**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ÇİNKO-NİKEL ALAŞIM KAPLAMALARININ KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Mühendisi Efdal ÇETİNKAYA

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Yrd.Doç.Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

**İSTANBUL, 2006**

**İÇİNDEKİLER**

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... iv

KISALTMA LİSTESİ ..... v

ŞEKİL LİSTESİ ..... vi

ÇİZELGE LİSTESİ ..... vii

ÖNSÖZ ..... viii

ÖZET ..... viiix

ABSTRACT ..... x

1. GİRİŞ ..... 1

2. KAPLAMA ..... 2

2.1 Metal Kaplama ..... 2
2.1.1 Elektrolit ..... 4
2.1.2 Akım Yoğunluğu ..... 7
2.1.3 Katot ..... 8
2.1.4 Anot ..... 9
2.2 Ön Yüzey İşlemleri ..... 11
2.2.1 Sıcak Yağ Alma ..... 11
2.2.2 Asidik Temizlik ..... 12
2.2.3 Elektrolitik Yağ Alma ..... 12
2.2.4 Durulamalar ..... 12
2.3 Çinko Kaplama ..... 13
2.4 Alaşım Kaplama ..... 15
2.4.1 Alaşım Kaplamada Kompleks Yapıcıların Etkisi ..... 16
2.4.2 Kompleks Yapıcıların Avantajları ve Sınıfları ..... 17
2.4.3 Alaşım Kaplamanın Prensipleri ..... 18
2.4.4 Aksiyon Fazla Voltajı ..... 19
2.4.5 Konsantrasyon Fazla Voltajı ..... 19
2.4.6 Alaşım Kaplamada Limit Akım ..... 20
2.4.7 Alaşım Kaplama Prosesi ..... 20
2.4.7.1 Düzenli Birlikte Çökelme ..... 20
2.4.7.2 Düzensiz Birlikte Çökelme ..... 20
2.4.7.3 Eşit Birlikte Çökelme ..... 21
2.4.7.4 Anormal Birlikte Çökelme ..... 21
2.4.7.5 Etkileyerek Birlikte Çökelme ..... 21
2.4.7.6 Kaplamayı Etkileyen Değişkenler ..... 21
2.5 Çinko Alaşım Kaplamada İşlem Sırası ..... 23

2.5.1 Çinko Kaplamanın Kullanım Alanları ... 24
2.5.2 Pasivasyon ve Kaplama Performansı ... 24
2.5.3 KorozyonTestleri ... 25
2.5.4 Çinko Kaplamada Korozyon Mukavemet Değerleri. ... 25
2.6 Hull Cell Testi ile Kaplama Kalitesi Tayini Yöntemi ... 27

3. DENEYLER ... 28

3.1 Kimyasalların Seçimi ... 28
3.2 Deney Ön Hazırlığı ... 28
3.3 Hull Testi 1.Adım Nikelin Etkisi ... 31
3.4 Hull Testi 2.Adım Bazın Etkisi ... 31
3.5 Zn/Ni Oranlarının Optimizasyonu ... 35
3.6 Zn/Ni Kaplama Maliyeti ... 35
3.7 X-Ray Dal Cihazı Sonuçları ... 37
3.8 Çinko-Nikel Kaplama Banyo Analizleri ... 49
3.8.1 Analiz Yöntemi ... 49
3.8.1.1 Sodyum Hidroksit Analizi ... 49
3.8.1.2 Çinko Analizi ... 49
3.8.1.3 Nikel Analizi ... 49

4. SONUÇLAR ... 51

KAYNAKLAR ... 55

ÖZGEÇMİŞ ... 57

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| A | Akım yoğunluğu |
| $E^e$ | Tek bir metalin elektrot potansiyeli |
| $E^d$ | İndirgenme potansiyeli |
| $E^0$ | Denge elektrot potansiyeli |
| F | Faraday sabiti |
| h | Kaplama kalınlığı |
| $K_f$ | Formasyon sabiti |
| $K_{sp}$ | Çinkonun çözünürlük sabiti |
| m | Kaplama kütlesi |
| n | Valans değerliği |
| R | Gaz sabiti |
| S | Alan |
| (S) | Sarfiyat |
| T | Sıcaklık (°K) |
| V | Kaplama hacmi |
| $a^{n+}$ | Katyon aktivitesi |
| $\eta_d$ | Yayınma voltajı |
| $\eta_s$ | Şarj transfer fazla voltajı |
| $\eta_k$ | Kimyasal fazla voltajı |
| $\eta$ | Fazla voltaj |
| ε | Akım Verimi |
| ρ | Kaplama tabakası yoğunluğu |

**KISALTMA LİSTESİ**

DETA : Dietilen triamin

HC : Hull Cell

PPS : 1- ( 3- Sülfopropil)- piridin betain

PME : Propargil alkol etoksilat

TEA : Trietanol amin

TEPA : Tetraetilen pentamin

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Genel bir kaplama ünitesi.....14

Şekil 2.2 Hull Cell kabının genel görünüşü.....27

Şekil 3.1.1 80 ppm Golpanol PPS miktarında yapılan Hull Cell testi.....33

Şekil 3.2.1 40 ppm Golpanol PPS miktarında yapılan Hull Cell testi.....33

Şekil 3.3.1 20 ppm Golpanol PPS miktarında yapılan Hull Cell testi.....33

Şekil 3.4.1 600 ppm Golpanol PME miktarında yapılan Hull Cell testi.....34

Şekil 3.5.1 200 ppm Golpanol PME miktarında yapılan Hull Cell testi.....34

Şekil 3.6.1 400 ppm Golpanol PME miktarında yapılan Hull Cell testi.....34

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Çeşitli metallerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması.....10

Çizelge 2.2 Çeşitli metallerin kullanıldığı sektörler..... 11

Çizelge 2.3 Çinko kaplama (alaşımsız) pasivasyon değerleri.....26

Çizelge 2.4 Çinko-demir (alkali) veya çinko-kobalt kaplama (alkali ve asitli)

pasivasyon değerleri.....26

Çizelge 2.5 Çinko-nikel kaplama pasivasyon değerleri.....26

Çizelge 3.1 İlave edilen tetraetilen pentamin değerleri.....29

Çizelge 3.2 İlave edilen trietanol amin değerleri..... 30

Çizelge 3.3 İlave edilen dietilen triamin değerleri.....30

Çizelge 3.4 İlave edilen Golpanol PPS değerleri.....31

Çizelge 3.5 İlave edilen Golpanol PME değerleri..... 31

Çizelge 3.6 Zn/Ni Oranlarının Optimizasyon.....37

Çizelge 4.1 TEPA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri..... ...52

Çizelge 4.2 TEA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri.....52

Çizelge 4.3 DETA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri.....53

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Burcu Didem Çorbacıoğlu'na saygı ve minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Tesislerinin kapılarını bana açan ve benden bilgilerini esirgemeyen Irmak Dış Tic. San. ve Ltd. Şti. ortaklarından Fethi Dirim'e, bilgisini ve zamanını benimle paylaşarak tezimin hazırlanmasında yardımcı olan değerli arkadaşım Araş. Gör. Halit Eren Figen'e, ve Araş. Gör. Umut UYSAL'a, varlıklarıyla bana her zaman destek ve moral olan tüm arkadaşlarıma, eğitim hayatım boyunca emeği geçmiş tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım

Ayrıca, eksilmeyen sevgi, ilgi ve desteğiyle bana güç veren, attığım her adımda büyük payı olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Günümüzde otomotiv, uzay teknolojisi, metal kaplama ve deniz araçları gibi endüstrilerde antikorozyon ihtiyaçları gün geçtikçe artmaktadır. Artan talebi karşılamak amacıyla, alternatif kaplama kimyasallarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, korozyona karşı direnci yüksek ve parlak bir Zn-Ni alaşım kaplaması elde edilmesi için çalışılmıştır. Bu amaçla, kompleksan olarak tetraetilen pentamin, yüzey aktif olarak trietanol amin, ayrıca kaplamanın parlaklığı için ise Golpanol PPS ve Golpanol PME seçilmiş, mevcut kompozisyonların optimal miktarları hesaplanmıştır. Kaplamanın Zn-Ni oranını ve kalınlığını saptamak için elde edilen kompozisyon X-Ray Dal Cihazında analiz edilmiştir. %12-14 Ni içeriğine sahip Zn-Ni alaşımlarında kaplama performansının yüksek olduğu saptanmıştır.



**Anahtar Kelime:**Zn-Ni Alaşım, Elektrolitik Kaplama, Korozyon

**ABSTRACT**

Today, anticorrosion necessities are increasing day by day for the industries such as automotive, aerospace, metal coating and marine. In order to provide solutions for developing demand, new alternatives for coating chemicals are needed.

In this study it is tried to obtain a Zn-Ni alloy, that has a bright appearence and good anti-corrosion resistance. For this reason, tetraethylene pentamine as a complexan and triethanole amine as a surface active are preferred, additionally Golpanol PPS and Golpanol PME are selected for the brightness of the coating and then finally optimal proportion of the compositions are calculated. Obtained composition is analysed by X-Ray Dal Equipment to determine thickness and Zn–Ni ratio of coating. It is established that the Zn-Ni alloys which include Ni with a range of 12-14 %, have great coating performance.

**Keywords:** Zn-Ni Alloy, Electrolytic Coating, Corrosion

# 1. GİRİŞ

Demir esaslı metallerin korunmasında, çinko alaşımları, alaşımsız çinkoya kıyasla daha güçlü bir korozyon direnci sağlamaktadır. Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Sn gibi bir çok Zn alaşımları sanayide kullanılmaktadır. Bunlardan Zn-Ni alaşımlarının yüksek korozyon direncinden dolayı kullanımı yaygındır. Zn-Ni alaşımlarının en iyi korozyon direncini Ni içeriğinin % 12-14% oranı vermektedir ve korozyon direnci aynı kalınlıktaki Zn kaplamadan yaklaşık 10 kat daha fazladır.

Galvanizlenmiş çelik üzerine epoksi kaplamanın, korozyona karşı davranışı üzerine yapılan incelemelerde, ince ve boyasız epoksi kaplamaların; otomotiv, hava teknolojisi ve deniz araçları gibi endüstrilerde kritik antikorozyon ihtiyaçları için yeterli bulunmadığı saptanmıştır.

Magnezyum alaşımlarının, geleneksel korozyona karşı koruyucu kaplamalarına kıyasla, Zn-Ni kaplamaları, yukarıda belirtildiği gibi iyi korozyon direnci verirler. Zn-Ni kaplamaların korozyon direnci, pasivasyon işlemiyle daha fazla geliştirilmiştir. Eğer araştırma teknolojileri magnezyum alaşımları üzerine Zn-Ni kaplamaları yaratacak kadar gelişirse, bunun gibi alaşımların korozyon dirençleri mükemmel seviyeye gelecektir (Jiang ve arkadaşları, 2005).

## 2. KAPLAMA

Temiz bir yüzey üzerine yapılan her tür işleme yüzey işlem denir. Yapıştırmadan, boyamaya, ısıl işlemden, kaplamaya kadar son derece geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu tür işlemler ara işlem olabildiği gibi son işlem (finishing) olarak da uygulanabilir. Bazen hem ara işlem hem de son işlem olarak birkaç aşamada da uygulanabilir. Metal kaplama önemli ve çok yaygın bir yüzey işlemdir ve genellikle son işlem olarak (finishing) uygulanır [1].

Metal kaplama üç amaç için uygulanır :

1. Korozyon ya da dış etkenlerden korumak

2. Dekoratif görünüm

3. Mühendislik (fonksiyonel)

Metal kaplama bu üç amaçtan birine ya da daha fazlasına hizmet etmek amacıyla uygulanır. Özellikle otomotiv sanayi korozyondan korumak bazen de dekoratif görünüm kazandırmak amacıyla elektrolitik çinko kaplamayı yoğun biçimde kullanmaktadır. Hatta bu amaçla korozyon mukavemeti yüksek çinko alaşımları ile bazı ilave koruma uygulamaları geliştirilmiştir. Bu çalışmada korozyondan koruma amaçlı uygulanan çinko-nikel alaşım kaplaması incelenecektir.

### 2.1 Metal Kaplama

Bir İtalyan asilzadesi olan Giovanni GALVANI 18 y.y' da elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer etmiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve bir çok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda bir çok bilim adamı çalışmış ancak temel teorisini Faraday bulmuştur. Faraday uygulanan akım değeri ile transfer edilen iyonlar arasındaki bağıntıları formüle etmiştir. Kendi adıyla anılan bu kanunlar ile artık tüm kaplama işlemleri günümüzde teorik olarak hesaplanabilmektedir.

Ancak metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20 yy'da olmuştur. Fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde ve özellikle de son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmıştır ve hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır.

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde

kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni, elektrolitik kaplamadır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir (Saraç, 1995).

Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içinde metal iyonlarını elektrik akımı ile katot üzerine çöktürmektir. Çöktürülen metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan indirgenerek elektrolite geçebilir (çözünen anotlu), ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilirler (çözünmez anot). Bir metal kaplama banyosunun (elektrolit) solventi sudur. Elektrolit içinde kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar bulunur. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks yapabilirler. Ayrıca değişik amaçlara hizmet eden bazı organik kimyasallar bulunur. Bu organik katkılar, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler, yüzeyde akım yoğunluğu dağılımını düzenler, metalin örtücülüğünü arttırır, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önler. Bu organikler daha birçok özel amaca hizmet ederler. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur, bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır. Elektriksel araçlar ise ana güç kaynağından gerekli düşük gerilim (doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edici araçlardır. Bazı hallerde motor jeneratörler de kullanılmaktadır. Bu arada kaplama hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim duyulabilir (Koehler, 1944).

Elektrolitik şekillendirme, metal birikiminin kullanıldığı bir başka yöntemdir. Bu yöntemle biriken tabakanın kalınlığı, normal kaplamada uygulanandan çok daha fazladır ve yüzeyde biriken metal birikim tamamlandıktan sonra yüzeyden ayrılabilir. Metalin kalınlığı kendi başına yetecek ve dayanıklı olacak şekilde biriktiği yüzeyin geometrik şeklini alacak ölçüde olmalıdır.

Elektrolitik parlatma ise, parlatılacak yüzeyden metalin çözündürülmesi ile sağlanır. Eğer koşullar tam olarak sağlanırsa, çözünme hızı tüm yüzey boyunca uniform değildir ve bu nedenle işlem ilerledikçe düzensiz kısımlar giderilmiş olur. Yakın zamanlarda elektrokimyasal yolla metal işleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde elektrolitik parlatmadaki gibi metalin çözündürülmesi ilkesine dayanır, ancak çözündürülen metal miktarı elektrolitik parlatmadan çok daha fazladır ve işlem metalin belirli bir tarafından diğerine göre

daha fazla metal çözündürmek yoluyla, yüzeyde düzensizliğin arttırılmasına göre düzenlenmiştir. Bu yolla bazı istenen tip yüzey geometrisi elde edilebilmektedir (Palin, 1969).

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı büyük önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenin kontrolü, istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar (Saraç, 1995).

### 2.1.1 Elektrolit

Elektrolit, normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltidir. Bazı metaller yüksek değerde negatif yük bırakma potansiyeline sahip olduklarından sulu çözeltileri kullanılarak kaplanamazlar, bu tür metallerin sulu çözeltileri kullanılarak birikimleri için yapılacak denemede katotda hidrojen çıkışı olacaktır.

Bir hücreye bir gerilim uygulandığında, hücrede geçerli koşullar altında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotda reaksiyon olur. Yük bırakma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vs. gibi etkenlerle değişir. Bu değişimin büyüklüğü farklı türler için farklı değerdedir. Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur. İki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı da söz konusu olur. Bu durumla, uygulamada birçok sistem için karşılaşılır, ve bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Hidrojen çıkışı birikimde delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz halindeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorbsiyonu kırılganlığa neden olur. Öte yandan hidrojen kabarcıkları, çözeltide etkili bir karışmayı sağlar (Lowenheim, 1974).

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu, o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Uygulamada ekonomik yönden başlıca istenen şey birikim hızıdır. Bu ise yüksek akım yoğunluğu demektir. Katotda derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak

için çözeltideki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Aynı zamanda çözeltiye iyi bir iletkenlik sağlamak ve dirençsel kayıpları azaltmak için, çözeltideki toplam iyonik derişimin de yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzları kullanımını sınırlandırır. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise, metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmamasıdır. Nitrat, klorür ve sülfat genellikle kullanılan anyonlardır ve aynı zamanda bunların tuzlarının karışımı da kullanılır. Bazı sistemlerde ise fluoroboratlar ve bazı organik asitlerin tuzları kullanılmaktadır. Bazı durumlarda metal bir kompleks iyon halinde bulunuyorsa, daha iyi bir kaplamanın elde edildiği saptanmıştır. Bir kompleks iyon; bir basit metal iyonu ile bazı asit anyonların birleşmesi sonucu verdikleri yeni bir negatif yüklü iyondur. Örneğin gümüş iyonları ve siyanür iyonları birleşerek gümüş siyanür iyonunu oluştururlar. Sözü edilen bu kompleks tuzlar, kaplamada genellikle kullanılan kompleks tuz türleridir (Mantel, 1960).

Metal tuzunun ve elektrolitin diğer bileşenlerinin bulunduğu kaplama, en uygun birikim veren kaplamadır. pH değeri bazı kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözelti asidik olmalıdır, aksi takdirde alkali çözeltide kaplama metali hidroksit halinde çöker.

Öte yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır, bunun nedeni kompleks iyonların çoğu asidik çözeltide kararsız halde bulunur. Hidrojen ya da hidroksil iyonlarının çözeltide bulunması iletkenliği arttırır ve bu amaçla bazen asidin aşırısı çözeltiye eklenir. Hidrojen iyonu derişimindeki artış yük bırakma potansiyelinin değişmesine, bu ise katotta hidrojen çıkışına neden olur. pH aynı zamanda kompleks iyonunu yapısını ve basit iyonun hidrasyon derecesini etkileyerek birikimin özelliğini etkilemiş olur. Eğer katotda hidrojen ya da anotta oksijen yükünü bırakmışsa sistem pH'daki değişimleri karşılayacak şekilde düzenlenmelidir. Bazı kaplama banyolarında en uygun pH değerini korumak amacıyla tampon çözeltiler kullanılır.

Birikimin özelliklerini iyileştirmek amacıyla elektrolite katkı maddeleri de eklenir. Bunlar etkileri deneysel gözlemler sonucu saptanan, genellikle organik maddeler, bazen de kolloidal maddelerdir. Bu maddeler birikimin içinde çok azalarak kalır (%0.01). Ancak bu miktar bile birikimin özelliğinde büyük değişimlere yetecek kadardır (Brenner, 1963).

Katkı maddelerinin kullanımındaki ilk uygulamalarda büyük boyuttaki düzensizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır..Yakın geçmişte, çok daha küçük boyuttaki düzensizlikleri giderici katkı maddeleri bulunmuştur (Saraç, 1995).

Büyük boyutlu (makroskopik) düzensizliklerin giderilmesi, düzgün fakat donuk bir yüzey verir. Küçük boyutlu (mikroskopik) düzensizliklerin giderilmesi, daha sonra parlatmaya gereksinim göstermeyen parlak yüzey elde edilmesini sağlar. Herhangi bir proseste kullanılan katkı maddelerin özelliği ve miktarı deneysel olarak saptanmıştır, öte yandan mekanizma çalışmaları bu tür maddelerin birikim prosesinde de etkili olduğunu göstermiştir. Katkı maddeleri birikim yüzeyi tarafından absorplanır, daha ince birikimin oluşmasını ve kristalin büyümesini önler. Katkı maddeleri birikimin görünümünde olduğu kadar mekanik özellikler üzerinde de etkilidir. Parlak birikimler, diğerlerine oranla daha ince tanecikli birikimlerdir.

Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyeline bağlı olarak ya katotda birikebilirler ya da çözeltide kalırlar. Katotda birikmeseler bile, birikimin kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki eder ve kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur. Bu durum özellikle elektrolitin karıştırılması ve çözünmeyen maddelerin dipte çökmesine olanak verilmediği durumlar için söz konusu olur.

Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilmesi gerekir. Organik safsızlıklar katkı maddelerin davrandığı biçimde, aynı mekanizma ile birikimin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla filtrasyonun yanısıra elektrolitin hazırlanması sırasında saflığının sağlanması yeterli olabilir, fakat elektrolitin sürekli sirküle edilmesi ve saflaştırılması gereken durumlarda sözkonusudur (Lutter, 1960).

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini arttırır, bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Sıcaklık birikimin özelliğini etkiler ve sıcaklıktaki artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşması ve duman problemlerini arttırır. Kaplama banyolarındaki yüksek asit derişimi veya siyanürün vs. ortamda bulunması nedeniyle oluşan duman tehlikeli durumlar yaratır ve bazen kesin önlemlerin alınmasını gerektirir (Palin, 1969).

Diğer değişkenler de gözönüne alınarak, en uygun sıcaklık; kaplama hızı ve birikim kalitesi, arasında en iyi ortak noktayı sağlayan ve genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından hemen hemen kaynama noktasına kadar

değişebilen bir aralığı kapsar.

Termal konveksiyon akımları kaplama banyolarında bir miktar karıştırma sağlar. Karıştırmanın herhangi bir türü metal iyonlarının katoda ulaşma hızını arttırır ve derişim polarizasyonunu azaltır.

Hidrojen katotda metalin birikmesi yanısıra açığa çıkıyorsa, yüzeyi terkeden kabarcıklar çok etkili bir karışma sağlar. Diğer bazı sistemlerde bu etki tankın dibinden hava kabarcıkları göndererek sağlanabilir. Endüstriyel proseslerin çoğunda kaplanan metalin hareketi ve elektrolitin filtreler boyunca dolaşımı bir karıştırma görevi görür.

Eğer elektrolit filtre edilmemişse, katı taneciklerin çözeltide süspansiyon halde kalması problemler doğurur. Mekanik karıştırma pek yaygın değildir, fakat bazı durumlarda katodun kendisi çevresinde döndürülerek karışma sağlanabilir.

### 2.1.2 Akım Yoğunluğu

Hücre koşullarında katot tepkimesi en düşük negatif değere sahip yük bırakma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük potansiyele sahip tepkimedir. Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanan gerilimin bu iki değerin farkından büyük olması gerekir.

Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden, akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir, fakat gerilimdeki artış akımda da bir artışa neden olur.

Kaplanan yüzeyin gözönüne alması nedeniyle katotdaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belirli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olur ya da belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama prosesini sağlar. Elektrolitik kaplamada limit akım yoğunluğu terimi, yeterli birikimin elde edilmediği değerin üzerindeki değeri ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim, koyu ve pudramsı ya da süngerimsi görüntüde olabilir.

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gereklidir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1-10 $A/dm^2$ aralığındadır. Birikim kalınlığının yüzeyin her bölgesinde aynı olması için, akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması

gerekir. Bu ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki uzaklık aynı ise olasıdır. Uygulamada ise durum bundan farklıdır ki; anot ve katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklı, bu yüzden de bu noktalardaki akım yoğunluğu farklıdır. Bu tür durumlarda birikimin yoğunluğu her noktada aynı değildir (Koehler, 1944).

### 2.1.3 Katot

Kaplama banyosunda kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması daima gereklidir ve bu işlem için gerekli araç ve gereçler kaplama tesisini tamamlayan parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce sadece yağ ve pislikten değil aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakalardan da arındırılması gerekmektedir. Temizlemedeki ilk adım yağ ve pisliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir, fakat genellikle kullanılanlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum metasilikat ve sodyum siyanürdür. Genellikle çözelti deterjan ya da sabun içerir ve ısıtılır. Büyük parçalar el ile, çok sayıda küçük parça ise bir varilde temizleyici çözelti ile temizlenir. Normal olarak temizleme, parçanın temizleme çözeltisine daldırılması ya da püskürtme ile yıkama şeklinde tarif edilir.

Temizleme işlemlerinde elektroliz sık sık başvurulan bir yoldur. Bir elektrolitik hücrede parça katot yada anot haline getirilir, hidrojen ya da oksijen çıkışı ile temizleme işlemi olur. Çözeltiyi içinde bulunduran kap genellikle diğer elektrottur, ve en fazla gaz çıkışını sağlamak amacıyla yüksek akım yoğunluğu uygulanır.

Katodik ve anodik temizlemenin her ikisinin de bazı yararlı ve sakıncalı tarafları vardır.Bazı birikimlerde polarite belirli süre aralıklarıyla değiştirilir. Alkali işlemden sonra parça yıkanır ve asit içerisine daldırılır.

Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzeyin oluşmasını sağlar.

Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir. Bu işlemden sonra elektrolitik kaplama, kalınlığın arttırılması için uygulanır.

### 2.1.4 Anot

Genel olarak uygulamada kaplanacak metalin çözünebilen türü de anot olarak kullanılabilir. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması, anottaki akım veriminin katotdaki ile aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse, belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir. Anodun pasifleşmesi önlenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olur. Klorür çözeltisinde bulunan bakır anot, yüksek akım yoğunluklarında ince bir oksit tabakası tarafından pasif hale gelir.

Alkali banyoda demir, ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Nikel de ince bir oksit tabakası ile kaplanmaya yatkındır. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse elektrot potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçimi ile mümkündür. Kullanılacak anodun cinsi çok önemli bir etkendir. Diğer elementlerden eser miktarda bulunması genellikle pasifleşme şansını azaltır (Örneğin nikel anoda % 0.1 oranında sülfür katılması gibi) (Saraç, 1995).

Diğer önemli bir etken anot polarizasyonunun büyüklüğüdür, bu ise toplam gerilimi etkiler. Anodik polarizasyon bazen anotda kontrol edilebilecek miktarlarda diğer maddelerin bulunması ve bunların fiziksel halleri ile azaltılabilir.

Aynı zamanda anodun çözünme biçimi de bu yolla kontrol edilebilir. Eğer çözünme düzensiz biçimde ise, anot yüzeyinde kırılmalara ve metal taneciklerinin ayrılmasına neden olur. Kaplama üzerindeki etkisi bir yana bırakılsa bile, bu tanecikler boşa gidecektir. Bu tanecikler anodun çözünmesi sırasında, serbest hale geçen diğer çözünmeyen maddelerle birlikte filtrasyon prosesinde ayrılırlar. Filtrasyon yerine kullanılabilecek diğer bir yöntem ise, gözenekli torba ya da uygun bir diyafram kullanılarak anodun, birimin diğer bölgelerinden ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla sentetik iplikten dokunmuş dokuma bezi kullanılır ve bu ise elektrolitten daha az etkilenir.

Birkaç kaplama işlemi için çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir, ancak metal iyonu derişiminin başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türden anot kullanılması halinde anot

tepkimesi oksijen gazının açığa çıkmasıdır ve bunun sonucu olarak çözeltinin asitliğinde önemli bir artış söz konusudur. pH'ın önemli olduğu birikimlerde bu durumu düzeltici önlemlere gerek vardır (Lowenheim, 1974).

Kaplama, koruma, süsleme ya da her iki nedenin var olduğu durumlarda kullanılan bir prosestir. Kullanım alanlarına göre hemen hemen tüm metaller kapsamaktadır.

Çizelge 2.1 Çeşitli metallerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması

| METAL ADI | | KULLANIM AMACI |
|---|---|---|
| Çinko | | Koruma, dekoratif |
| Nikel | | Koruma, dekoratif, mühendislik |
| Bakır | | Dekoratif, mühendislik |
| Krom | | Dekoratif, mühendislik |
| Kalay | | Koruma, dekoratif |
| Gümüş | | Dekoratif, mühendislik |
| Rodyum | | Dekoratif, mühendislik |
| Palladyum | | Dekoratif, mühendislik |
| Rutenyum | | Dekoratif |
| Platin | | Mühendislik |

Çizelge 2.2 Çeşitli metallerin kullanıldığı sektörler

| METAL ADI | Makine | İnşaat | Oto | Silah | havacılık | Promosyon | Elektronik |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Çinko | + | + | + | | + | | + |
| Nikel | + | | | + | + | + | + |
| Bakır | + | | | | + | + | + |
| Krom | + | | + | + | + | + | |
| Kalay | | | | | | + | + |
| Altın | | | | + | | + | + |
| Gümüş | | | | | | + | + |
| Rodyum | | | | | | + | + |
| Palladyum | | | | | | + | + |
| Rutenyum | | | | | | + | |
| Platin | | | | | | + | |

## 2.2 Ön (yüzey) işlemleri

### 2.2.1 Sıcak yağ alma

Kaplanacak parça yağ, kir ve oksitlerden tamamen arındırılmış olmalıdır. Bu nedenle parça kaplanmadan önce temizlenmelidir.

Bu amaçla önce alkali ortamda sıcak yağ alma işlemi uygulanır. Parçalar kaplamaya gelmeden önce bir çok fiziksel işlemden geçerler. Örneğin kesme, preslerde şekillendirme gibi işlemler yapılır. Bu tür işlemlerin parçaya hasar vermeden ve hatasız yapılabilmesi için parçalar yağlanır. Ayrıca parçalar fiziksel işleme tabi tutulmadan önce metal parçalar üreticiler tarafınca paslanmaya karşı yağlanırlar, bu türden yağlar sıcak yağ alma banyolarında temizlenirler.

### 2.2.2 Asidik temizlik (Asidik piklaj)

Parçalar her ne kadar yağlansa da, ortam koşullarının çok farklı olması nedeniyle çoğu zaman paslanırlar. Kaplamanın iyi yapışmasını sağlamak amacıyla bu pasın giderilmesi gerekir. Bu amaçla 20 − 50 % asit içeren banyolar kullanılır. Bu banyolara piklaj (pickling) banyosu adı verilir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi piklaj banyosunun en yoğun metal kirliliği demirdir. Demir kirliliği, parça üzerindeki temizlenen pas ve aşınan demirin bir sonucudur. Banyodaki demir kirliliğini azaltmanın tek yolu, demir parçanın aşınmasını engellemektir. Bu amaçla banyoda asitle birlikte uygun bir inhibitör kullanılmalıdır. İnhibitör demir parçanın asitle aşınmasını engelleyerek hem banyonun kirlenmesini geciktirir, hem de asit sarfiyatının azalmasını sağlar.

İnhibitör demir parça üzerinde geçici bir tabaka oluşturarak asidin demirle temasını keser, böylece asit sadece parça üzerindeki pası söker. Burada önemli olan inhibitörün parça yüzeyine yapışarak asidin metalle temasını kesmektir, ancak pas üzerine yapışmamalıdır, aksi taktirde temizlik gerçekleşmeyecektir.

### 2.2.3 Elektrolitik yağ alma

Gözle bakıldığında tam düz gibi görülen parçalar aslında düz değildir. Mikroskop altında incelendiğinde düz sanılan parçaların yüzeyinde mikro çukurcukların olduğu gözükür. Sıcak yağ alma banyolarının kompozisyonunda kullanılan kimyasallar genellikle büyük moleküler yapılı olmaları ve yağ tuttuktan sonra daha da şişmeleri sonucu, bu banyolarda mikro çukurcuklar tam temizlenemeyebilirler. Bu amaçla parçalar elektrolitik yağ alma işlemine alınır. Bu banyolar alkali karakterdedir. Bu banyoda işi yapan aslında sudur. Burada su elektroliz olarak katot üzerinde hidrojen gazı çıkar. Hidrojen gazı tüm en küçük molekül olup bu mikro çukurcuklar içinde de oluşur. Oluşan hidrojen gazı yukarı doğru çıkarken yüzeyi yalar ve varsa yağı da sürükler. Ortamdaki az miktarda kimyasal da bu yağı çözer ve emülsifiye eder.

### 2.2.4 Durulamalar

Banyolar arasında durulamanın iyi yapılması gerekir. Aksi takdirde taşınma ile banyolar kirlenecektir. En etkin durulama akar suyla yapılır. Bu durumda yıkama suyu hep taze olur ve

kullanılan su atılmış olur. Böylece bir sonraki banyoya kimyasal yerine sadece su taşınmış olur.

### 2.3 Çinko kaplama

Demir esaslı parçaların çinko kaplanarak kullanılması, diğer kaplamalara göre (nikel, bakır, kalay, krom, vb) giderek önem kazanmaktadır. 1970'lerden önce elektrolitik kaplama yapılan ürünlerin % 20'si çinko iken, bu oran bugün için %50'yi aşmıştır. Çinko kaplamanın giderek yaygınlaşmasının başlıca nedenleri şöyle sıralanabilir :

1. Çinko metalinin fiyatı, diğerlerine göre (nikel, bakır, kalay vb) her zaman daha ucuzdur.

2. Yeni geliştirilen parlatıcılar ile dekoratif amaçlı çinko kaplamaların parlaklıkları arttırılarak nikel kaplamaya yaklaşmıştır.

3. Oluşturulan çinko tabakası, demir esaslı ana malzemeyi katodik koruma mekanizması ile korumaktadır. Böylece çinko kaplanmış ürünler, nemli ortamlarda çok daha iyi bir korozyon dayanımı sağlayabilmektedirler. Üstelik çinkonun bu elektrokimyasal avantajı, kaplama üzerine yapılan pasivasyon (kromat) tabakası ile arttırılmaktadır. Hatta pasivasyon üzerine pasivasyon koruma uygulanarak korozyon mukavemeti daha fazla arttırılabilir.

4. Ayrıca çinko-demir ve çinko-kobalt alaşım banyoları ile son yıllarda kullanılmaya başlayan çinko/nikel kaplamalar sayesinde yukarıda sözü edilen avantajların da üzerinde korozyon dayanımlarını sağlamak mümkün olabilmektedir.

Shibli ve Manu (2004), bir çalışmalarında, Zn kaplamanın alt tabakasına Ni dağıtmışlardır. Alt tabakasına Ni yayılmış Zn kaplamanın, fiziksel özellğinde ve kaplama performansında önemli ölçüde gelişim görülmüştür. Nikel'in alt tabakada bulunması, sonuçta daha iyi mukavemet, az gözenenklilik ve iyi tutuculuk özelliği sağlamıştır. Nikel'in bulunması kaplama kalınlığını azaltmış ve korozyona karşı direnci arttırmıştır.



Şekil 2.1 Genel bir kaplama ünitesi

Çinko kaplamalar, iyi yapışabilme ve şekil verilebilme, ana malzemenin yapısal ve mekanik özelliklerinin kaplama sırasında neredeyse hiç bozulmaması gibi fiziksel özellikler sahiptirler.

Çinko kaplama tesisleri diğer kaplama tesislerine göre daha basittirler. Böylece çinko kaplama; gerek ilk yatırım, gerekse işletme giderleri açısından diğerlerinden avantajlı hale gelmektedir.

Beklentilere yada teknolojik gereklere göre dört çeşit çinko kaplama yöntemi vardır :

1. Elektrolitik kaplama
2. Sıcak daldırma
3. Mekanik kaplama
4. Akımsız kaplama

Üç tip elektrolitik çinko kaplama vardır :

- Siyanürlü alkali
- Siyanürsüz alkali
- Asitli

Ayrıca alkali ya da asidik çinko-kobalt, çinko-demir, çinko-kalay, çinko-nikel gibi alaşım kaplamaları da vardır.

## 2.4 Alaşım Kaplama

Elektrot potansiyelleri birbirinden farklı iki veya daha fazla metal iyonunun, elektrot potansiyellerinden daha negatif bir potansiyelde birlikte indirgenmelerine alaşım kaplama denir. Ancak metallerin standart elektrot potansiyelleri onların birlikte katodik indirgenmeleri hakkında bilgi vermez. Elektrot potansiyelleri yanlızca metal ve iyonlarının denge durumunu ve termodinamik açıdan hangi metal iyonunun öncelikle indirgenebileceği hakkında bilgi verir. Kaplama sırasında ise kaplama potansiyeli polarizasyondan dolayı denge potansiyelinden daha negatiftir. Metal çözeltilerindeki kompleks iyonların denge potansiyelleri de yine daha negatiftir. Çünkü bu metal iyonları kompleks yapısından daha

kararlıdırlar ve bu kararlılığı bozmak için gerekli enerji daha fazladır. Bazı metallerin elektrot potansiyelleri hidrojene göre daha negatif olduğundan sulu çözeltilerden iyonlarının indirgeme ile kazanılmaları yine termodinamik açıdan mümkün değildir. Fakat bu metallerin yüzeyinden hidrojenin açığa çıkması için gerekli enerji yüksek ise hidrojenden önce metal iyonu indirgenmesi mümkün olmaktadır (Örneğin çinkonun indirgenmesi gibi). Bu olaya hidrojen voltajı denir (Akgün, 1984).

### 2.4.1 Alaşım Kaplamada Kompleks Yapıcıların Etkisi

Alaşım kaplamalarda iyi bir kompleks oluşturabilmek için, indirgenme potansiyelleri farklı olan metalleri ortak bir potansiyele getirmek gerekmektedir. Bunun için de banyodaki asitli metal konsantrasyonu azaltılmalıdır.

Alaşım kaplama banyolarında kullanılan kompleks yapıcılar genel olarak iki gruba ayrılabilir. Bunlar organik ve inorganik kompleks yapıcılardır. Kompleks yapıcıların hemen hepsi yanlız alkali veya nötral çözeltilerde kullanılır. Bunların asit çözeltilerde kullanılması ise yaygın değildir.

Alaşım kaplama banyoları için diğer bir grup olan alkali inorganik kompleksler amonyumla geliştirilmiştir. Amonyumun tek başına kullanımı çok yaygın değildir. Genellikle banyolar amonyumun yanısıra organik hidroksi asit tuzları içerirler. Bu nedenle banyoda amonyumun ve organik hidroksi asit tuzlarının önemli rol oynadığını belirlemek güçtür (Brenner, 1963).

Organik kompleks yapıcı olarak, organik hidroksi asit tuzları önemlidir. Bunlar metalleri alkali çözeltilerde koruma özelliğine sahiptirler. Sitrat ve tartaratlar çok kullanılırlar. Fakat aynı etkiye sahip hidroksi asetat, glukonat vb. kullanımları azdır. Aminler arasında kompleks yapıcı olarak kullanılanlar pentaminler, etilen triamin ve etanolaminleridir. Aminoasitlerin diğer önemli kompleks yapıcılarına örnek olarak glisin verilebilir. Glisin çok çabuk metalik kompleksleri oluşturur. Son yıllarda diamin tetra asetik-asit-EDTA da arıtmada sorun yarattığı için kullanımı yasaklanmaya başlanmıştır.

Farklı kompleks yapıcılar kullanıldığında metallerin birlikte indirgenmesi için gerekli şartlar araştırılmalıdır. Çünkü oluşan kompleks iyonlar birbirlerini etkileyerek çok farklı kaplamalar elde edilmesine neden olmaktadır.

Alaşım kaplamada kompleks yapıcılar metallerin potansiyellerini birbirine yaklaştırarak

birlikte indirgenmelerini sağladığı için kullanılırlar. Oluşan kompleks iyonlar daha negatif potansiyellerde birlikte indirgenmeyi sağlarlar. Bazı asil ve aktif metallerin, bazı kompleks çözeltilerden indirgenmesi mümkün değildir veya ancak çok düşük akım verimi ile indirgenebilirler. Bu nedenle uygun kompleks yapıcılar seçmek gerekmektedir (Lowenheim, 1963).

### 2.4.2 Kompleks Yapıcıların Avantajları ve Sınıfları

Kompleksin adsorpsiyonu veya ayrışma ürünleri, kompleks yapıcılarla iyi kaplama elde edilmesinin temel nedenleridir. Kompleks yapıcıların adsorpsiyonu yanlızca yapıyı kuvvetlendirmez aksine zayıflatabilir. Bazı organik bileşikler çok iyi kompleks yapıcılardır. Bunlar kaplama tarafından çok kuvvetli adsorbe edildiklerinden gevrek ve çatlak bir kaplama elde edilir. Genel olarak metal kaplamalar, banyoda organik bileşiklerin bulunmasına karşı çok hassastır. Özellikle büyük moleküler bileşiklerin bulunmasından kaçınılmalıdır (Raub, 1967).

İki metalin potansiyellerini yaklaştırmak için kullanılan kompleks yapıcıların etkisi sınırlıdır. Çok aktif metallerle, çok asal metalleri ortak bir indirgeme potansiyeline getirmede kompleks yapıcıların etkisi azdır. Aktif metallerin çözeltilerdeki iyonları çok negatif potansiyele kayar, bu potansiyellerde hidrojenin indirgenmesi çok hızlı olmaktadır.

Dolayısıyla metalin katodik akım verimi çok düşüktür. Daha asal metali aktif metal ile birlikte ortak bir indirgeme potansiyeline getirmek için kompleks yapıcılar kullanılır. Fakat aktif metal kompleks iyon oluşturmak için reaksiyona girebilir. Dolayısıyla aktif metalin, oluşturduğu kompleksinden indirgeme mümkün değildir.

Yanlızca aktif metaller, komplekslerinden indirgemede güçlük yaratmazlar. Birçok asit metalde bazı komplekslerden indirgenemezler. Örneğin platin siyanürlü çözeltilerden indirgenemez. Ancak bazı ilginç durumlar vardır. Örneğin demir, demir siyanür banyolarından indirgenemez. Fakat çözelti nikel siyanür içerdiğinde demir, nikel ile birlikte indirgenmektedir (Akgün, 1984).

Metallerin indirgemesi ancak sisteme fazla voltaj uygulanması ile mümkün olur. Bu nedenle birlikte indirgenme potansiyelini belirlemede termodinamik denge potansiyelinin yanısıra, net bir reaksiyonun meydana geldiği potansiyel daha önemlidir. Fakat metallerin dinamik

potansiyelleri olarak isimlendirebileceğimiz bu potansiyelleri ortak potansiyele getirmede onların denge potansiyelleri göz önüne alınır.

Metallerin dinamik indirgenme potansiyelleri, denge potansiyellerine göre daha negatiftir. Bu polarizasyon olarak bilinir. Birlikte indirgeme için metallerin dinamik potansiyelleri birbirine yaklaştırılır. Dinamik potansiyel ile akım yoğunluğu arsındaki ilişki "potansiyel akım yoğunluğu" eğrileri ile gösterilir. İki metalin dinamik potansiyellerini birbirine yaklaştırmak için;

a) Akım yoğunluğu arttırılır.

b) Metallerin kompleks iyonlarını içeren çözeltiler kullanılır.

c) Banyoda diğer ilaveler kullanılır. Bunlar kaplama kalitesini arttırır.

### 2.4.3 Alaşım Kaplamanın Prensipleri

Tek metal indirgeme için geçerli olan prensipler alaşım indirgeme için de geçerlidir. Her ikisinde de kaplamayı benzer değişkenler kontrol eder. Alaşım kaplama banyosundaki tek bir metalin elektrot potansiyeli :

$$E^e: E^0 - (RT/nF)\ln a^+ \qquad (1)$$

Bu denklem statik yeri net bir elektrot reaksiyonunun meydana gelmediği koşullarda denge durumunu gösterir. İndirgenme dinamik koşullarda meydana gelir. Dolayısıyla bu denklem indirgenme potansiyelini ifade etmez. İndirgenme potansiyeli aşağıdaki denklem ile verilmiştir:

$$E^d: E^0 - (RT/nF)\ln a^+ + \eta \qquad (2)$$

Burada ilave edilen η terimi :

$\eta: E^d - E^e$ fazla voltajı belirtir.

Her iki denklemde $a^{n+}$ katyon aktivitesi, $E^0$ denge elektrot potansiyeli, R gaz sabiti, F Faraday sabiti, T sıcaklık (°K), n valans değerliğidir. Burada reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli olan fazla voltajı açıklamak gerekmektedir. Fazla voltaj indirgeme sırasında çok değişik kademelerin ihtiyacı olan fazla voltajların toplamıdır.

Fazla voltaj: $\eta : \eta_{d(\text{yayınma voltajı})} + \eta_{s(\text{şarj transfer fazla voltajı})} + \eta_{k(\text{kimyasal fazla voltajı})}$

### 2.4.4 Aktivasyon Fazla Voltajı

Devreden akım geçtiği anda katot yüzeyinde elektron alışverişini sağlamak için gerekli voltajdır. Birçok elektrotta çok düşük akım yoğunluklarında büyük polarizasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni aktivasyon fazla voltajıdır. Belirli bir aktivasyon fazla voltajı uygulandığında metal indirgeme meydana gelmektedir.

### 2.4.5 Konsantrasyon Fazla Voltajı

Elektroliz sırasında anot ve katotdaki konsantrasyon farkından meydana gelir. Konsantrasyon fazla voltajı, reaksiyon fazla voltajı ve yayınma fazla voltajı diye iki gruba ayrılabilir.

Reaksiyon fazla voltajı, elektron alışverişinden önce veya sonra olan elektrot reaksiyonlarının gerektirdiği fazla enerjidir. Bu reaksiyonlar esas olarak hidrat, dehidrat komplekslerin oluşumu ve komplekslerin ayrışması gibi kimyasal reaksiyonlardır. İlk reaksiyonlara örnek olarak çözeltide kompleks oluşumları ve metal iyon indirgemeleridir. Sonraki reaksiyonlar hidrojen molekülü oluşumu ve bunların katot yüzeyine absorbsiyonudur. Sonuçta çözeltinin konsantrasyonunun değişmesi banyo bileşiminin değişmesine neden olmaktadır.

Yayınma fazla voltajı katot yüzeyine giden metal iyonlarının veya komplekslerinin engellenmesi sonucu meydana gelir. Metal tuz çözeltilerinin elektrolizi sırasında, metal iyonları katotda harcanır ve anotta üretilir. Bu nedenle elektrotlar etrafında yayınma (difüzyon) tabakası oluşur. Bu tabakada metal iyon konsantrasyonu elektrolite göre farklıdır. Katot difüzyon tabakası küçüktür, anot difüzyon tabakası ise büyüktür. Bu farklılıklardan dolayı büyük miktarda engellenen metal iyon yayınmasındaki güçlüğü yenmek için fazla enerji harcamak gerekir. Katoda taşınan metal iyonlarının ve komplekslerinin indirgemesi önemli ölçüde difüzyon tabakasının kalınlığından ve elektrolit ile tabaka arasındaki konsantrasyon farkından etkilenir (Lowenheim, 1963).

Diğer tip fazla enerji isteyen kademe iyonlarının, elektroda hareketinin çözelti içerisinde veya elektrot yüzeyinde engellenmesi sonucu oluşan direnç polarizasyonudur. Elektrot yüzeyinde meydana gelen zayıf iletkenlikteki oksit veya kötü iletkenlikteki sıvı tabakası ohmik direncin artmasına neden olur. İndirgeme sırasında atomik halden kristal yapıya geçiş için gerekli fazla enerjiye de kristalizasyon fazla voltajı denir.

Metal indirgemesi sırasında meydan gelen fazla voltaj, metalin cinsine, elektrolitin tipine,

çözeltiye yapılmış ilavelere ve katodik akım yoğunluğuna bağlıdır.

### 2.4.6 Alaşım Kaplamada Limit Akım

Katot yüzeyine erişen metal iyonları akım etkisi ile burada indirgenir. Artan potansiyel çok sayıda iyonun aynı zamanda indirgenmesini sağlar, bu da akımı arttırır. Katot filmi ile yüzeye yakın çözelti arasındaki konsantrasyon farkı artar, bu da yayınmanın gerektirdiği fazla voltaj ihtiyacını arttırır. Sonuçta difüzyon ile katot yüzeyine ulaşan iyonlar veya kompleksler yüzeye erişir erişmez indirgenir. Zaman ilerledikçe potansiyel artışı ile akım artmaz. Çünkü indirgenen iyon miktarı yanlızca yayınma hızı ile belirlenir. Bu değişmeyen akım değeri "katodik akım değeri" olarak bilinir (Akgün, 1984).

### 2.4.7 Alaşım Kaplama Prosesi

1) Düzenli birlikte çökelme (Regular Codeposition)
2) Düzensiz birlikte çökelme (Irregular Codeposition)
3) Eşit birlikte çökelme (Equilibrium Codeposition)
4) Anormal birlikte çökelme (Anomolous Codeposition)
5) Etkileyerek birlikte çökelme (Induce Codeposition)

#### 2.4.7.1 Düzenli Birlikte Çökelme

Bu tür çökelme yayınma kontrollü çökelmeyi karakterize eder. Katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonu değişimi kaplama bileşimini etkiler. İndirgenen metalin yüzdesi katot difüzyon tabakasındaki metal iyon miktarının artışı ile artar. Ayrıca banyodaki toplam metal miktarının artması, akım yoğunluğunun azalması ve sıcaklığın yükselmesi, indirgenen asal metal miktarının artmasına neden olur. Bu çökelme kompleks iyon içeren banyolarda meydana gelir (Raub, 1967).

#### 2.4.7.2 Düzensiz Birlikte Çökelme

Farklı potansiyeldeki metallerden asil olanın indirgenmesi olarak karakterize edilir. Düzensiz çökelme, kompleks iyon çözeltilerinde olur ve sistemdeki metallerin statik potansiyelleri

kompleks yapıcıların miktarından belirli olarak etkilenir. Bu tür çökelmede difüzyon olayı fazla etkin değildir.

#### 2.4.7.3 Eşit Birlikte Çökelme

Bu çökelme çözeltilerin metallerin kimyasal eşitlik ile indirgenmesini karakterize eder. Eşit alaşım kaplama sisteminde çöken metal iyonlarının oranı ile banyodaki oran birbirine eşittir (Brenner, 1963).

#### 2.4.7.4 Anormal Birlikte Çökelme

Daha asal metalin tercihli olarak çökmesi durumunu gösterir. Anormal çökelme banyoda ancak bilinen konsantrasyon koşullarında işlem değişkenleri ile meydana gelir. Anormal çökelme banyoda basit ve kompleks iyonların varlığında meydana gelebilir. Bu tür çökelme nadirdir. Özellikle bir veya birden fazla demir grubu içeren alaşımlarda rastlanır.

#### 2.4.7.5 Etkileyerek Birlikte Çökelme

Bu tür çökelme metallerin alaşımlarını içeren çökmelerde görülür. Buna karşın bu metaller demir grubu metallerle birlikte çok kolay indirgenirler. Çökelmeyi sağlayan metallere "etkileyen" metaller ismi verilir. Kendi başına çökmeyen metallere "nazlı" metaller ismi verilir (Brenner, 1963).

Yukarıda bahsedilen çökmelerden herhangi biri kompleks iyonu içeren banyolardan meydana gelir.

#### 2.4.7.6 Kaplamayı Etkileyen Değişkenler

Kaplanan alaşımın bileşimi çok sayıda değişkenlere bağlıdır. Bu değişkenler kaplama kalitesini etkiler. Ana değişkenler şunlardır.

A- Banyo bileşimi değişkenleri

1- Çöken metallerin konsantrasyonları

a- Çöken metallerin konsantrasyonlarının birbirine oranı

b- Çöken metallerin toplam konsantrasyonu

2- Kompleks yapıcıların konsantrasyonu

3- Kaplama banyosunun pH'ı

4- Diğer ilavelerin bulunması

5- Farklı elektrolitlerin veya iletken tuzların bulunması

B- Banyo İşlem Değişkenleri

1- Akım Yoğunluğu

2- Sıcaklık

3- Banyonun karıştırılması veya katot hareketi

Bu çalışmada, dünyada en son geliştirilen ve kullanım alanı hızla artan elektrolitik çinko-nikel alaşım kaplama üzerinde çalışılmıştır.

**2.5 Çinko Alaşım Kaplamada İşlem Sırası:**

| | **İŞLEM ADI** |
|---|---|
| | ↓ |
| **01** | **SICAK YAĞ ALMA** |
| | ↓ |
| **02** | **DURULAMA** |
| | ↓ |
| **03** | **ASİDİK TEMİZLEME** |
| | ↓ |
| **04** | **DURULAMA** |
| | ↓ |
| **05** | **ELEKTROLİTİK YAĞ ALMA** |
| | ↓ |
| **06** | **DURULAMA** |
| | ↓ |
| **07** | **ÇİNKO KAPLAMA** |
| | ↓ |
| **08** | **DURULAMA** |
| | ↓ |
| **09** | **NİTRİK ASİT DALDIRMA** |
| | ↓ |

| | |
|---|---|
| **10** | **PASİVASYON** |

↓

| | |
|---|---|
| **11** | **DURULAMA** |

↓

| | |
|---|---|
| **12** | **PASİVASYON KORUMA (opsiyonel)** |

| | |
|---|---|
| **13** | **KURUTMA** |

1− 6. adımlar ön işlemler olarak adlandırılır *

### 2.5.1 Çinko Kaplamanın Kullanım Alanları

Çinko ya da alaşımlarının uygulanma nedeni korozyona (paslanma) karşı korumaktır. Çinko kaplama korozyona karşı parçayı iyi korur, ama bu korumayı arttırmak için alaşım kaplamalar, pasivasyon koruma ile çok daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılabilmektedir. Çinko veya çinko alaşımları ile kaplamayı en yoğun otomotiv endüstrisi kullanır. Ardından makine ve beyaz eşya sektörü gelir.

### 2.5.2 Pasivasyon ve Kaplama Performansı

Çinko kaplamanın korozyon mukavemeti yüksektir. Kaplamanın korozyon mukavemeti tuz püskürtme kabininde (Salt spray cabinet) ölçülür. Bu test ile ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir. 10 mikron (1 μ = $10^{-3}$ mm) çinko kaplamanın korozyon mukavemeti yaklaşık 8 − 10 saattir. Oysa 10 mikron çinko-demir yada çinko-kobalt alaşım kaplamanın korozyon mukavemeti yaklaşık 40 − 50 saat, 10 mikron çinko-nikel alaşım kaplamanın korozyon mukavemeti ise yaklaşık 80 − 100 saattir. Çinko kaplama yumuşaktır, bu nedenle tutulduğunda parmak izi kalır. Parmak izini önlemek, dekoratif bir görünüm kazandırmak ve kaplamanın korozyon mukavemeti arttırmak basit bir işlem ile gerçekleştirilebilir. Bu amaçla kromat kaplama ya da pasivasyon denilen bir işlem uygulanır. Kromatlama (pasivasyon) banyoları krom esaslıdır. Altı değerlikli yani $Cr^{6+}$ iyonu içeren işlemler hegzavalent

pasivasyon, üç değerlikli yani $Cr^{3+}$ iyonu içeren işlemler trivalent pasivasyon adını alır. Altı

değerlikli krom atığının bir ön arıtma gerektirmesi ve doğayı zehirlemesi başta otomotiv sanayi olmak üzere bir çok sanayide yasaklanmasına neden olmuştur. Bu pasivasyon tabakası uygulanan formülasyona göre muhtelif dekoratif renklere sahiptir. Ayrıca bu pasivasyon tabakasına şeffaf ya da renkli koruma tabakası uygulanarak korozyon mukavemeti biraz daha arttırılabilir. Bu koruma banyoları organik (reçine esaslı) veya inorganik (silikat) esaslıdır.

### 2.5.3 Korozyon testleri (salt spray tests)

Bir kaplamanın korozyon mukavemetini uzun olması istenir. Ancak bunun doğrudan denenmesi için doğal ortamda paslanmasının beklenmesi gerekir ki buda yıllar boyu sürebilir. Bu nedenle uluslararası normlara sahip hızlandırılmış korozyon testleri uygulanır. Bunlardan en yaygın ve en iyi bilineni, tuz püskürtme test kabinlerinde yapılan paslandırma testidir. Bu amaçla belirli geometrik yapıya sahip plastik kabinler kullanılır. Bu kabinlerin içinde sabit klimatik koşullar oluşturulur ve belirli açıyla kabine içine konan parçalara % 5'lik tuzlu su püskürtülür. Bu işlem sırasında parçanın kaç saatte paslandığı gözlenir ve raporlanır.

Heydarzadeh Sohi ve Jalali (2003), yaptıkları bir çalışmada, Zn-Ni alaşım kaplamanın çelik plakalar üzerindeki korozyon davranışını nötr salt sprey testi kullanarak incelemişlerdir. Çeşitli Ni içeriklerine sahip kaplama (28 % içeriğe kadar) ile, Zn-Ni alaşım kaplamanın performansını karşılaştırmışlardır. Sonuç göstermiştir ki, Zn-Ni alaşım kaplamanın korozyon direnci, saf Zn kaplamaya göre çok daha üstündür ve 13 % Ni içeriğine sahip alaşım kaplama en iyi sonucu vermiştir. Aynı zamanda kromatlanmış Zn-Ni alaşım kaplamanın korozyon davranışını da incelemişlerdir. Sonuç göstermiştir ki, kromat kaplama korozyon direncini önemli ölçüde arttırmıştır. En iyi korozyon direncine ise, kromatlanmış ve 13 % Ni içeriğine sahip Zn-Ni alaşım kaplamada ulaşılmıştır.

### 2.5.4 Çinko Kaplama Korozyon Mukavemet Değerleri

Çinko kaplamaların korozyon mukavemeti raporlanırken beyaz pas ve kırmızı pas direnci ayrı ayrı belirtilir. Tüm kaplamalar, altındaki çelik malzemeyi üstünü örterek yani oksijen ile temasını keserek korur. Oysa çinko üstünü örterek değil katodik olarak korur. Diğer bir deyişle çinko demire göre daha reaktif olduğu için demirden önce oksitlenir. Çinko oksit beyazdır. Bu nedenle çinko kaplı bir parça oksitlenmeye başlayınca önce beyaz bir tabaka ile kaplanır. Çinkonun tamamı oksitlendikten sonra demir oksitlenmeye başlar ki rengi

kırmızıdır.

İşte bu nedenle beyaz pas direnci pasivasyon tabakasının performansını, kırmızı pas değeri ise çinko tabakasının performansını tanımlar.

Çizelge 2.3 Çinko kaplama (alaşımsız) pasivasyon değerleri

| PASİVASYON | BEYAZ PAS | PASİVASYON KORUMALI BEYAZ PAS |
|---|---|---|
| Hegzavalent sarı | 90 - 150 saat | 200 - 300 saat |
| Hegzavalent mavi | 24 saat | 40 - 50 saat |
| Hegzavalent siyah | 72 - 96 saat | önerilmez |
| Hegzavalent yeşil | 150 - 225 saat | 300 - 400 saat |
| Trivalent sarı | 96 - 150 saat | 200 - 300 saat |
| Trivalent mavi | 96 - 120 saat | 200 - 300 saat |

Çizelge 2.4 Çinko-demir (alkali) veya çinko-kobalt kaplama (alkali ve asitli) pasivasyon değerleri

| PASİVASYON | BEYAZ PAS | PASİVASYON KORUMALI BEYAZ PAS |
|---|---|---|
| Hegzavalent sarı | 96 - 150 saat | 200 - 300 saat |
| Hegzavalent siyah | 60 – 90 saat | 100 – 200 saat |
| Trivalent sarı | 96 - 150 saat | 200 - 300 saat |
| Trivalent siyah | 60 – 90 saat | 100 – 200 saat |

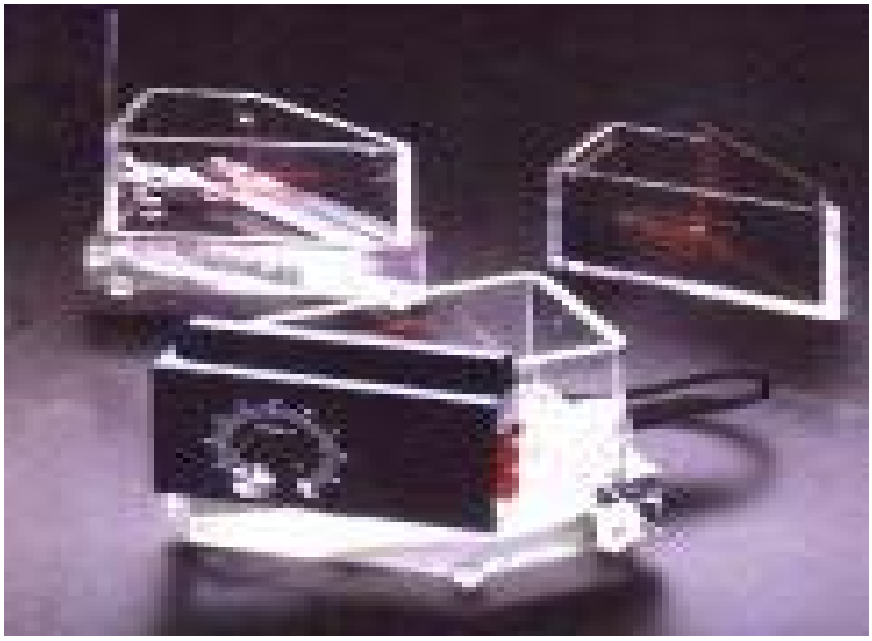
Çizelge 2.5 Çinko-nikel kaplama pasivasyon değerleri

| PASİVASYON | BEYAZ PAS | PASİVASYON KORUMALI BEYAZ PAS |
|---|---|---|
| Trivalent sarı | 96 - 150 saat | 200 - 300 saat |
| Trivalent siyah | 24 saat | 40 – 50 saat |

## 2.6 Hull Cell Testi ile Kaplama Kalitesi Tayin Yöntemi

A. HULL adında Amerika'lı bir bilim adamı 1937 yılında anot-katot mesafesi ile parça üzerindeki akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi incelemiş ve aralarındaki ilişkiyi formule etmiştir. Bu amaçla Hull özel bir kap tasarlamış ve bu kaba Hull Cell Kabı ve yapılan bu teste de Hull Cell testi demiştir. Hull Cell Kabı, metal bir plaka üzerine katodik kaplama yaparak, kaplama ve banyo karakteristiğini değerlendirmek için tasarlanmış minyatür bir kaplama ünitesidir. Kaplanan katot plakasının yorumlanması ile parlaklık, kaplamanın homojenliği, örtücülük, dağıtma gücü, kirlilik ve kaplama banyosunun kimyası hakkında bilgiler alınır.

Hull Cell, belirli bir kaplama banyosunda önerilen işletme parametreleri içinde gerçekte neler olup bittiğini tam olarak yansıtır. Kaplanan örnek ve Hull Cell Cetveli kullanılarak, banyo tahrip edilmeden araştırma, önleyici bakım, hata düzeltme ve kalite kontrol işlemleri hızlı bir şekilde test edilmiş olur. Bu çalışmada kaplamalar Hull Cell Kabı ile yapılmıştır.



Şekil 2.2 Hull Cell kabının genel görünüşü

# 3. DENEYLER

Burada kaplamadaki nikel oranın artması veya azalması, kaplama kalınlığının artması ya da azalması kaplamanın mat veya parlak olması gibi parametreler incelenmiştir.

## 3.1 Kimyasalların Seçimi

Tüm Zn-Ni proseslerinde inorganik kompozisyonlar birbirine benzer. Bu amaçla yapılan deneylerimizde ana kompozisyon;

12.5 g/lt Çinko oksit (10 g/lt. metalik çinko)

130 g/lt Sodyum hidroksit

6.8 g/lt Nikel sülfat (1.5 g/lt metalik nikel) olarak belirlenmiştir.

Ortam alkali olduğu için bu ortamda nikel tutunamaz ve hidroksit halinde çöker. Bu nedenle nikelin çökmesini önlemek için bir veya birkaç kompleksana ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla internette yapılan araştırmalar sonucunda kompleksanlardan, tetraetilen pentamin kolay temin edildiği için seçilmiştir**.**

Yüzey aktif seçiminde internetten yapılan araştırmalar sonucu nikel ile kompleks yapabilen ortak bir kimyasal trietanol amin seçilmiştir.

Deneysel olarak yapılacak olan Zn- Ni kaplamanın parlak olabilmesi için gerekli parlatıcı ajanlar RASCHIG firmasına danışılarak Golpanol PPS ve Golpanol PME alınmıştır.

## 3.2 Deney Ön Hazırlığı

Hull Cell Kaplarında çalışmalara başlanmıştır. Bundan sonra Hull Cell kaplarından kısaca HC olarak söz edilecektir. HC çalışmaları 20 -30°C'de ve karıştırmasız olarak yapılmıştır. Her çalışmada tek bir yüzü 0.7dm² (10 cm x 7 cm) alana sahip parlak çelik plakalar kullanılmıştır. Bu plakalara 10 dakika süre ile 1.0 Amper akım uygulanması hedeflenmiş ancak çalışma sonunda belirlenen kimyasal kompozisyon ile 10 dakika 2 Amperde çalışılmıştır. Plakalar kaplanmadan önce elektrolitik yağ alma banyosunda temizlenmiş, akan musluk suyu altında durulanmış daha sonra % 10'luk sülfürik asit banyosunda nötralize edilerek yine musluk suyu altında yıkanmıştır. Bu plakalar kurutmadan önce HC işlemine alınmıştır.

Çözelti içinde nikeli kararlı halde tutabilmek amacıyla, kompleksan olarak tetraetilen pentaminin (TEPA) 10g/lt, 20 g/lt, 30g/lt, 40 g/lt miktarları ile çalışmalara başlanmıştır. 30 g/lt'den sonraki çalışmalar uygun sonuç verince 30 g/lt en uygun kompleksan konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda sarfedilecek miktar ve diğer etkenler düşünülerek bu miktar daha sonra % 20 daha arttırılarak 36 g/lt olarak kararlaştırılmıştır.

Çözelti içine 36 g/lt tetraetilen pentamin ilave edilerek HC ile bir plaka kaplanmıştır. Sonuçta elde edilen kaplama çok mat olmuştur. Yapılan X-Ray ölçümünde alçak akım bölgesinden yüksek akım bölgesine doğru 1 -5 mikronluk bir kalınlık ve % 15 -18 nikel içeren bir kaplama elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 İlave edilen tetraetilen pentamin değerleri

| **TEPA (tetraetilen pentamin) Miktarları g/lt** | **Zn(%)** | **Ni(%)** | **Block NO** |
|---|---|---|---|
| 10 g/lt | 82 % | 18 % | 279 |
| 20 g/lt | 82.8 % | 17.2 % | 283 |
| 30 g/lt | 84.2 % | 15.8 % | 295 |
| 40 g/lt | 83.9 % | 16.1 % | 313 |
| 50 g/lt | 83.3 % | 16.7 % | 314 |

Kaplamadaki nikel oranını düşürmek amacı ile tetraetilen pentamin konsatrasyonu 50 g/lt'ye yükseltilmiş ama sonuç elde edilememiştir.

TEPA çalışmasından sonra hem yardımcı kompleksan, hem de yüzey aktif amaçlı trietanol aminin sırasıyla 10 g/tl, 15 g/lt ve 20 g/lt oranları ilave edilmiştir. 10 g/lt'den itibaren iyi sonuç alınınca %20'lik toleransla 12 g/lt ilave edilmesine karar verilmiştir. Ancak kaplamadaki nikel oranında bir azalma tespit edilmemiştir.

Lee ve Kim (2000), bir çalışmalarında, çelik plakalar üzerine en uygun Zn-Ni alaşım kaplama şartlarını sağlamak için, dönen disk elektrot kullanarak, alkali banyoda Ni kaplamanın karakteristikleri üzerine çalışmışlardır. Elektrolitteki metal parçacıklarının kararlı halde tutulması için, kompleksan olarak TEA kullanmışlar ve kaplama üzerindeki etkisini

gözlemlemişlerdir.Yüksek akım yoğunluğunda, Zn kaplamanın baskın olduğu ortamda, kaplamadaki Ni içeriğinin düşük kaldığını gölmüşlerdir. Alaşımdaki Ni oranını, 10 %'dan daha az miktarda tutmak için, banyodaki Ni konsantrasyonunu 0.8 g/dm³'ten az, akım yoğunluğunu ise 3 A/dm²'den az tutmaları gerekmiştir. Ni içeriğinin banyodaki TEA miktarından önemli bir ölçüde etkilenmediğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte diskin dönüş hızı arttığında, anormal bir çözünme olduğunu gözlemlemişler ve bu durumda kaplamada, Zn çökelmesinin Nikel'e göre daha baskın olduğunu saptamışlardır. Aynı zamanda Ni içeriğinin 50 ºC altında sabit bir değerde olduğunu, fakat sıcaklığın 60 ºC üzerine çıktığında Ni miktarının aniden yükseldiğini saptamışlardır.

Çizelge 3.2 İlave edilen trietanol amin değerleri

| **TEA (trietanol amin) g/lt** | **Zn(%)** | **Ni(%)** | **Block NO** |
|---|---|---|---|
| 10 g/lt | 84.4 % | 15.6 % | 112 |
| 15 g/lt | 84.8 % | 15.2 % | 381 |
| 20 g/lt | 84.9 % | 15.1 % | 383 |

Kaplamadaki nikel oranını % 15'in altına düşürebilmek için bir kompleksana daha ihtiyaç duyulmuş bu amaçla mevcut kompozisyona sırasıyla 0.2 g/lt, 0.4 g/lt, 0.6 g /lt, 0.8 g/lt, dietilen triamin ilave edilmiştir. 0.6 g/lt'den sonra elde edilen kaplamalarda nikel oranı %12'ye kadar düşmüştür. Bu nedenle 0.6 g/lt dietilentriaminin sisteme ilavesine karar verilmiştir.

Çizelge 3.3 İlave edilen dietilen triamin değerleri

| **DETA (dietilen triamin) Miktarları g/lt** | **Zn(%)** | **Ni(%** | **Block NO** |
|---|---|---|---|
| 0.2 g/lt | 85.6 % | 14.4 % | 111 |
| 0.4 g/lt | 85.7 % | 14.3 % | 239 |
| 0.6 g/lt | 87.4 % | 12.6 % | 293 |
| 0.8 g/lt | 86.5 % | 13.5 % | 308 |

Kompozisyonun bu son durumunda koyu renkte elde edilen kaplamayı parlatmak amacıyla nikel parlatıcısı olan Golpanol PPS ve Golpanol PME aşağıdaki oranlarda ilave edilmiştir.

### 3.3 Hull Cell Testi 1. Adım PPS Etkisi

Çizelge 3.4 İlave edilen Golpanol PPS değerleri

| Golpanol PPS Miktarı (ppm) | Şekiller | Sonuç |
|---|---|---|
| 80 ppm | 1.1 | Mat |
| 40 ppm | 2.1 | Yarı Mat |
| 20 ppm | 3.1 | Parlak |

20-40 ppm arasında alınan Golpanol PPS miktarlarından, Golpanol PPS miktarı ortalama 30 ppm olarak belirlenmiştir.

Aynı şekilde Golpanol PME denenmiş ve benzer şekilde aşağıdaki tablo oluşturulmuştur.

### 3.4 Hull Cell Testi 2. Adım PME Etkisi

Çizelge 3.5 İlave edilen Golpanol PME değerleri

| Golpanol PME Miktarı (ppm) | Şekiller | Sonuç |
|---|---|---|
| 600 ppm | 4.1 | Mat |
| 200 ppm | 5.1 | Parlak |
| 400 ppm | 6.1 | Yarı Mat |

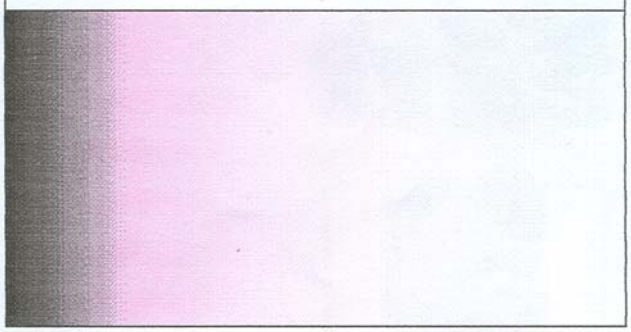
Burada da Golpanol PME miktarları 200-400 ppm arasında iyi sonuç verince, kullanım miktarı 250 ppm Golpanol PME olarak belirlenmiştir. Banyoya her seferinde 0.2 g/lt $Ni^{+2}$ ilave edilmesiyle kaplamanın parlaklığının artmaya başladığı gözlenmiştir. Ancak parlaklık artmasına rağmen kaplamadaki Ni oranı da artmaya başlamış bu sebeple $Ni^{+2}$ konsantrasyonunun 1.5 g/lt olarak tutulmasına karar verilmiştir. Kaplamada nikel oranının

çok yükselmesi  kaplamanın kırılgan olmasına neden olmaktadır.

Kullanılan kompleksan ve ıslatıcıların miktarları ayrı ayrı çalışmalar  ile belirlenmiştir. Ancak daha sonra yapılacak ilavelerde herhangi bir karışıklığa, dolayısıyla aralarındaki oranın bozulması riskine karşı bu kimyasallar gerekli oranda karıştırılarak bir ilave katkısı oluşturulmuştur. Böylece bu karışımdan ne kadar ilave edilirse edilsin, aralarındaki oran bozulmamış olacaktır. Bu karışıma BASE denilmiştir. Bu katkının parlaklığı arttırdığı da ayrıca tespit edilmiştir.

| ZnNi | Hullcelltest Step 1<br>Influence of Ni-concentration |
|---|---|

**ZnNi 1.1 original**

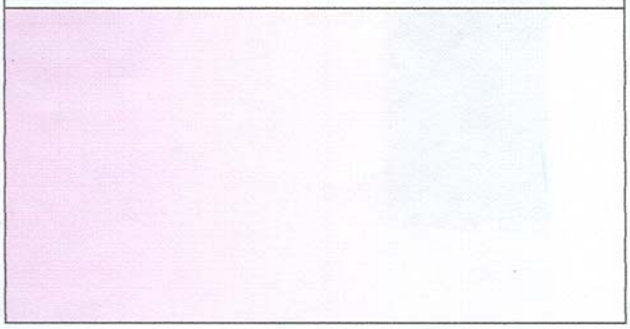


**Datum:** 16.07.02
Probe: [111] - 10:00

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | °C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 1,8 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 6,1 | |

Lack of Nickel
mall and dull in h.c.d.a
Zn/Ni=6,1

**ZnNi 2.1** + 4 ml/l Ni

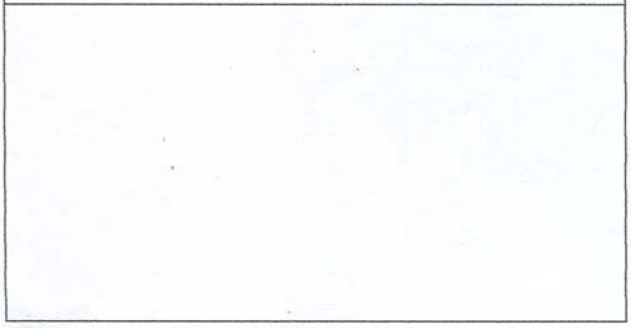


**Datum:**
Probe:

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | °C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 2,2 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 5,0 | |

for barrel i.O.

**ZnNi 3.1** + 6 ml/l Ni



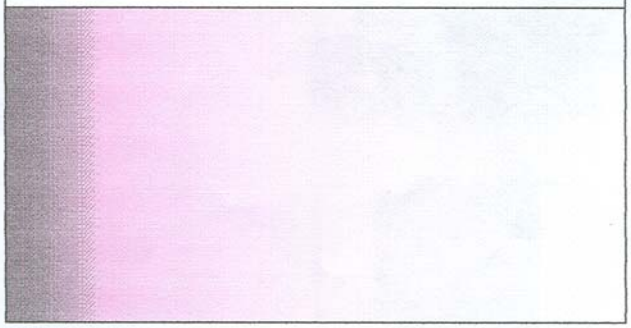
**Datum:**

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | °C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 2,4 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 4,6 | |

for rack O.K. but for smaller parts
in barrel the Ni-conc. is to high
that's why a deposition of a low thickness
with high Ni-content will be obtained

| ZnNi | Hullcelltest Step 2<br>Influence of BASE-concentration |
|---|---|

**ZnNi 4.1 original**

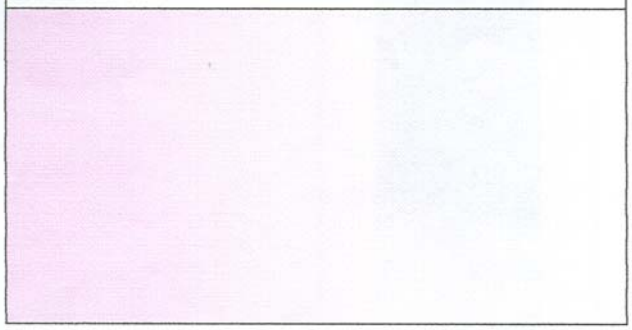


**Datum:** 16.07.02
Probe: [711] - 10:00

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | ° C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 2,1 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 5,2 | |

Ni as it seems is nearly O.K.
maybe Lack of BASE-solution

**ZnNi 5.1** + 10 ml/l Base-Solution

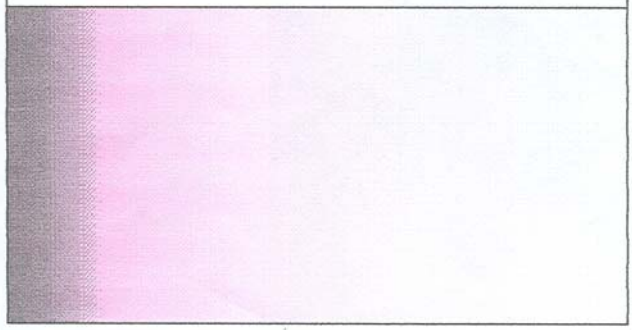


**Datum:**
Probe:

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | ° C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 2,1 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 5,2 | |

**CASE A**: yes, Lack of BASE you can see an effect, add in the bath the half amount = 5 ml/l

**ZnNi 6.1** + 10 ml/l Base-Solution



**Datum:**

| | | |
|---|---|---|
| I | 2,0 | A |
| t | 10 | min |
| T | 25 | ° C |
| Zn | 11,0 | g/l |
| Ni | 2,1 | g/l |
| NaOH | 130 | g/l |
| $Na_2CO_3$ | 55 | g/l |
| Zn/Ni | 5,2 | |

**CASE B**: no, you can see no effect, BASE is O.K.; check the brightness maintenance, (minimum 1,5 l/ 10 kAh add 0,5 ml/l brightener in the bath

### 3.5 Zn/Ni Oranlarının Optimizasyonu

Zn/Ni oranının banyo konsantrasyonlarında belirli bir oranda olması gerekmektedir.Yapılan çalışmada en parlak ve korozyona karşı en dayanıklı kaplamayı belirlemek üzere yapılan denemelerle, Zn/Ni = 7 olacak şekilde bir tablo oluşturulursa;

Çizelge 3.6 Zn/Ni değerleri

| Zn ⇨<br>Ni | 9.1 | 9.8 | 10.5 | 11.2 | 11.9 | 12.6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.3 | 6.9 | 7.7 | 8.1 | 8.8 | 9.2 | 9.6 |
| 1.4 | 6.4 | 7.1 | 7.5 | 8.2 | 8.6 | 8.9 |
| 1.5 | 6.0 | 6.7 | 7.0 | 7.7 | 8.0 | 8.3 |
| 1.6 | 5.6 | 6.3 | 6.6 | 7.2 | 7.5 | 7.8 |
| 1.7 | 5.3 | 5.9 | 6.2 | 6.8 | 7.1 | 7.4 |
| 1.8 | 5.0 | 5.6 | 5.8 | 6.4 | 6.7 | 6.9 |

**Yeşil** : Optimum kaplama ve parlak

**Mavi** : Nikel oranı yüksek, kaplama parlak

**Kırmızı** : Nikel oranı düşük ve kaplama mat

### 3.6 Zn/Ni Kaplama Maliyeti

**Kabuller:**

**Akım yoğunluğu :** A = 2 A/dm²

**Akım verimi :** ε = %65 (İyi çalışan alkali bir banyonun verimi maksimum %65 olmalıdır)

Kaplamanın %15 Ni ve % 85 Zn içerdiğini kabul edelim; (Dünyadaki en iyi kaplama kompozisyonu %12 -15 Ni içeren kaplamalardır.)

**Kaplama tabakasının yoğunluğu :** $\rho$Zn-Ni = 7.2 kg/dm³

**Alan :** S = 1 dm²

**Kaplama kalınlığı :** h =10μm = 0.00010 dm

**Kaplamanın hacmı :** $V = 1 \times 10^{-4}$ $dm^3$

**Kaplamanın kütlesi:** $m = \rho \times V \rightarrow 0.72$ gram

0.72 g Zn-Ni kaplamasında % 15 Ni -----0.108 g Ni

% 85Zn -----0.612 g Zn

Ayrıca yukarıda bahsedilen kompleksanın, yüzey aktiflerin ve parlatıcıların kaplama ile tükendiği düşünülecek olursa, çıkarılacak maliyetlere bunların da ilave edilmesi gerektiği bilinmelidir.

## 3.7 X-RAY DAL CİHAZI SONUÇLARI

Block No : 111 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 7.98 µm | 12.6 % | 87.4 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.82 µm | 0.26 % | 0.26 % |
| C.O.V. (%) | V : | 10.23 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 8 | 8 | 8 |
| Range | R : | 2.2 µm | 0.8 % | 0.8 % |
| Min. Reading | : | 6.7 µm | 12.2% | 87.0 % |
| Max. Reading | : | 8.9 µm | 13.0% | 87.8 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 7.9 µm | Ni 1 = | 12.3 % | Zn 1= 87.7% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 6.7 µm | Ni 1 = | 12.6 % | Zn 1= 87.4% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 7.5 µm | Ni 1 = | 12.5 % | Zn 1= 87.5% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 7.2 µm | Ni 1 = | 12.6 % | Zn 1= 87.4% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 8.4 µm | Ni 1 = | 12.2 % | Zn 1= 87.8% |
| n= | 6 | NiZn1 = | 8.6 µm | Ni 1 = | 12.8 % | Zn 1= 87.2% |
| n= | 7 | NiZn1 = | 8.8 µm | Ni 1 = | 12.8 % | Zn 1= 87.2% |
| n= | 8 | NiZn1 = | 8.9 µm | Ni 1 = | 13.0 % | Zn 1= 87.0% |

Block No : 112 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 7.61 µm | 15.2 % | 84.8 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 1.19 µm | 0.81 % | 0.81 % |
| C.O.V (%) | V : | 15.58 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 9 | 9 | 9 |
| Range | R : | 3.3 µm | 2.3 % | 2.3 % |
| Min. Reading | : | 6.4 µm | 14.3% | 83.4 % |
| Max. Reading | : | 9.7 µm | 16.6% | 85.7 % |

Block No : 239 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 11.7 µm | 13.5 % | 86.5 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 4.94 µm | 0.52 % | 0.52 % |
| No of Readings | n : | 12 | 12 | 12 |
| Range | R : | 15.2 µm | 1.6 % | 1.6 % |
| Min. Reading | : | 5.2 µm | 12.7% | 85.8 % |
| Max. Reading | : | 20.6 µm | 14.2% | 87.3 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 20.6 µm | Ni 1 = | 12.9 % | Zn 1= 87.1% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 18.3 µm | Ni 1 = | 12.7 % | Zn 1= 87.3% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 12.8 µm | Ni 1 = | 14.2 % | Zn 1= 85.8% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 12.0 µm | Ni 1 = | 13.8 % | Zn 1= 86.2% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 9.7 µm | Ni 1 = | 13.9 % | Zn 1= 86.1% |
| n= | 6 | NiZn1 = | 9.6 µm | Ni 1 = | 14.0 % | Zn 1= 86.0% |
| n= | 7 | NiZn1 = | 10.9 µm | Ni 1 = | 14.0 % | Zn 1= 86.0% |
| n= | 8 | NiZn1 = | 16.5 µm | Ni 1 = | 13.1 % | Zn 1= 86.9% |
| n= | 9 | NiZn1 = | 13.3 µm | Ni 1 = | 12.8 % | Zn 1= 87.2% |
| n= | 10 | NiZn1 = | 5.3 µm | Ni 1 = | 13.3 % | Zn 1= 86.7% |
| n= | 11 | NiZn1 = | 6.0 µm | Ni 1 = | 13.5 % | Zn 1= 86.5% |
| n= | 12 | NiZn1 = | 5.6 µm | Ni 1 = | 13.4 % | Zn 1= 86.6% |

Block No : 279 Product : NiZn/Fe Order No : orj+tuz testi

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 10.7 µm | 18.0 % | 82.0 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.42 µm | 0.39 % | 0.39 % |
| C.O.V (%) | V : | 3.96 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 4 | 4 | 4 |
| Range | R : | 0.9 µm | 0.9 % | 0.9 % |
| Min. Reading | : | 10.2 µm | 17.6% | 81.5 % |
| Max. Reading | : | 11.1 µm | 18.5% | 82.4 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 10.9 µm | Ni 1 = | 17.8 % | Zn 1= 82.2% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 10.4 µm | Ni 1 = | 17.6 % | Zn 1= 82.4% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 10.2 µm | Ni 1 = | 18.2 % | Zn 1= 81.8% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 11.1 µm | Ni 1 = | 18.5 % | Zn 1= 81.5% |

Block No : 283 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 10.7 µm | 17.2 % | 82.8 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 1.42 µm | 0.64 % | 0.64 % |
| C.O.V (%) | V : | 13.25 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 10 | 10 | 10 |
| Range | R : | 3.6 µm | 2.1 % | 2.1 % |
| Min. Reading | : | 9.1 µm | 16.5% | 81.4 % |
| Max. Reading | : | 12.7 µm | 18.6% | 83.5 % |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| n= 1 | NiZn1 = | 10.0 µm | Ni 1 = 17.1 % | Zn 1= 82.9% |
| n= 2 | NiZn1 = | 9.9 µm | Ni 1 = 17.4 % | Zn 1= 82.6% |
| n= 3 | NiZn1 = | 9.8 µm | Ni 1 = 17.3 % | Zn 1= 82.7% |
| n= 4 | NiZn1 = | 12.7 µm | Ni 1 = 18.6 % | Zn 1= 81.4% |
| n= 5 | NiZn1 = | 12.3 µm | Ni 1 = 17.8 % | Zn 1= 82.2% |
| n= 6 | NiZn1 = | 9.1 µm | Ni 1 = 16.5 % | Zn 1= 83.5% |
| n= 7 | NiZn1 = | 9.7 µm | Ni 1 = 16.6 % | Zn 1= 83.4% |
| n= 8 | NiZn1 = | 9.4 µm | Ni 1 = 16.5 % | Zn 1= 83.5% |
| n= 9 | NiZn1 = | 12.5 µm | Ni 1 = 17.4 % | Zn 1= 82.6% |
| n= 10 | NiZn1 = | 11.7 µm | Ni 1 = 16.8 % | Zn 1= 83.2% |

Block No : 293 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 5.71 µm | 14.4 % | 85.6 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.36 µm | 0.36 % | 0.36 % |
| C.O.V (%) | V : | 6.35 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 5 | 5 | 5 |
| Range | R : | 1.0 µm | 1.0 % | 1.0 % |
| Min. Reading | : | 5.3 µm | 14.0 % | 85.1 % |
| Max. Reading | : | 6.3 µm | 14.9% | 86.0 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 5.3 µm | Ni 1 = | 14.3 % | Zn 1= 85.7% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 5.5 µm | Ni 1 = | 14.0 % | Zn 1= 86.0% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 5.7 µm | Ni 1 = | 14.5 % | Zn 1= 85.5% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 6.3 µm | Ni 1 = | 14.9 % | Zn 1= 85.1% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 5.7 µm | Ni 1 = | 14.2 % | Zn 1= 85.8% |

Block No : 295 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 5.63 µm | 15.8 % | 84.2 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.42 µm | 0.35 % | 0.35 % |
| C.O.V (%) | V : | 7.52 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 5 | 5 | 5 |
| Range | R : | 1.0 µm | 0.9 % | 0.9 % |
| Min. Reading | : | 5.1 µm | 15.5% | 83.6 % |
| Max. Reading | : | 6.1 µm | 16.4% | 84.5 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 5.1 µm | Ni 1 = | 15.7 % | Zn 1= 84.3% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 5.6 µm | Ni 1 = | 15.5 % | Zn 1= 84.5% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 5.4 µm | Ni 1 = | 15.9 % | Zn 1= 84.1% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 6.1 µm | Ni 1 = | 16.4 % | Zn 1= 83.6% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 5.9 µm | Ni 1 = | 15.7 % | Zn 1= 84.3% |

Block No : 308 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 17.2 µm | 14.3 % | 85.7 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 6.90 µm | 1.06 % | 1.06 % |
| No of Readings | n : | 8 | 8 | 8 |
| Range | R : | 15.9 µm | 2.8 % | 2.8 % |
| Min. Reading | : | 10.7 µm | 13.1% | 84.2 % |
| Max. Reading | : | 26.6 µm | 15.8% | 86.9 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 23.5 µm | Ni 1 = | 15.1 % | Zn 1= 84.9% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 19.0 µm | Ni 1 = | 14.1 % | Zn 1= 85.9% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 26.6 µm | Ni 1 = | 15.8 % | Zn 1= 84.2% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 24.2 µm | Ni 1 = | 15.7 % | Zn 1= 84.3% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 10.7 µm | Ni 1 = | 13.1 % | Zn 1= 86.9% |
| n= | 6 | NiZn1 = | 10.9 µm | Ni 1 = | 13.5 % | Zn 1= 86.5% |
| n= | 7 | NiZn1 = | 11.4 µm | Ni 1 = | 13.7 % | Zn 1= 86.3% |
| n= | 8 | NiZn1 = | 11.1 µm | Ni 1 = | 13.7 % | Zn 1= 86.3% |

Block No : 313 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 10.8 µm | 16.7 % | 83.9 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.65 µm | 0.41 % | 0.33 % |
| C.O.V (%) | V : | 6.00 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 3 | 3 | 3 |
| Range | R : | 1.3 µm | 0.7 % | 0.7 % |
| Min. Reading | : | 10.2 µm | 16.5% | 82.8 % |
| Max. Reading | : | 11.5 µm | 17.2% | 83.5 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 11.5 µm | Ni 1 = | 16.5 % | Zn 1= 83.5% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 10.2 µm | Ni 1 = | 16.5 % | Zn 1= 83.5% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 10.8 µm | Ni 1 = | 17.2 % | Zn 1= 82.8% |

Block No : 314 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 13.9 µm | 16.1 % | 83.9 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.76 µm | 0.33 % | 0.33 % |
| C.O.V (%) | V : | 5.50 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 5 | 5 | 5 |
| Range | R : | 2.0 µm | 0.8 % | 0.8 % |
| Min. Reading | : | 12.6 µm | 15.6% | 83.6 % |
| Max. Reading | : | 14.6 µm | 16.4% | 84.4 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 12.6 µm | Ni 1 = | 16.1 % | Zn 1= 83.9% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 13.9 µm | Ni 1 = | 16.4 % | Zn 1= 83.6% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 14.6 µm | Ni 1 = | 15.6 % | Zn 1= 84.4% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 13.9 µm | Ni 1 = | 16.3 % | Zn 1= 83.7% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 14.4 µm | Ni 1 = | 16.3 % | Zn 1= 83.7% |

Block No : 381 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 21.5 µm | 15.1 % | 84.9 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 1.54 µm | 0.13 % | 0.13 % |
| C.O.V (%) | V : | 7.15 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 5 | 5 | 5 |
| Range | R : | 4.2 µm | 0.3 % | 0.3 % |
| Min. Reading | : | 19.4 µm | 15.0 % | 84.7 % |
| Max. Reading | : | 23.6 µm | 15.3% | 85.0 % |

| | | | |
|---|---|---|---|
| n= 1 NiZn1 = | 19.4 µm | Ni 1 = 15.0 % | Zn 1= 85.0% |
| n= 2 NiZn1 = | 21.1 µm | Ni 1 = 15.0 % | Zn 1= 85.0% |
| n= 3 NiZn1 = | 23.6 µm | Ni 1 = 15.2 % | Zn 1= 84.8% |
| n= 4 NiZn1 = | 22.0 µm | Ni 1 = 15.0 % | Zn 1= 85.0% |
| n= 5 NiZn1 = | 21.4 µm | Ni 1 = 15.3 % | Zn 1= 84.7% |

Block No : 383 Product : NiZn/Fe

| | | NiZn1 | Ni 1 | Zn 1 |
|---|---|---|---|---|
| Mean value | x. : | 14.8 µm | 15.6 % | 84.4 % |
| Meas. Time | : | 10 s | | |
| Standard. Dev. | s : | 0.98 µm | 0.43 % | 0.43 % |
| C.O.V (%) | V : | 6.60 % | ---------- | ---------- |
| No of Readings | n : | 5 | 5 | 5 |
| Range | R : | 2.4 µm | 1.1 % | 1.1 % |
| Min. Reading | : | 14.1 µm | 15.2 % | 83.7 % |
| Max. Reading | : | 16.5 µm | 16.3% | 84.8 % |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n= | 1 | NiZn1 = | 14.1 µm | Ni 1 = | 15.5 % | Zn 1= 84.5% |
| n= | 2 | NiZn1 = | 16.5 µm | Ni 1 = | 16.3 % | Zn 1= 83.7% |
| n= | 3 | NiZn1 = | 14.3 µm | Ni 1 = | 15.4 % | Zn 1= 84.6% |
| n= | 4 | NiZn1 = | 14.4 µm | Ni 1 = | 15.2 % | Zn 1= 84.8% |
| n= | 5 | NiZn1 = | 14.9 µm | Ni 1 = | 15.4 % | Zn 1= 84.6% |

X-Ray Dal Cihazı (Fischer Instruments GmbH, 2002), kaplama kalınlığını ölçüp, kaplamadaki Zn ve Ni yüzdeleri, ortalama değerler, en yüksek ve en düşük değerler ile, standart sapma gibi verileri elde eden cihazdır.

## 3.8 Çinko-Nikel Kaplama Banyo Analizleri

**Gerekli Malzemeler:**

1.0 N Hidroklorik asit

0.1 M EDTA

% 37'lik Formaldehit

% 10'luk Sodyum siyanür çözeltisi

pH = 10 tampon çözelti

Konsantre hidroklorik asit

Indigo karmin indikatörü

Eriochrome black T indikatörü

### 3.8.1 Analiz Yöntemi

#### 3.8.1.1 Sodyum Hidroksit Analizi :

- Banyodan pipetle 5 ml numune alınıp bir erlene konur.
- Üzerine 100 ml saf su ve birkaç damla Indigo karmin indikatörü ilave edilir.
- Hidroklorik asit ile mavi renge kadar titre edilir.Sarfiyat (S) olarak kaydedilir.

SONUÇ **:** (S) x 8 = …g/lt sodyum hidroksit

#### 3.8.1.2 Çinko Analizi :

- Banyodan pipetle 5 ml alınıp, 1 ml hidroklorik asit ilave edilir.
- Üzerine 100 ml saf su ve 20 ml pH = 10 tampon çözelti eklenir.
- 5 ml sodyum siyanür ve 1 spatül ucu kadar Eriochrom black-T indikatörü ilave edilir.
- 5 ml formaldehit ilave edilir.
- Hemen 0.1 M EDTA ile kırmızı mor renkten maviye kadar titre edilir.
- Sarfiyat (S) olarak kaydedilir.

SONUÇ **:** (S) x 1.304 =…. g/lt çinko

#### 3.8.1.3 Nikel Analizi :

Atomic Absorbtion Spectrometry ile yapılır. Atomik absorpsiyon 1, 3, 5 ppm standart çözelti

ile kalibre edilir. Banyoda yaklaşık olarak 1500 ppm nikel olduğu için banyo nümunesi 500 defa ve 1000 defa seyreltilerek iki adet seyreltik nümune hazırlanır. Bu nümuneler için atomik absorpsiyonla löçüm yapılır. Çıkan sonuç seyreltme katsayısı ile çarpılır.

SONUÇ: (Okunan Değer) x 5 (500 kez seyreltme için)...g/lt

SONUÇ: (Okunan Değer) x 10 (1000 kez seyreltme için)...g/lt

## 4. SONUÇLAR

Yapılan literatür taramasında asidik ve alkali olmak üzere iki tip banyo kompozisyonu bulunmuştur. Bulunan bilgilerin önemli bölümü alkali tip banyo üzerinedir. Asidik banyolar üzerine yapılan çalışmanın az olduğu aşağıdaki referanslarla tespit edilmiştir (Mertens, 2006), [2].

Ulaşılan bilgilere göre bunun nedeni şöyle açıklanmaktadır :

- Ortamdaki yoğun klorür nedeniyle anotlar verilen akıma göre daha hızlı aşınmakta ve bu sebeple banyodaki metal konsantrasyonunu kontrol etmek zor olmaktadır. Bu banyoların klorürlü olması başlıca nedendir. Floroboratlı, metansülfonatlı ya da sülfatlı asidik banyolara rastlanmamıştır.
- Bu tür banyolarda hem nikel anot hem de çinko anot için iki ayrı redresör gerekmektedir. Bu da proses kontrolünü oldukça zorlaştırmaktadır.

Bu nedenle bu çalışmada alkali tip bir banyo ve alkali ortamda inert (çözünmeyen) bir anot olan nikel kaplı demir plakalar kullanılmıştır.

Yukarıda belirttiğimiz gibi çalıştığımız banyoda yoğun hidroksit vardır. Alkali ortamda hemen hemen tüm metaller çöker. Burada da nikel ve çinkonun çökmesi gerekir. Çünkü çinkonun çözünürlük sabiti $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$ ve nikelin çözünürlük sabiti $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-15}$ dir. Öte yandan çinkonun hidroksit ile yaptığı zinkat kompleksinin $Zn(OH)^{4-}$ formasyon sabitinin çok yüksek olması nedeniyle ($K_f = 4.6 \times 10^{17}$) pH değeri 9.5'tan fazla oldukça çinko hidroksit tekrar çözünmeye başlar. Ancak bu nikel için söz konusu değildir. Bu nedenle nikeli alkali ortamda çökmeden stabilize edecek bir kompleksana gereksinim vardır. Bu amaçla internette önerilen bir çok kompleksandan, kolay bulunması nedeniyle TEPA (tetraamin pentamin) ile DETA (dietilen triamin) seçilmiştir. Ayrıca ıslatıcı olarak TEA (trietanol amin) seçilmiştir. TEA seçmenin iki önemli nedeni vardır. Birincisi kolay bulunur ve ucuzdur, ikinci neden ise kompleks yapma özelliğidir.

Parlatıcı olarak, BASF-TURK firmasının önerisi ile PPS (3-sulfo propil piridin betain) ile

PME (propargil alkol etoksilat) seçilmiştir.

TEPA ile 10, 20, 30, 40 ve 50 g/lt ile kaplama yapıldığında Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi

TEPA konsantrasyonu arttıkça kaplamadaki nikel oranı düşmeye başlamıştır. Ancak 40 g/lt'den itibaren tekrar yükselmeye başlaması doğru konsantrasyonun 30-40 g/lt olduğunu göstermiştir. Bu nedenle alt limit olan 30 g/lt'nin % 20 fazlası 36 g/lt olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 TEPA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri

| TEPA | Kaplamada Nikel Oranı | X-RAY ölçüm No. |
|---|---|---|
| 10 g/lt | 18.0 % | 279 |
| 20 g/lt | 17.2 % | 283 |
| 30 g/lt | 15.8 % | 295 |
| 40 g/lt | 16.1 % | 314 |
| 50 g/lt | 16.7 % | 313 |

Kaplamadaki nikel istenen orana düşürülmemesine rağmen, bu arada bir ıslatıcı çalışması gerekir. Şayet kaplamadaki nikel oranını düşürebilmek amacıyla yeni bir kompleksan çalışması yapılırsa, istenen orana ulaşıldıktan sonra yapılacak bir ıslatıcı çalışmasında, TEA'nın kompleksan etkisi nedeniyle bu kez kaplamadaki nikel oranı alt limit olan %12'nin altına düşecektir, bu nedenle ikinci bir kompleksan yerine ıslatıcı amaçlı TEA ile çalışılmaya başlanmıştır. Denemelerde 10, 15 ve 20 g/lt TEA ile çalışılmıştır. Islatıcının etkisi plakanın her tarafında aynı olmakla birlikte en belirgin alçak akım bölgesinde görülür. Bu amaçla yapılan çalışma göz kontrollü yapılarak en iyi sonuç 10-15 g/lt ile alınmıştır. Bu nedenle TEA konsantrasyonu 12 g/lt olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 TEA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri

| TEA | Kaplamada nikel oranı | X-RAY ölçüm No. |
|---|---|---|
| 10 g/lt | 15.6 % | 383 |
| 15 g/lt | 15.2 % | 112 |
| 20 g/lt | 15.1 % | 381 |

Ancak kaplamadaki nikel oranı hala istenen % 15'in altına düşmediği için ikinci kompleksan olarak DETA denenmiştir. DETA ile 0.2, 0.4, 0.6, ve 0.8 g/lt ile kaplamalar yapılmıştır. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi DETA konsantrasyonu arttıkça kaplamadaki nikel oranı düşmeye başlamıştır. Ancak Ni oranı 0.8 g/lt'den itibaren tekrar yükselmeye başlayınca doğru konsantrasyonun 0.6 g/lt olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3 DETA ile yapılan kaplamaların X-RAY DAL cihazı ile yapılan ölçümleri

| DETA | Kaplamada Nikel Oranı | X-RAY ölçüm No. |
|---|---|---|
| 0.2 g/lt | 14.9 % | 293 |
| 0.4 g/lt | 14.3 % | 308 |
| 0.6 g/lt | 12.6 % | 111 |
| 0.8 g/lt | 13.5 % | 239 |

Buraya kadar olan denemelerde Ni oranının yeterince düşürülmesi hedeflenmiştir. Bundan sonra kaplamanın parlatılması işlemlerine geçilmiştir.

Bu amaçla BASF firması ile temas kurulmuş ve onların önerisi ile Çizelge 3.4'deki Golpanol PPS değerleri baz alınarak çalışma yapılmıştır. 20- 40 ppm iyi sonuç verince Golpanol PPS miktarı 30 ppm olarak belirlenmiştir.

Aynı şekilde Çizelge 3.5'deki Golpanol PME değerleri baz alınarak çalışma yapılmış, 200-400 ppm arası iyi sonuç verince kullanım miktarı 250 ppm Golpanol PME olarak belirlenmiştir.

Bundan sonra banyonun inorganik parametreleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Aşağıda verilmiş olan banyo kompozisyonu en iyi sonuç alınan kompozisyondur. Ancak etkisini anlamak amacıyla banyoya 1 g/lt'lik kısımlar halinde çinko ilave edilmiştir. En uygun çinko/nikel oranı 6-7 dir. Bu oran çinko lehine arttığında kaplamada çinko miktarı artmakta ve kaplama matlaşmaktadır. Daha sonra banyoya her seferinde 0.2 g/lt $Ni^{+2}$ ilave edilmesi ile bu kez çinko/nikel oranı nikel lehine artmış ve kaplamadaki nikel miktarı da artmıştır. Bu durumda kaplamanın parlaklığı da artmaya başlamıştır. Kaplamadaki nikel oranı % 15'i geçtikten sonra kaplamada kırılganlık riski baş göstermiştir. Bu nedenle $Ni^{+2}$'nin 1.5 g/lt olarak tutulmasına karar verilmiştir.

Kullanılan kompleksan ve ıslatıcıların miktarları ayrı ayrı çalışmalar ile belirlenmiştir. Ancak daha sonra yapılacak ilavelerde herhangi bir karışıklığa dolayısıyla aralarındaki oranın bozulması riskine karşı bu kimyasallar gerekli oranda karıştırılarak bir ilave katkısı oluşturulmuştur. Böylece bu karışımdan ne kadar ilave edilirse edilsin, aralarındaki oran bozulmamıştır. Bu karışıma BASE adı verilmiştir. Bu katkının parlaklığı arttırdığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak kullanılan banyo kompozisyonu şöyle belirlenmiştir :

10.0 g/lt metalik çinko (çinko oksit)

120.0 g/lt sodyum hidroksit

1.5 g/lt metalik nikel (nikel sülfat)

36.0 g/lt TEPA

12.0 g/lt TEA

0.6 g/lt DETA

32.0 ppm PPS

250.0 ppm PME

İşletme parametreleri ise, sıcaklık, 20-30 ºC, akım yoğunluğu, 1-3 $A/dm^2$, kaplama hızı, 0.3 mikron/dakika olarak uygulanmıştır.

**KAYNAKLAR**

Akgün, O.V., (1984), "Elektrolitik Fe-Cr-Ni Üçlü Alaşım Kaplamalar", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Bajat, J.B., Kacarevic, Ş.Z., Stankovic, V.B., Maksimovic, M.D., (2000), " Progress in Organic Coatings", 39:127.

Brenner, A., (1963), "Electrodeposition of Alloys", Academic Press.

Heydarzadeh Sohi M., Jalali, M., (2003), "Study of The Corrosion Properties of Zinc–Nickel Alloy Electrodeposits Before and After Chromating", Department of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, University of Tehran, P.O. Box 11365-4563, Tehran, Iran İsfendiyaroğlu, A., Saraç, A.S., (1980), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 49-56, İstanbul.

Jiang, Y.F., Liu, L.F., Zhai, C.Q., Zhu, Y.P., Ding, W.J., (2005), "Thin Solid Films", 232 - 237, 484.

Koehler, W.A., (1944), "Principles and Applications of Electrochemistry", John Wiley and Sons Inc.

Lee, H.Y., Kim, S.G., (2000), "Characteristics of Ni Deposition İn an Alkaline Bath for

Zn-Ni Alloy Deposition On Steel Plates", Metal Processing Research Center, Korea Institute

of Science Technology, P.O Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, South Korea

Lowenheim, F.A., (1963), "Modern Electroplating", John Wiley and Sons Inc.

Lowenheim, F.A., (1974), Ed. 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc.

Lutter, E., Benninghoft, A., Kramer, O.P., (1960), "Eugen G. Levze Verlag", Saulgav/WTTBG.

Mantell, C.L., (1960), "Electrochemical Engineering", 4th Edition, Mc Graw. Hill Book Co. Inc.

Mertens, M., (2006), "Electroplated Zinc Nickel", ENTHONE, Metal Finishing, 24-27.

Palin, G.R., (1969), "Electrochemistry for Technologists", Pergamon Press.

Raub, E., Müller, K., (1967), "Fundementals of Metal Deposition".

Saraç, A.S., (1995), "Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler", Çağlayan Kitabevi.

Shibli, S.M.A, Manu R., (2004), "Process and Performance İmprovement of Hot Dip Zinc Coating by Dispersed Nickel In the Under Layer", Department of Chemistry, University of Kerala, Kariavattom Campus, Thiruvananthapuram, Kerala-695581, India

Wolter, N., (1966), "The Investigation of Electroplating and Related Solutions with The Aid of Hull Cell", Robert Dropar Ltd.

## İNTERNET KAYNAKLARI

**[1]** www.imagineering-inc.com

**[2]** www.metalfinishing.com/editors_choice/articles/060609_Electroplated_Zinc_Nickel.htm

**ÖZGEÇMİŞ**

| | | |
|---|---|---|
| Doğum tarihi | 05.12.1978 | |
| Doğum yeri | Trabzon | |
| Lise | 1993-1996 | Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi |
| Lisans | 1997-2001 | Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü |
| Yüksek Lisans | 2001-Devam ediyor | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Ana Bili Dalı, Kimya Müh. Programı |