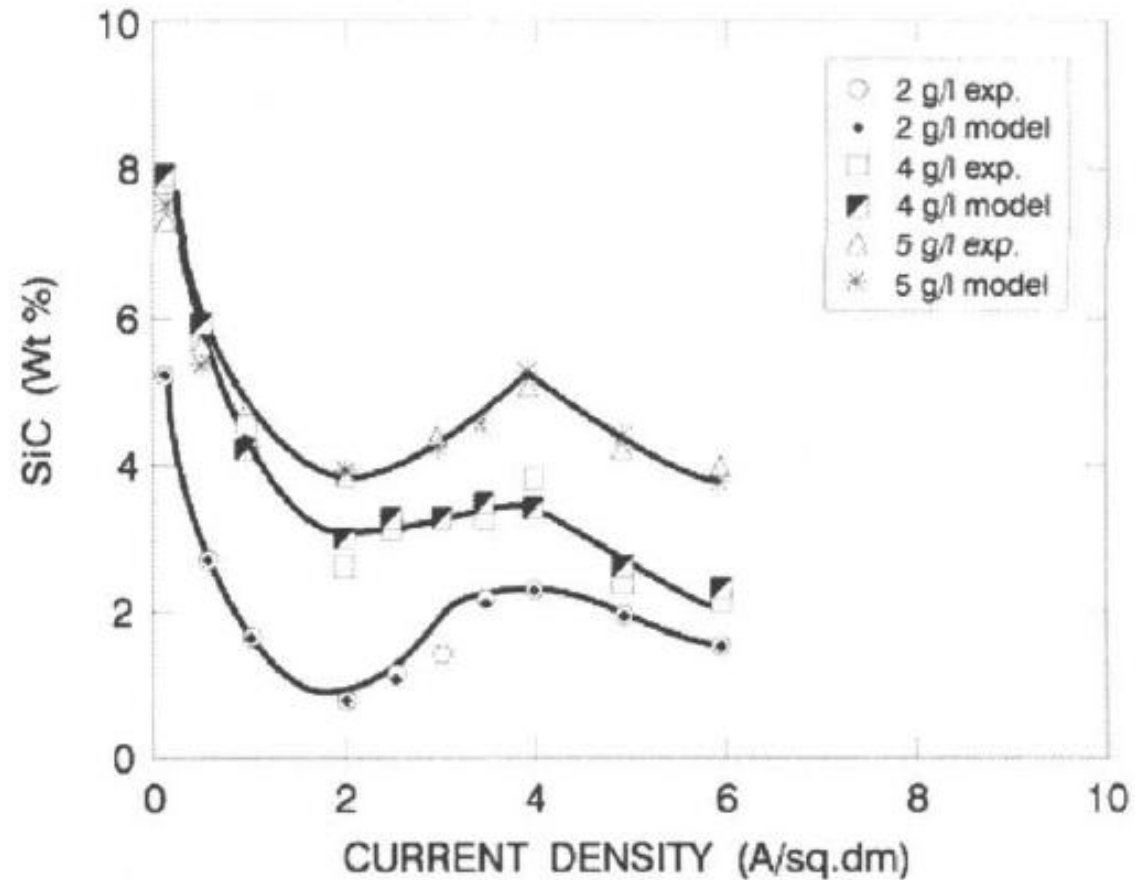
KOMPOZİT MALZEMELERİN ELKROKAPLANMASI

Şekilde altınla yapılan kaplamada, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozitin akım yoğunluğunun değişimi görülmektedir.



KOMPOZİT MALZEMELERİN ELKROKAPLANMASI

SiC için Akım yoğunluğu;



KOMPOZİT MALZEMELERİN ELKROKAPLANMASI

Kaplamada Stokes yasasına göre sementasyon gerçekleşmektedir.

$$v = \frac{2}{9} \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_e)}{\eta}$$
 Burada;

v , sementasyon hızı, d_p partikül çapı, ρ_p partikül yoğunluğu, ρ_e elektrolit yoğunluğu, η çözeltinin viskozitesi.

Kaplamalar;

Katyonik, anyonik ve iyonik olmayan şeklinde üç çeşittir.

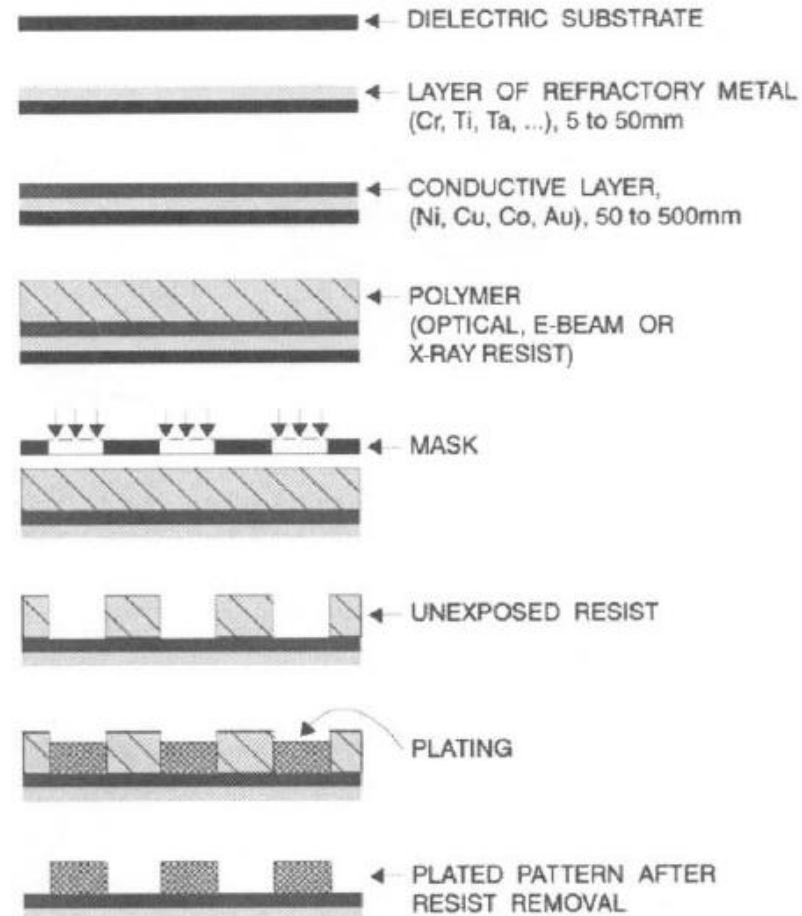
ELEKTRO ŞEKİL VERME

Elektro Şekil verme kalıp, yüzey ve mandren yüzeyinde taŐınımla gerçekleştirilmektedir.

Mandren malzemeleri; alüminyum, bronz, epoksi, reçine, cam, Invar, mum, düŐük ergime sıcaklığındaki metaller veya bunların alaşımları ile plastikler dir. Yüzey yarı iletken ise Ag ile kaplama yapıldıktan sonra işlem gerçekleŐtirilir. Bu iŐlemin vakum ortamında yapılması gerekmektedir. İyi bir yüzey yapıŐması için refrakter malzemelerin yüzeylerine de kaplama yapmak gerekmektedir. Bunun için Cu, Ag, Au, veya Ni kullanılır.

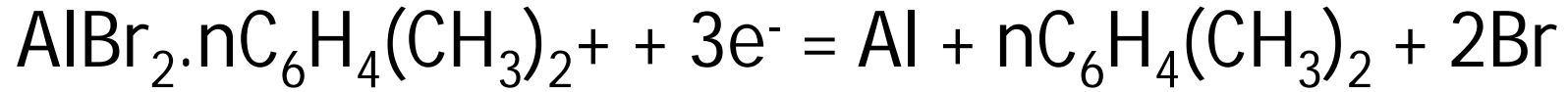
ELEKTRO ŞEKİL VERME

Mask teknolojisi ile kaplama şekli;

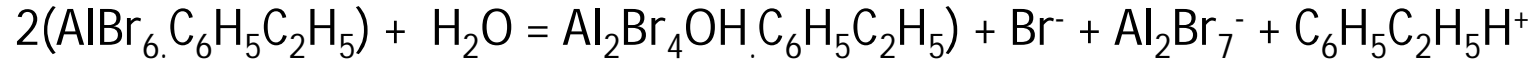


SUSUZ ELEKTROLİTLERLE KAPLAMA

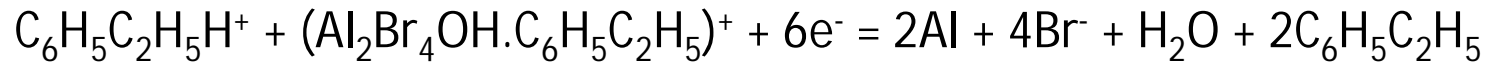
Organik sıvılarla yapılan kaplamalardır.



Su ilavesiyle,



PARÇALANMA İÇİN;



Bu yolla alüminyumun yüzeyi 8 μ dan daha büyük ve gözeneksiz kaplanır.

SUSUZ ELEKTROLİTLERLE KAPLAMA

Organik elektrolizle alüminyumun kaplanması;

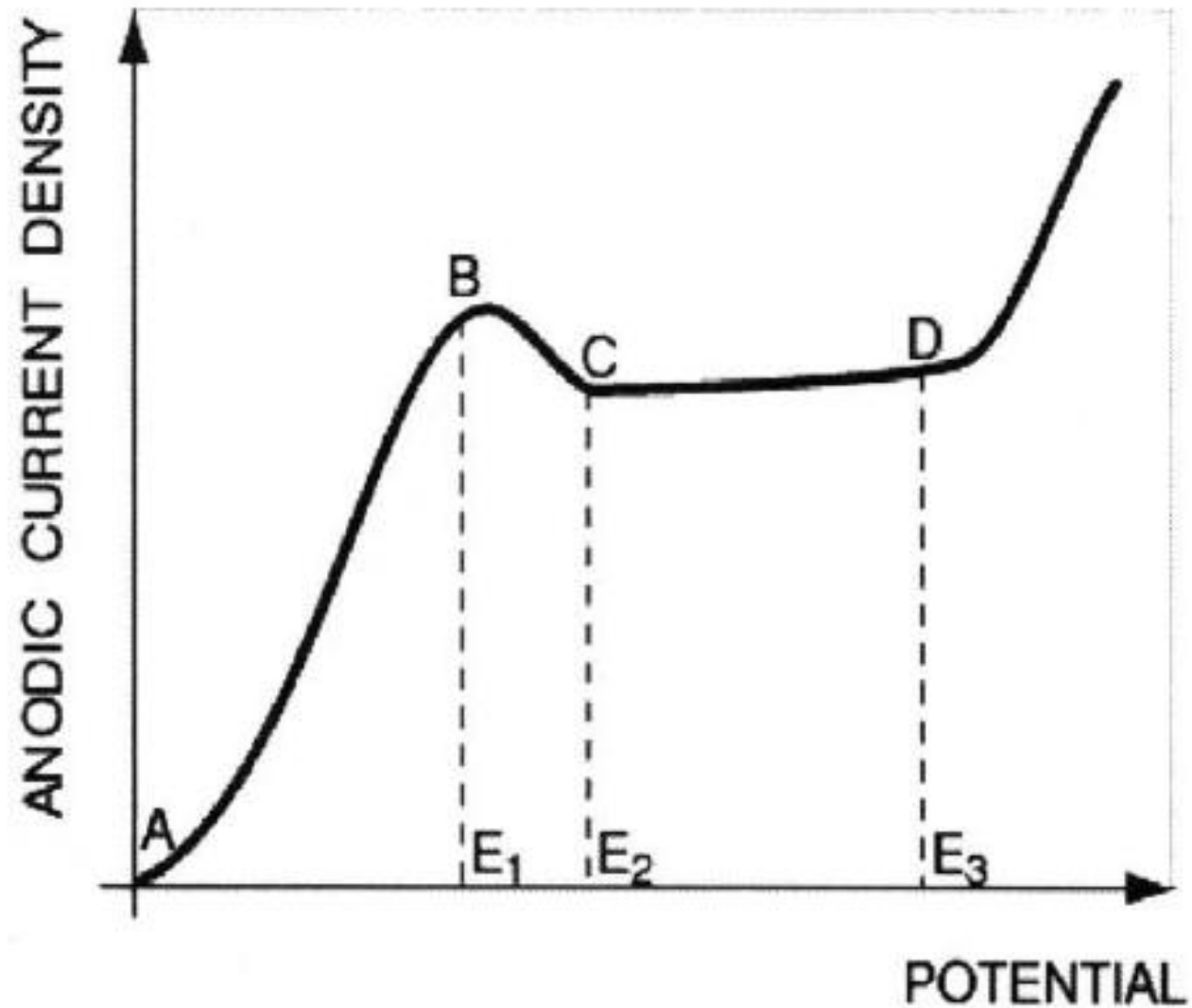
Table 9.2. Electroplating of Aluminum from Organic Electrolytes

Electrolyte	J [A/m^2]	CE [%]	Remark
$AlBr_3$, Ethyl Bromide, NaBr, KBr	200	60 – 70	Thin Al films with a good adhesion are deposited
$AlBr_3$, Dimethyl Aniline		~95	Smooth, bright and ductile coatings
$AlCl_3$, Ethyl-Pyridine-Bromide, Toluene	120 – 220		Stirring of the electrolyte is carried out in the nitrogen atmosphere. The thickness of plated aluminum can approach up to 1 mm
NaF, $Al(C_2H_5)_3$, Toluene	60 – 80		Aluminum coatings with a high corrosion resistance
LiH or $LiAlH_4$, $AlCl_3$ in Diethyl Ether	500	~100	The thickness of aluminum can approach 2 mm with an addition of methyl borate. The coatings can be used for the corrosion protection of uranium in atomic reactors
$AlBr_3$, Xylene or Other Aromatic Solvents (Alkyl Benzene, Toluene)		50 – 80	The aluminum can be plated in the presence of small amounts of water. Electroplating is successful even when the electrolyte is in equilibrium with atmospheric humidity

ELEKTROLİTİK PARLATMA

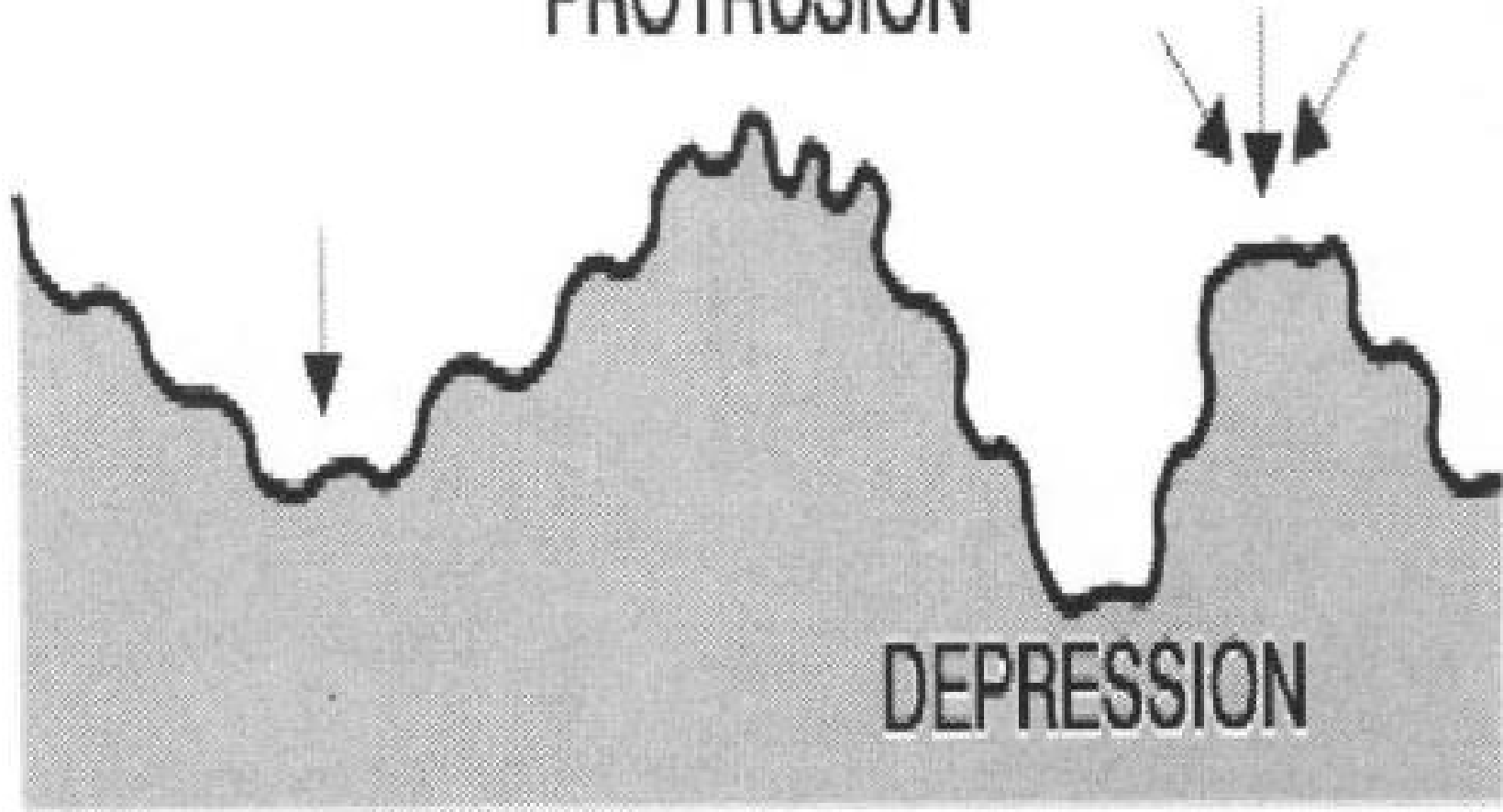
Metali anodda çözerek doku, yüzey geometrisi, parlaklık ve düzlük elde etme tekniğidir. Metalografik amaçlar için de kullanılan bu teknik, yansıtma, korozyon direnci ve manyetik kararlılığı artırmak için de kullanılmaktadır. Yüzeyin pürüzlülüğü 1 μ dan daha az elde edilebilmektedir. Elektrolitik parlatma için anod akım yoğunluğunun gerilimle değişimi şekilde görülmektedir.

ELEKTROLİTİK PARLATMA



ELEKTROLİTİK PARLATMA

PROTRUSION



ELEKTROLİTİK PARLATMA

Alüminyum, Bakır ve Çelik için elektrod, sıcaklık akım yoğunluğu ve zaman:

Metal	Electrolyte	T [°C]	j[A/cm ²]	Time [min]
Al and its alloys	H ₂ SO ₄ 60 mL HF 10 mL H ₂ O 690 mL	60	0.1	5 – 10
	H ₂ SO ₄ 45 mL H ₃ PO ₄ 750 mL CrO ₃ 65 g H ₂ O 200 mL	80	0.15	5 – 10
	H ₃ PO ₄ 200 mL H ₂ SO ₄ 200 mL HNO ₃ 200 mL	Room	0.15	5 – 10
Cu and its alloys	H ₃ PO ₄ 200 mL n-Butyl alcohol 90 mL	Room	0.015 – 0.03	5 – 10
Stainless Steel	H ₃ PO ₄ 520 mL H ₂ SO ₄ 420 mL H ₂ O 300 mL	70	0.5 – 0.6	10 – 15

ELEKTROLİTİK PARLATMA

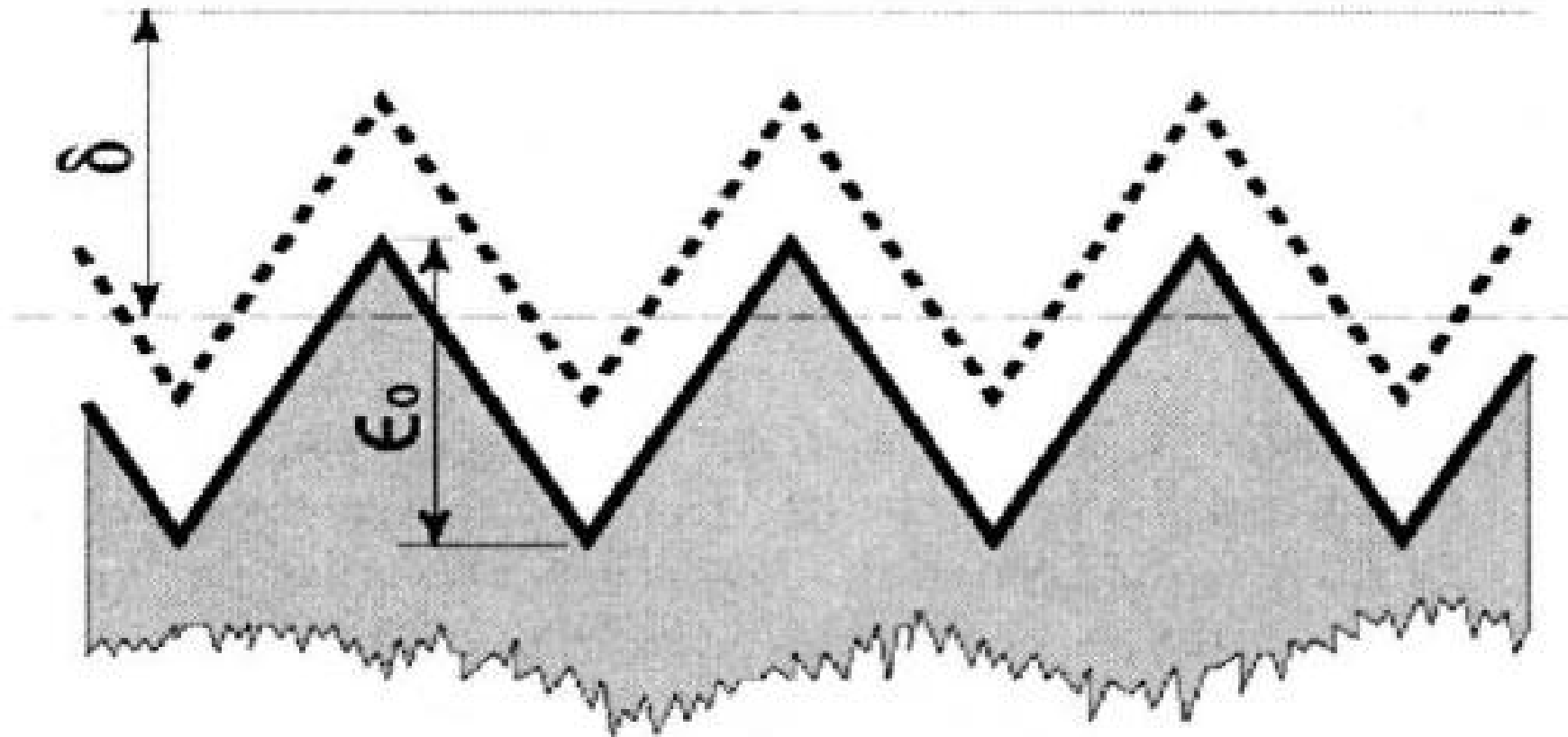
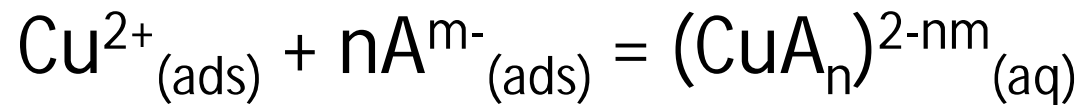
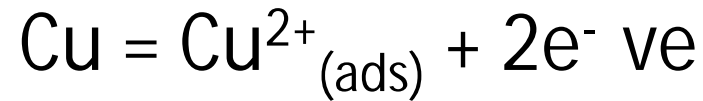


Figure 9.11. Triangular surface profile with a height ϵ_0 and the Nernst diffusion layer δ . The broken layer represents the outer limit of Nernst diffusion layer for an ideal microprofile

ELEKTROLİTİK PARLATMA

Bakır için;



Akım yoğunluğu için LEVICH eşitliği;

$$j_L = 2/n \cdot F D_A^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_A$$

j_L akım yoğunluğunun sınırı, D_A difüzyon sabiti, ν kinematik viskozite, ω açısal hızdır.

ELEKTROLİTİK PARLATMA

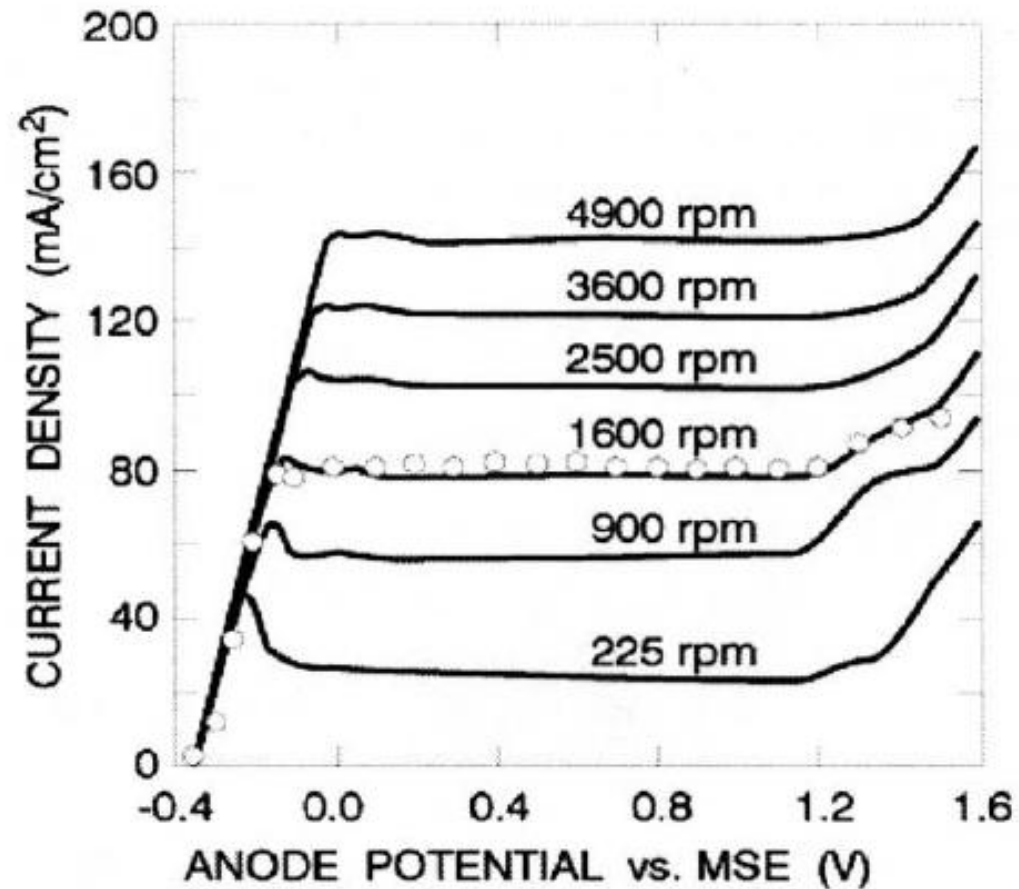


Figure 9.12. Anodic polarization curves for six rotation speeds. The hollow circles correspond to potentiostatic measurements. All sweeps were done with a scan rate 5 mV/s at 30 °C ⁵⁸ (Reproduced with the permission from The Electrochemical Society)

ELEKTROLİTİK PARLATMA

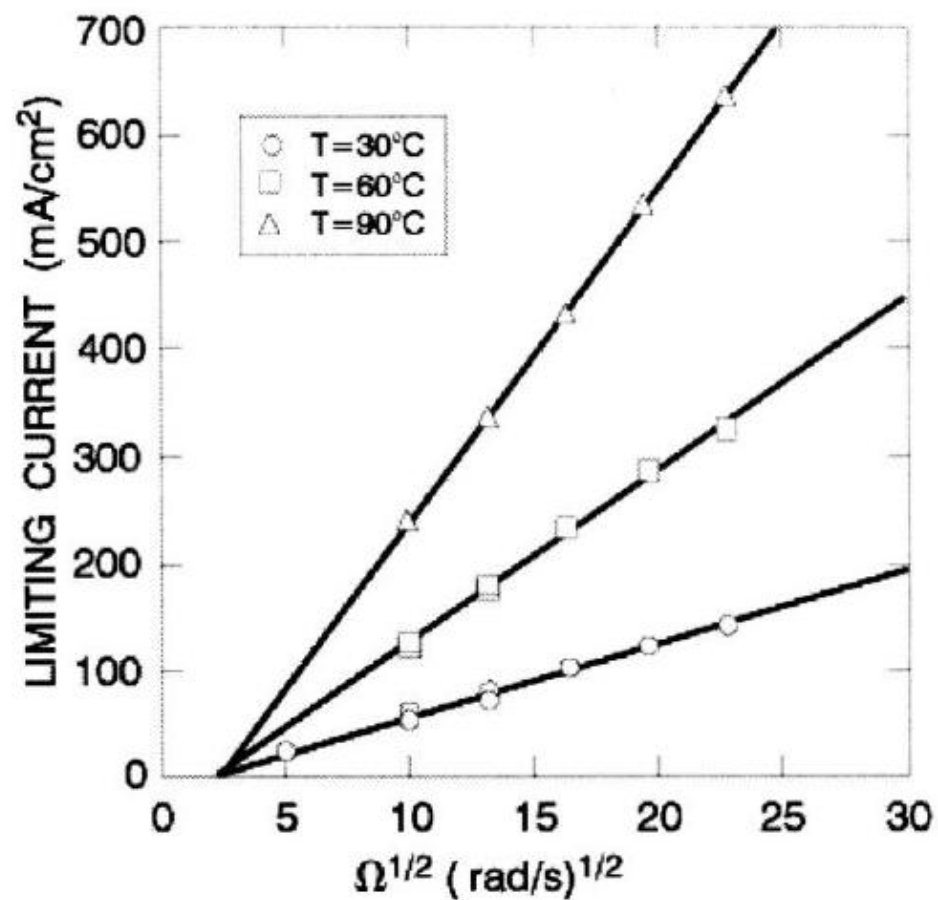
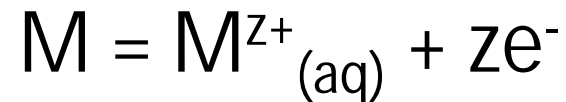


Figure 9.13. Levich plot (limiting current vs. square root of rotation speed) at three temperatures. For all cases, the limiting current densities were measured at an applied potential of 0.6 V vs. reference (Hg/mercurous sulfate electrode)⁵⁸ (Reproduced with the permission from The Electrochemical Society)

ELEKTRO EROZYON

Elektro erozyon anodda çözülme ile metalin elektrokimyasal işleme uzaklaştırmadır.

Anodik çözülme;



Katodda hidrojen ortaya çıkar,



Katoddaki kütlenin uzaklaştırma hızı 0,02 mm/s

$$m = M / nF \cdot I_t$$

ELEKTRO EROZYON

Burada M kesilen metalin atomik kütlesi, n harcanan elektron sayısı, F faraday sabiti, I akım şiddeti, t zamandır. Ortalama akım yoğunluğu $50 - 150 \text{ A/cm}^2$, gerilim $10 - 20 \text{ V}$. Genellikle katod anoddan daha sert bir malzemedен yapılır. Elektrolit NaCl , NaNO_3 , NaClO_3 çözeltilerinden seçilirler. Burada kesilecek malzemenin sertliğinin önemi yoktur, en sert metaller kesilirler.

ELEKTRO EROZYON

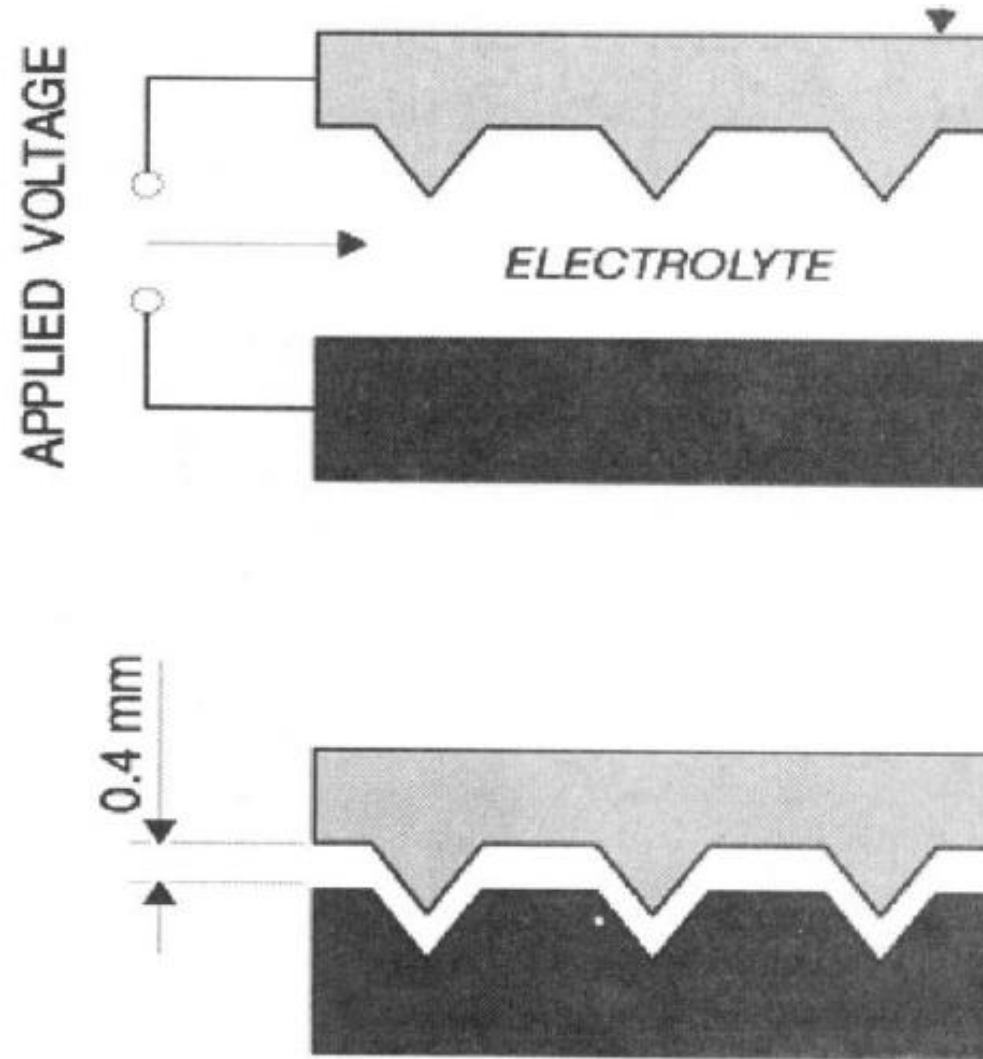


Figure 9.14. Schematic presentation of electrochemical machining

METALLERİN ELEKTRO KİMYASAL OKSİTLENMESİ

Metalin elektrokimyasal oksitlenmesi anodik bir işlemdir, yüzeyde ince bir oksit filmi elde edilir. Bu oksit tabakası fiziko-kimyasal ve farklı renk özellikleri gösterir.



Elektrolite ve elektrokimyasal oksitlenmeye bağlı olarak ortaya çıkan ürünler,

1. Elektrolitte çözülme
2. Çözülmeyen elektrolitte
3. Az çözünür elektrolitte,
4. Orta çözünür elektrolitte

METALLERİN ELEKTRO KİMYASAL OKSİTLENMESİ

Oksit tabakasının kalınlığı için deneysel formül;

$$d = k U \text{ olup,}$$

D oksit tabakası kalınlığı, U gerilim, k sabit olup $1,4 \cdot 10^{-7}$
cm/V

Table 9.4. Typical Electrolytes and Conditions Used in the Anodic Oxidation of Aluminum

Electrolyte	T [°C]	j [A/dm ²]	U [V]	Time [min]	Thick. [μm]
H ₂ SO ₄ 10 – 20 %	20 – 30	1 – 2	10 – 20	10 – 20	3 – 35
(COOH) ₂ 3 – 5 %	30 – 60	2 – 3	20 – 120	10 – 240	10 – 20
H ₃ PO ₄ 35 – 65 %	20 – 50	1 – 3	10 – 15	3 – 5	3 – 5
CrO ₃ 2 – 10 %	35 – 40	0.1 – 0.5	40 – 50	50 – 60	2 – 15

METALLERİN ELEKTRO KİMYASAL OKSİTLENMESİ

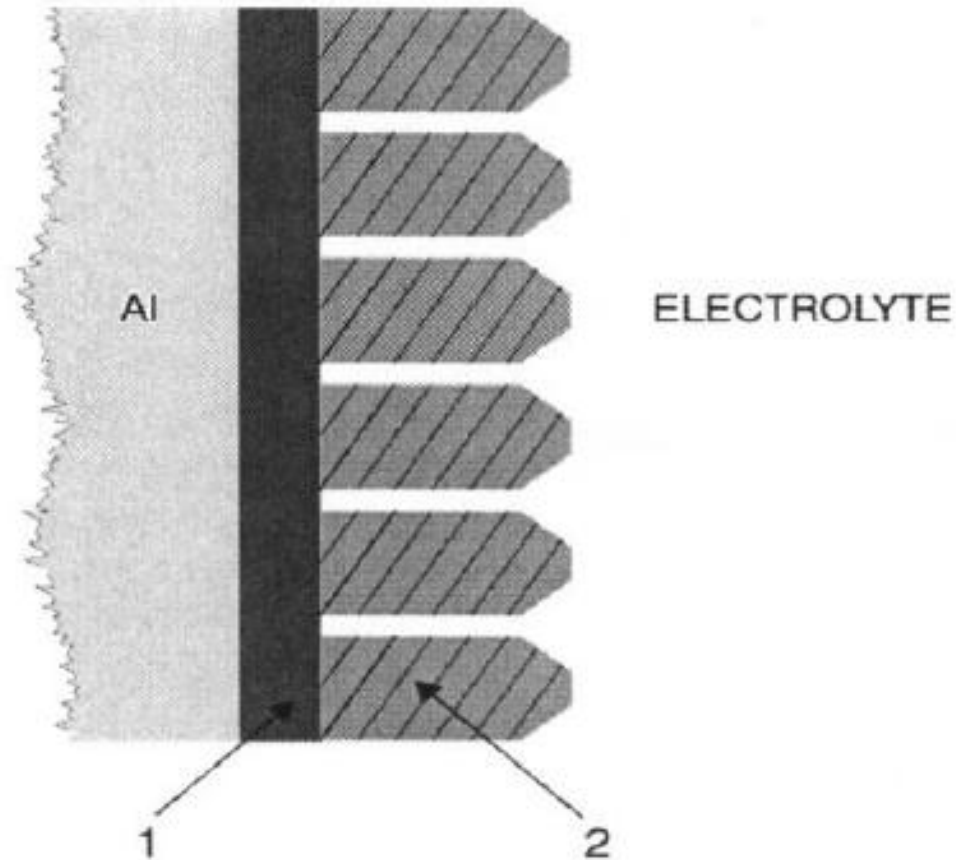


Figure 9.15. Formation of oxide film on aluminum during anodic oxidation: 1- barrier coating; 2 – porous film

METALLERİN ELEKTRO KİMYASAL OKSİTLENMESİ

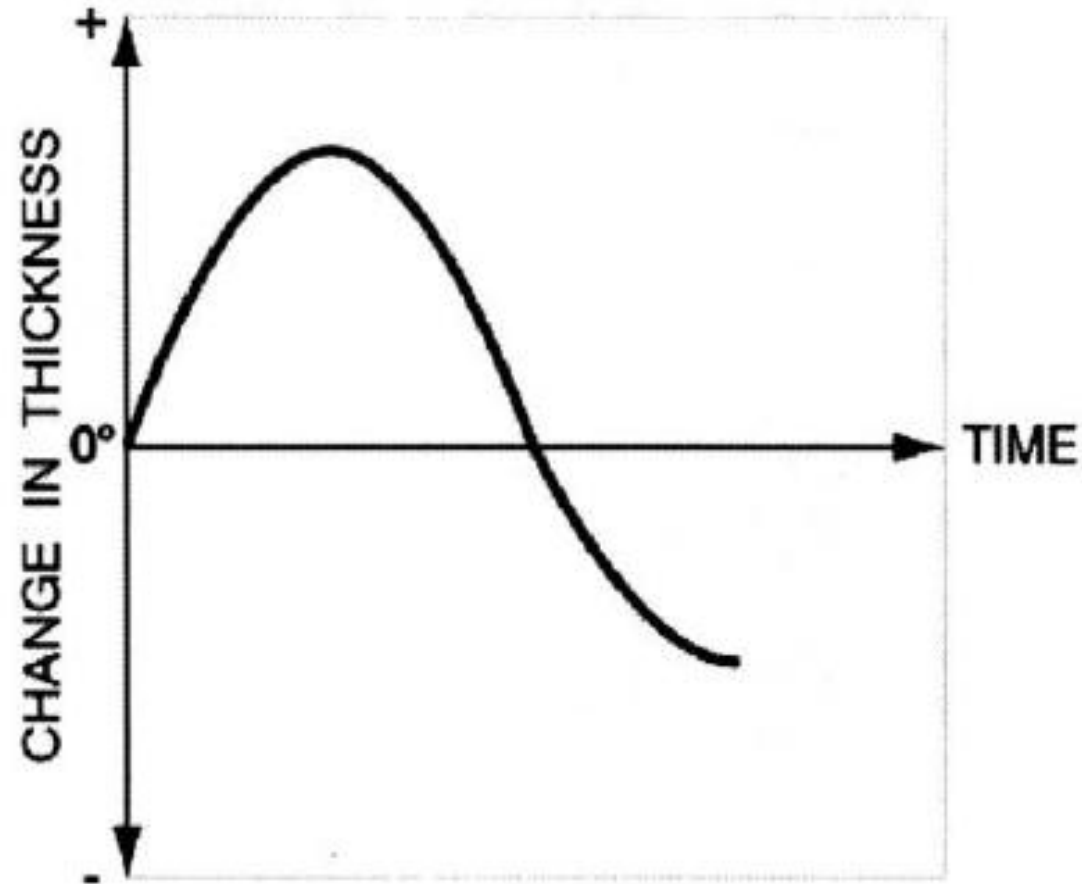


Figure 9.16. A change in film thickness during the anodic oxidation of aluminum

METALLERİN ELEKTRO KİMYASAL OKSİTLENMESİ

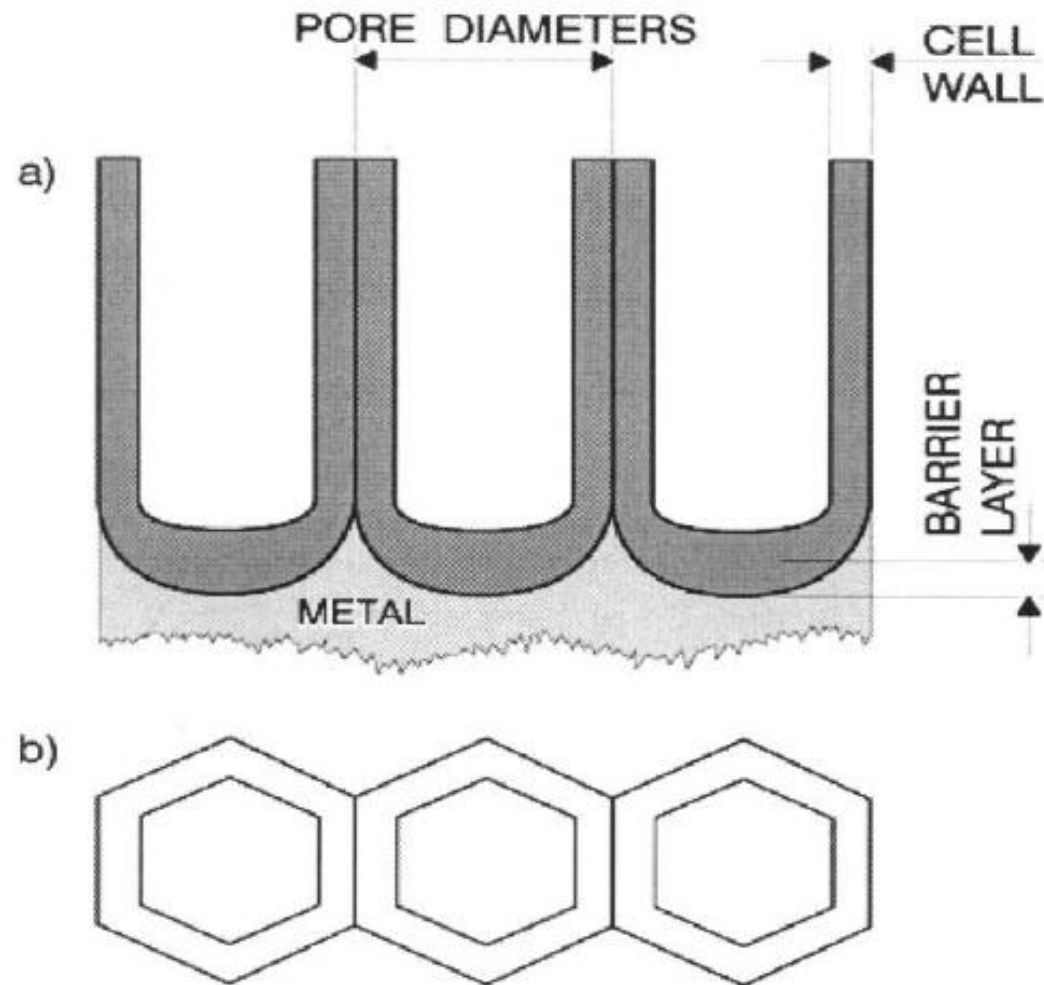


Figure 9.17.. Schematic illustration of the porous anodic film: (a) cross section, (b) top view