

# 10. DERS

## ELEKTROMETAL KAPLAMA TEKNİĞİ

ALAŞIM KAPLAMA BANYOLARI  
BÖLÜM 1



# ELEKTROMETAL KAPLAMA TEKNİĞİ II

## DERS 10

### METAL ALAŞIM KAPLAMA BANYOLARI (1)

#### İÇİNDEKİLER

<u>BAŞLIK</u>	<u>SAYFA</u>
<b>PİRİNÇ KAPLAMA (Bakır ve çinko alaşımı, Cu-Zn)</b>	
Alaşım kaplamanın temelleri	1-10
Alaşım kaplamada 5 etmen	9-10
Alaşım kaplamada verimlilik	10-11
Pirinç kaplama banyoları	11-12
Pirinç banyosunun çalıştırılması	12-15
Bir diğer pirinç reçetesi	15
Pirinç kaplama parlaticıları	16-17
Dökme demir üstüne pirinç kaplama	17
Pirinç kaplama banyosunun kontrolü	17-22
Pirinç banyolarında hata giderme	22-26
Kötü pirinç kaplamaların sökülmesi	27
<b>BRONZ (TUNÇ) KAPLAMA (Bakır ve kalay alaşımı, Cu-Sn)</b>	
Sahte bronz banyoları	28
Sahte bronz banyolarının kontrolü	29
Diğer sahte bronz banyoları	30
Kadmiyum bronz banyosu	31
Gerçek bronz kaplama banyoları	32-35
Oksalat banyosunun kontrolü	35
Stanatlı siyanür banyosu	36-39
Üçlü bronzlar	39
<b>ALAŞIM ALTIN KAPLAMA</b>	
Giriş	40-41
Altın alaşımlarının karatı (ayarı)	42
Termik ve Elektro kaplanmış altın alaşımları	42

# ELEKTROMETAL KAPLAMA TEKNİĞİ II

## DERS 10

### METAL ALAŞIM KAPLAMA BANYOLARI (1)

#### İÇİNDEKİLER

<u>BAŞLIK</u>	<u>SAYFA</u>
İki temel kural	42
Altın kaplama renklerini etkileyen faktörler	43-50
Renkli altın reçeteleri	51-52
Altın alaşım banyolarının çalıştırılması	53-54
Yüksek ayarlı altın kaplama	55
Altın alaşım banyolarının analizi	56
Kalitesiz kaplamaların sökülmesi	56
Elektronikte altın alaşım kaplama banyoları	57-58
Alaşım altın kaplamada karşılaşılan vakalar	59
Seçilmiş referanslar	60
Sınav: Ders 10	61

## PİRİNÇ KAPLAMA

**PİRİNÇ (Bakır ve çinko alaşımı, Cu-Zn)**

### **ALAŞIM KAPLAMANIN TEMELLERİ:**

Ders 1'de öğrendiğiniz üzere, kaplanabilir metal iyonları içeren bir elektrolitten direkt elektrik akımı geçirilirse elektrik enerjisinin bir kısmı kimyasal enerjiye dönüşür ve metal, işlemin bir parçası olarak katotta kaplanır.

Kaplanabilir iki metalin iyonları elektrolitte mevcut ise ve içinden akım geçiyorsa ne olur?

Metallerin alaşım kaplamalarına dair karmaşık ve ilerlemiş teorilerin olmakla birlikte, biz alaşım kaplamayı tek metal kaplama konusunu ele aldığımız zamanki bakış açısından ele alacağız. Bu bakış açısı enerji ve iştir.

*Elektrik enerjisi birkaç metalin iyonlarını içeren bir çözeltilerden geçiyorsa, bu metalik forma indirgenecek en kolay metal ilk önce kaplanacak olandır.*

Bu, 'enerji her zaman en kolay yolu takip eder' temel ilkesine bağlıdır.

Ders 2'de öğrendiğiniz üzere, metalin elektromotor serisindeki yeri ne kadar düşük (aşağıda) olursa, diğer her şey eşitken metalik bir forma indirgemek o kadar kolay olur. Düşük metaller dediğimiz ise yüksek metal serilerinden daha ASİL olanlardır. Daha ASİL metallerin çözünmesi ya da iyonik şekle dönmesi zordur ancak, iyonik şekle döndükleri zaman metalik şekle geri sokmak da kolaydır. Elektromotor serilerdeki diğer daha az ASİL metallerin çözünmesi ya da iyonik şekle dönmesi daha kolaydır ancak indirgemek ya da metalik şekle geri sokmak daha zordur. Seride belirtildiği gibi metal potansiyeli, söz konusu metalin indirgenmesinin kolaylık ya da zorluğunun bir ölçütüdür.

Elektrik enerjisi her zaman en kolay yolu takip edeceğinden, alaşım kaplama işi elektrolitte mevcut bulunan metallerin enerjiye, eşit kolaylıkta bir yol sunmalarından ibarettir. Bu başarıyla yapıldığı taktirde elektrik enerji geçişi, iki ya da daha fazla metal iyonlarının katı metal ve gerçek alaşım oluşturmak için eşzamanlı olarak indirgenmesine yol açacaktır.

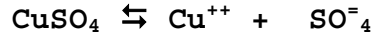
## EKT-10-2

Şimdi bu bölümün konusu olan bakır ve çinko alaşımı pirinci ele alalım.

Ders 2' deki elektromotor seri tablosuna bakarsanız, bakırın potansiyelinin  $-0,34$ , çinkonun potansiyelinin  $+0,76$  volt olduğunu gösteriyor. Buna göre, bakır çinkodan çok daha asal olup, serbest bakır ve çinko iyonları içeren bir çözeltiye elektrik enerjisi verilirse bakırın kendi kendine kaplanacağını bekleyebiliriz.

Bu basit olgunun doğruluğunu, bakır sülfat 1 normal ve çinko sülfat 1 normal olacak şekilde bir çözelti hazırlayarak görebilirsiniz. Kurşun anot ve bakır katot kullanarak  $0,54$  A/dm<sup>2</sup> lik akım yoğunluğunda olacak şekilde elektrik enerjisi verin. Kaplama bakır olacaktır.

Burada karşılaşılan sorun, serilerde metalleri nasıl yakınlaştırabileceğimizdir. Bir metal indirgemenin kolaylığı, metalin çözeltideki iyonlaşma miktarı ile son derece ilgilidir. Çünkü tüm metal tuzları suda çözündüğünde iyonlaşırken, bazıları diğerlerinden daha çok iyonlaşırlar. Böylece bakır sülfat suda çözündüğünde, iyonlaşma işlemi

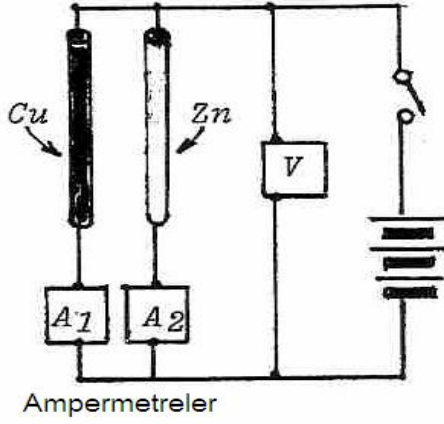


şeklinde olur ve tepkimenin %100 tamamlanması gerekli değildir. Reaksiyon soldan sağa olduğu gibi sağdan sola da gidebilir ve bakır sülfatın belli bir yüzdesinin ayrılmadığı ya da iyonlaşmadığı, bunun dışındaki miktarının iyonlaştığı bir denge noktasına ulaşır. Elektrolitte oldukça fazla miktarda bakır iyonu varsa, bunlar indirgenmek üzere katotta mevcut bulunacak ve çinko iyonları mecazi anlamda 'sokakta bırakılmış' olacaktır. Yeterli bakır iyonu oldukça elektrik enerjisi çinko iyonlarından çok bakır iyonlarını tercih edecektir. Farz edin ki bir yolunu bularak mevcut tüm bakır iyonlarını indirgedik – bu durumda enerji çinko iyonlarıyla da temas haline geçer!

Bunu yapmanın en kolay yolu daha az bakır sülfat eriterek, daha az bakır iyonu bulunmasını sağlamaktır. Böylece sadece 0,0001 Normal bakır sülfat içeren bir çözelti hazırladıysak ve 1 Normal çinko sülfat bulunması durumunu muhafaza ettiysek bakır iyonlarına nazaran daha fazla çinko iyonu mevcut olur; enerji, sayısal fazlalığı nedeniyle az da olsa çinko iyonlarıyla da temas halinde olmak zorundadır.

Basit bir örnek vermek gerekirse, biri bakır diğeri de çinko olan iki çubuk düşünelim. Her ikisi de 30 cm uzunluğunda ve yüzey alanları 10 dm<sup>2</sup> olsun. Bunları şekildeki gibi bir elektrik devresinde bağlıyoruz. Bakırın elektriksel direnci çinkonunkinin kabaca 1/4'ü kadar olduğundan, enerjinin çoğu (80%'i) bakır çubuktan geçecektir. Çinko çubuktan daha fazla

Şekil 1  
METAL ALAŞIM KAPLAMA ANALOJİSİ

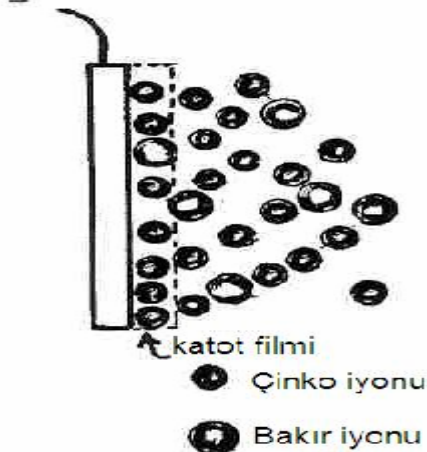


elektrik geçmesini istiyorsak bakır çubuğun kesiti çinkonun kesitinin 1/4'ü olana kadar inceltebiliriz ve bu şekilde aynı akımın her iki çubuktan da geçmesini sağlarız. Bakır çubuğu yeterince inceltirsek çinko çubuktaki akımın istenilen yüzdeliğini de ayarlayabiliriz.

Değişmeli olarak akım istediğimiz yönde dağıtılınca kadar, çinko çubuğun çapını istediğimiz miktarda yükseltebiliriz. Bunlar istenilen enerji dağılımını elde etmek için kullanılacak hilelerdir.

Çinkonun bakırla birlikte kaplanmasında, bakır sülfat konsantrasyonunun indirgenme hilelerinden yararlanabiliriz böylece çok az bakır iyonları olup, çok pratik olmamakla beraber işe yarar. Pratik olmamasının nedeni, herhangi ölçülebilir akım ilettiğiniz anda katot çevresinde mevcut bulunan birkaç bakır iyonlarının çinko ile kaplanması ve çözeltiyi bakır iyonlarından tamamıyla yoksun olarak katodun çevresinde bırakmasıdır. Bu olduğu vakit, sadece çinko kaplanır ve hiçbir alaşım kaplama oluşmaz! Bu durum aşağıdaki diagramdan da anlaşılabilir.

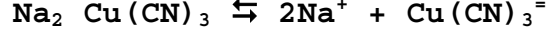
Şekil 2  
METAL ALAŞIM KAPLAMA



Bundan dolayı bakır sülfat konsantrasyonunu azaltmak bir işe yaramayacak ve başka bir yol bulmak zorunda kalacağız. Suda çözündüğünde neredeyse hiçbir serbest bakır iyonunun çözeltide bulunamayacağı karmaşık bir formda iyonlaşan bakır bileşikleri vardır. Bu tür bir bileşiğe bir örnek, Na<sub>2</sub>Cu(CN)<sub>3</sub> formüllü sodyum bakır siyanürdür.

#### EKT-10-4

Suda çözüldüğünde aşağıda gösterildiği şekilde serbest sodyum iyonları ve karmaşık bakır siyanür iyonu oluşturmak için iyonlaşır.



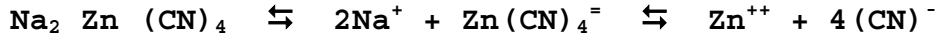
Karmaşık bakır siyanür iyonu, aşağıda gösterildiği gibi birkaç serbest bakır iyonu oluşturmak için ikinci bir iyonlaşmaya uğrar.



Çözeltide mevcut bakır iyonlarının miktarı o kadar azdır ki çözelti sıradan bir bakır tuzu çözeltisi gibi davranmaz. Bunu daha önce yaptığınız demir çivi deneyi ile görmüştünüz.

Eğer elektromotor kuvveti, sodyum bakır siyanür çözeltisi içinde duran bakır bir çubuk kullanarak ölçülürse, bakır potansiyelinin -0,34 volt değil +1 volt olduğu görülecektir! Diğer bir deyişle potansiyel, basit bir çinko tuz çözeltisindeki çinkodan daha az asal olana kadar serideki bakırı yükseltmek için değiştirilmiştir!

Basit bir çinko tuz çözeltideki bakır siyanür iyonu ile karşılaştırılamayacağından çinko, sodyum çinko siyanür  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  olarak bu yeni çözeltiye eklenebilir. Çinkonun iyonlaşması bakır için belirtilene benzer bir yol ile gerçekleşir.



Sonuç olarak çinko iyonu da daha az asil yapılmıştır ancak çinkonun değişimi, yeni çözeltideki potansiyeli +0,76 volttan +1,2 volta değiştiği için bakırdakinden daha azdır.

Esasında, karmaşık bir bileşik kullanarak yaptığımız iş, çözeltide bulunan bakır iyonları sayısını çok küçük bir miktara düşürmektir. Elbette buna evet diyeceksiniz, ancak bakır sülfat konsantrasyonunu indirgeyerek aynı şeyi daha önce yapmıştık ve kullanışlı bir yol değildi.



## EKT-10-5

Ancak buradaki durumda şöyle bir fark vardır: Karmaşık siyanür bileşiğinde çok az bakır iyonu mevcut olmakla birlikte, *bakır siyanür iyonları daha fazla bakır iyonuna ihtiyaç duyulduğunda bunu sağlayacaktır.*

Seyreltilmiş bakır sülfat çözeltisinde, katodun yakınlarındaki mevcut olan az miktardaki bakır iyonu kaplandıktan sonra artık daha fazla kaplayamazsınız. Bakır siyanür çözeltisinde ise, birkaç bakır iyonu katot üzerinde kaplandığı anda bakır siyanür iyonları, daha fazla bakır iyonları oluşturmak üzere anında ayrışır. [ $\text{Cu}(\text{CN})_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 3(\text{CN})^-$  reaksiyonu sağ tarafa doğru işler.] Katodun yakınlarında her zaman bakır siyanür iyonları mevcut olduğu için, ihtiyacınız olduğu anda daha fazla serbest bakır iyonu uygun durumda bulunabilecektir!

O zaman bu başarılı bir hiledir ve pirinç alaşımı kaplamayı mümkün kılar. Ancak hatırlamamız gereken genel kural şudur; hile vasıtası ile çinko indirgemeyi bakır indirgeme gibi kolaylaştırdık, böylece enerji geçişlerini eşit derecede kolaylaştırmış olduk. İstenilen alaşım kaplamayı gerçekleştirmede kullanılabilecek diğer hile türleri de vardır ancak genellikle temel kurallar aynı kalır: ENERJİ YOLLARINI EŞİTLERSENİZ, BÖYLECE ALAŞIM KAPLAMA YAPABİLİRSİNİZ. Diğer bir deyişle: ALAŞIM KAPLAMAYI TEK BİR METALİN KAPLANMASINDAN DAHA KOLAY HALE GETİRİRSENİZ ALAŞIM KAPLAYABİLİRSİNİZ.

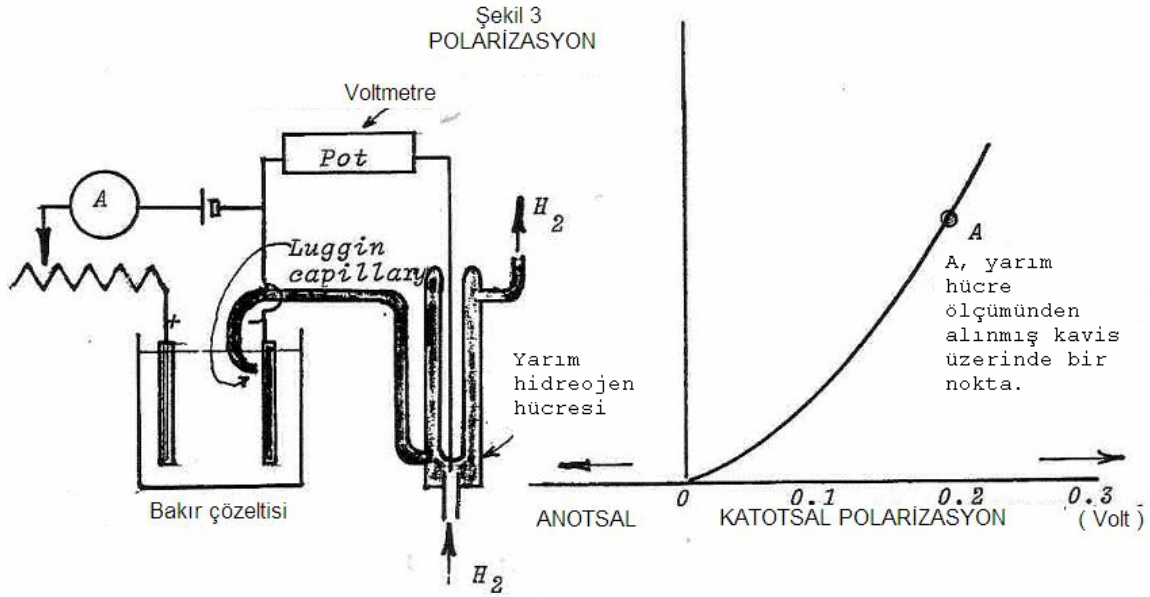
Alaşım kaplamaya bakmanın diğer bir yolu da kutuplaşma (polarizasyon) eğrileridir. Peki polarizasyon eğrisi nedir? Çok basit. Polarizasyon eğrisi; metalik bir elektrodun, potansiyeli bilinen standart bir elektrot kullanılarak (örneğin hidrojen elektrot) akım yoğunluğuna karşı ölçülen elektriksel potansiyelini simgeleyen bir eğridir. Kulağa karmaşık geliyor ancak oldukça basittir. Bir diyagram işimizi kolaylaştıracaktır. Şekilde bakır kaplanırken, bakır elektrodun elektrik potansiyeli diyelim ki bakır siyanür çözeltisinde ölçülüyor.

İlk olarak, elektrodun potansiyeli nasıl ölçülür? Ders 2'de elektromotor serilerden konuşurken bu konuya bir giriş yapmıştık. Şimdi biraz daha detaylı görelim.

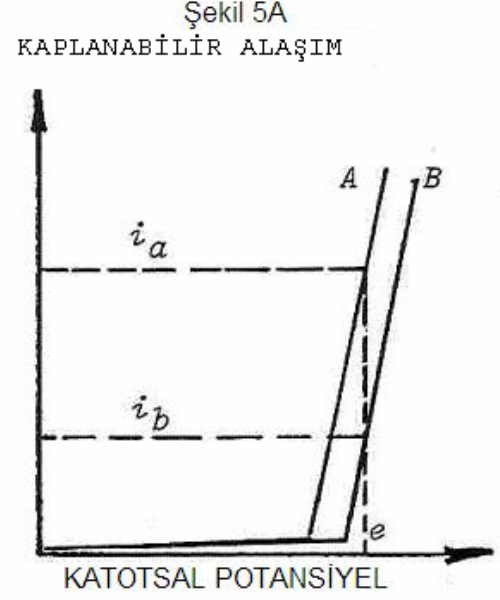
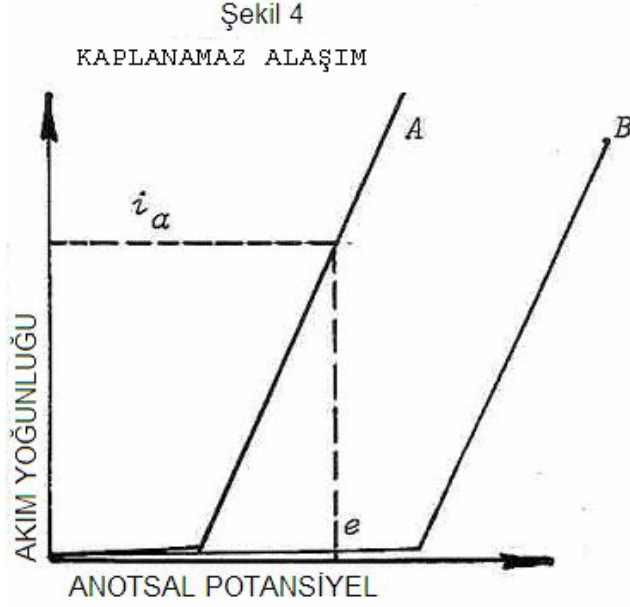
Kaplama banyosuna bir gerilim (voltage) uygulandığında banyoda oluşacak toplam gerilim, katottaki gerilim düşümü artı çözeltiden geçerken oluşan gerilim düşümü artı anottaki gerilim düşümü artı ilk üç madde ile karşılaştırıldığında genellikle pek de önemli olmayan, metalik bağlantılar içinden geçerken oluşan gerilim düşümüne eşittir.

Katottaki voltaj (gerilim) düşüşü ile söylemek istediğimiz *katot potansiyelidir*. Peki bunu nasıl ölçeceksiniz? Bu ölçümü, potansiyeli bilinen ve belli şartlarda iken sabit olan bir elektrot ile karşılaştırarak yapabilirsiniz. Bu sizin standardınız olacaktır. Basitleştirilmiş diyagramda bakır katot diyelim ki bakır siyanürlü bir çözeltide bakır kaplanıyor. Bu bakır tabakaya hidrojen elektrot tuttururuz (ya da kalomel elektrot). Yapmamız gereken şey bakır levhayı ve hidrojen elektrotu, minyatür serbest bir pil oluşturmak için gerçek kaplama işlemi devam ederken gösterildiği gibi bağlamaktır. Bu minyatür pil tarafından üretilen ve potansiyometre ile ölçülen tüm gerilim diyelim ki 0,35 volt olsun. Bilinen şartlar altında hidrojen elektrot 0,01 volt potansiyel (yarı hücre potansiyeli) üretir, o zaman verilen işlem şartları altında katottaki voltaj düşümünün  $0,35 - 0,01 = 0,34$  volt olduğunu biliyoruz. İşte bu şekilde hesaplanır.

Katodun belli bir alanı olduğundan ve bir ampermetreden toplam akımı ölçebileceğimizden, ölçme esnasındaki akım yoğunluğunu artık biliyoruz. Pekala, bu akım yoğunluğu ve katot potansiyeli bize polarizasyon eğrileri üzerindeki bir tek ucun yerini verir. Siyanür çözeltisinde kaplanmış bakır gibi bir metalin basitleştirilmiş polarizasyon eğrisi Şekil 4'teki gibi görünür, eğrinin üzerindeki her bir değer yukarıda tanımladığımız yöntem ile elde edilmiştir.

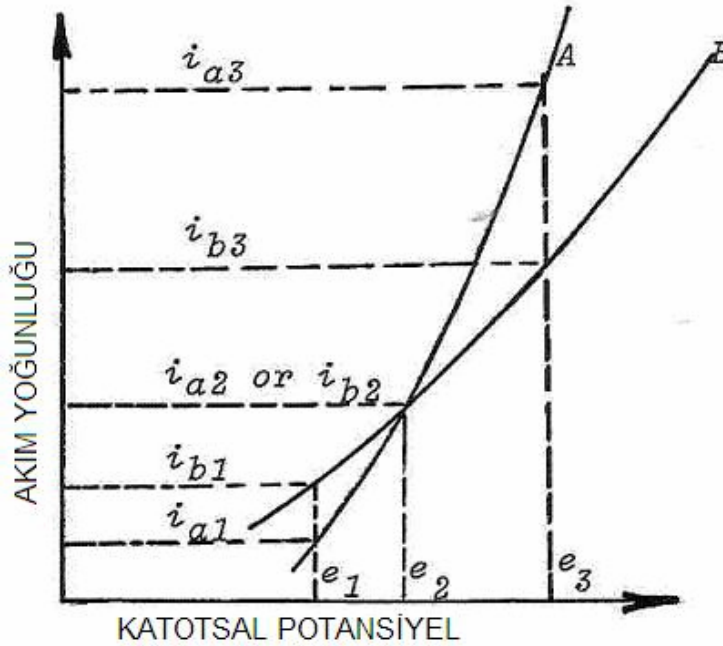


## ALAŞIM KAPLAMANIN TEMELLERİ



Şekil 5A'da kaplanan A metalinin B metalinin ağırlığına oranı,  $A/B = K_a \cdot i_a / K_b \cdot i_b$  dir. Burada K metalin Faraday sabitidir. Burada hiç hidrojen kaplanmadığı varsayılmıştır.

ŞEKİL 5B  
KAPLANABİLİR METAL ALAŞIM



e3'te kaplama, A metalinin içinde B'den daha zengin olacaktır. e2'de iki metal  $K_a/K_b$  oranına kaplanacaktır ve e1'de kaplama, B metalin de daha zengin olacaktır

Şimdi aynı grafiğe C metali üzerine kaplanan diğer bir B metali için polarizasyon eğrisini çizelim. B metalinin polarizasyon eğrisi ikinci eğri ile gösterildiği gibidir. Bu B metalinin A metali ile birlikte kaplanmasını umabilir miyiz? Cevap, sizin de gördüğünüz gibi hayır olacaktır. Çünkü makul bir katot potansiyeli, B metali ile akım akışı oluşturmayacaktır. Bu da temel olarak daha önce verilen enerji kuramıdır: Kaplaması en kolay olan bu metal kaplanacaktır. (Bu bağlamda hidrojeni bir metal olarak düşünebilirsiniz).

Polarizasyon eğrileri birçok değişkene bağlı olduğu için iki eğriyi Şekil 5'te gösterildiği gibi birbirine daha yakınlaştırmak mümkündür. Bunun nasıl yapılacağı daha önce anlatılmıştır. Bilinen katot potansiyeli  $e_1$ ' in A metalinde belli bir akım yoğunluğu ve B metalinde belli bir akım yoğunluğu oluşturduğunu görebilirsiniz. Artık enerji yolları özdeş olup, A ve B metalleri C metali üzerine birlikte kaplanacak ve alaşım oluşturacaktır. Tabii ki kaplanan A metali miktarı A metalinin Faraday sabitine ve  $i_a$  akım yoğunluğuna bağlıdır. Kaplanan B metali miktarı da aynı şekilde B metalinin Faraday sabitine ve  $i_b$  akım yoğunluğuna bağlıdır. Kaplanan A ve B metallerinin ağırlıklarının birbirine oranı  $K_a i_a / K_b i_b$  olacaktır.

Burada ele aldığımız oldukça basit bir durum idi. Polarizasyon eğrileri daha karmaşıktır ve sıcaklık, bileşim vb. pek çok değişkenden etkilenirler. Aslında birbirlerine d bağlıdırlar ve biri diğeri üzerinde etki sahibi olabilir! Bu yüzden ikinci şekilde gösterilen durumda her iki eğri çapraz geçişlidir. Çapraz geçiş ucunda B'ye kaplanan A metalinin miktarı yalnızca gram eşitlik ağırlığı oranında olacaktır. Her iki metalin de o anda yaklaşık olarak eşit Faraday' a sabiti olduğunu varsaydığımız da potansiyel düşürülürse daha fazla b metali kaplanacaktır, diğer taraftan potansiyel çapraz geçiş ucu üzerine arttırılırsa daha fazla A metali kaplanacaktır.

Kısaca bu, karmaşık bir konu olan alaşım kaplamanın basitleştirilmiş bir hikayesidir. Daha teorik detaylar istiyorsanız dersin son kısmında bulabileceğiniz referanslara bakınız. Şimdi işin uygulama kısmına geri dönelim!

## EKT-10-9

Alaşım kaplamak için gerekli şartları sağladıktan sonra, kaplanan bu alaşımın bileşimini nasıl kontrol edebiliriz? Alaşım kaplandıktan sonra bileşimi kontrol edilemeyeceği için alaşım kaplamanın pratik değeri az olduğundan bu konu önemlidir.

Genel olarak alaşım kaplamanın bileşimini kontrol eden BEŞ etmen vardır. Bunlar: AKIM YOĞUNLUĞU, SICAKLIK, KARIŞTIRMA, KİMYASAL BİLEŞİM VE KONSANTRASYON. Bu beş etmen aşağıdaki şekilde işlev görmektedir:

**AKIM YOĞUNLUĞU:** Akım yoğunluğundaki bir artış genellikle daha az asal olan metalin kaplamadaki miktarını arttıracaktır. Bu yüzden örneğin pirinçte, akım yoğunluğunu yükseltmek kaplamadaki çinko yoğunluğunu yükseltecektir. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: Daha asal bir metali kaplamak kolay olduğundan, az asal metallerin çok daha önünde kaplanmaya eğilimlidir. Akım yoğunluğunu yükseltmek daha asal metallerin katot çevresinden daha hızlı tükenmesine yol açar. Bu bölgede daha az asal olan metal konsantrasyonu yükselir ve dolayısıyla daha çok miktarda az asal metal kaplanır. Umarım kulağa kafa karıştırıcı gelmiyordur! Esas olarak akım yoğunluğunu arttırarak asal metal kıtlığı üretmiş oluruz, bu yüzden daha az miktarda asal metal kaplanır. Buna karşılık, AKIM YOĞUNLUĞUNU DÜŞÜRMEK ASAL METAL MİKTARINI ARTIRIR. Üçüncü sayfadaki şekil 2'ye bakınız.

**SICAKLIK:** Sıcaklık, alaşımın bileşimini şu şekilde kontrol eder:

ALAŞIM BANYOLARININ SICAKLIĞINI ARTIRMAK KAPLAMADAKİ ASAL METAL MİKTARINI ARTTIRIR. Bunun nedeni sıcaklıktaki bir artışın genellikle asal metalin iyonlaşma oranını daha az asal olan metallere göre daha hızlı arttırmasıdır. Daha fazla sayıda asal metal iyonu mevcut ise daha hızlı kaplanacaktır. Bu yüzden bakır kaplamada sıcaklığı yükseltmek kaplamadaki bakır miktarını artırır.

**KARIŞTIRMA:** BİR ALAŞIM KAPLAMA BANYOSUNDA KARIŞTIRMA MİKTARINI ARTTIRMAK GENELLİKLE KAPLAMADAKİ DAHA ASAL OLAN METAL MİKTARINI ARTTIRIR. Bunun sebebi, daha fazla sayıda asal metal iyonunun katot ile temas etmesi ve bunları kaplaması kolay olduğu için daha fazla metalin kaplanmasıdır.

**KİMYASAL BİLEŞİM:** Kimyasal bileşim (kompozisyon) alaşım kaplama bileşimini çok açık şekilde kontrol eder, çünkü çeşitli kimyasal bileşikler kullanarak katottaki temel metal iyonlarının iyonlaşması veya üretimi artırılabilir ya da azaltılabilir. Bu kategori dâhilinde pH ya da banyonun göreceli olarak asidik veya bazik olması bulunur. Burada hiçbir genelleme yapılamaz ancak, genellikle bu katkı kimyasalları ya da katot tabakasında daha yüksek bir polarizasyon üretme eğiliminde olan durumlar, kaplamadaki asal metal miktarının azalmasına yol açar.

**KİMYASAL KONSANTRASYON:** Burada yine hiçbir genelleme yapılamaz ancak çözeltideki bir metalin daha yüksek konsantrasyonda (derişimde) bulunması kaplamanın yapısında daha fazla miktarda bulunması ile sonuçlanacaktır. Ancak kontrol altında olan iyonlaşma oranı olduğundan bu her zaman doğru olmayabilir. Kolay iyonlaşmayan bir metal tuzunun çok yüksek konsantrasyonu, çok kolay iyonlaşan küçük miktarda bir metal tuzu kadar etkili olmayacaktır.

Şimdi pirinç kaplamaya geri dönelim:

**ALAŞIM KAPLAMA OLARAK PİRİNCİN KULLANIM ALANLARI:** Pirinç muhtemelen en sık kaplanan alaşım metaldir. Dekoratif kaplamada ve metal ile kauçuk arasında daha sıkı bir bağ kurmak için çelik üstüne kaplandığı kauçuk endüstrisinde son derece yaygın bir kullanımı vardır.

**ALAŞIM KAPLAMADA VERİM:** Alaşım kaplamada verimliliği belirlemek karışık bir meseledir ancak kolaylaştırılabilir. Bunu yapmanın en kolay yolu, çinko %100 verimlilikte ve bakır da 100% verimlilikte kaplanırken çinko ile bakırın aynı anda kaplanma verimliliğinin %100 olduğunu kabul etmektir. Bu, akımın çinko ve bakır arasında kaplanan metallerin ağırlığına göre dağıtıldığını varsaymaya eşdeğerdir. Demek istediğimizi örneklemek için 2 amper-saatlik elektrik enerjisi geçişinden sonra katotta 3 gramlık pirinç kaplama elde edildiğini farz edelim. Bu kaplama analiz edilirse ağırlıkça %80 bakır ve %20 çinkodan oluştuğu görülür. %100 verimlilikte, bir bakırlı iyon çözeltisinden her amper saat geçişinde 2,37 gram bakır kaplanacağından ve 100% verimlilikte, 1 amper saat geçince 1,22 gram çinko çökeceğinden; 1 gramda 80-20 pirinç kaplaması elde etmek için;

## EKT-10-11

$$\frac{0,8}{2,37} = 0,338 \text{ amper-saat} + \frac{0,2}{1,22} = 0,164 = 0,502 \text{ amper-saat,}$$

80-20 pirinç için elde ettiğimiz sonuçtur. Böylece 3 gramın 3 x 0,502 veya 1,506 amper saat gerektirdiğini buluruz. 3 gramı sağlamak gerçekte 2 amper-saat gerektirdiğinden, verim sadece  $\frac{1,506}{2} = 0,753$  yani %75'tir.

**PROBLEM 1:** İki amper saatlik enerji geçişi %75 bakır ve %25 çinko ağırlığına analiz edilen 3 gramlık bir pirinç kaplamaktadır. Kaplama verimi nedir?

### PİRİNÇ KAPLAMA BANYOLARI

Pirinç alaşımlarının pek çok banyo türünde kaplanmasının mümkün olmasına rağmen, tek pratik ticari banyo siyanür tipi banyodur. Aşağıda tipik bir reçetesi verilmiştir:

BAKIR SİYANÜR.....	113,4 gr
ÇİNKO SİYANÜR.....	42,525 gr
SODYUM SİYANÜR.....	198,25 gr
SODYUM KARBONAT.....	113,4 gr
AMONYAK.....	473 ml (1 pint)
SU.....	3,79 lt.

**ÇALIŞMA KOŞULLARI;** Sıcaklık: Oda sıcaklığından 37,7°C dereceye kadar. Daha düzgün ve temiz pirinç rengi elde etmek için daha yüksek sıcaklık tavsiye edilir. Akım yoğunluğu: 0,54 A/dm<sup>2</sup>. \* Tank gerilimi: 2-3 volt. Anot katot oranı :2/1.

**ANOTLAR:** 75-25 pirinç anotlar kullanınız. Katot verimi anot veriminden genellikle daha küçük olduğu için, pirinç anotlarla beraber örneğin demir benzeri çözölemeyen anotlar kullanmak gerekebilir. Çözeltinin pH'ı 12 ve/veya altına düşerse ve klorür mevcutsa sıradan demir anotları saldırıya uğrayacaktır.

\* Aşağıdaki gibi yüksek hızlı olarak adlandırılan pirinç reçeteleri ile daha büyük akım yoğunlukları kullanmak mümkündür: 283,50 gram bakır siyanür, 113,40 gram çinko siyanür, 510,3 gram sodyum siyanür, 28,35 gram kostik soda, 56,70 gram sodyum karbonat, 3,79 litre su. Sıcaklık 43,3 °C, pH 12,5.

## EKT-10-12

Bu demir tuzları banyoya getirilir ve bunlar (demirli siyanürler) anot verimliliğini önemli ölçüde düşürür. Bu doğrultuda, çözilemeyen anot materyali için demir yerine 18-8 paslanmaz çelik tercih edilmelidir. Çözelti dengesini düzeltmek için 80-20 veya 70-30 anotlar yardımcı anot olarak kullanılabilir.

**TANK:** Elektrometalkaplama pirincinde tank materyali için sıradan demir ya da çelik kullanılabileceği gibi kauçuk, teflon ya da polietilen astarlı çelik, tank için en iyi kullanımdır çünkü bu şekilde zararlı demir tuzları önlenmiş olur. Tüm plastik polietilen tankları kullanılabilir.

**pH:** Bu banyo için tavsiye edilen ph aralığı kolorimetrik 11,5-12'dir. Banyo pH'ını yükseltmek genellikle kaplamadaki çinko yüzdeleri oranının yükselmesine yol açar. Bu en çok, çinkonun hem siyanürlü bileşik hem de zinkat bileşiği olarak banyo içinde mevcut olması durumunda meydana gelir. pH'ı yükseltmek, çinkonun az iyonize zinkattan daha çok iyonize siyanür formuna doğru geçmesine neden olur ve bu durum daha hızlı iyon kaplaması yapılabilmesine imkan sağlar.

## PIRİNÇ BANYOSUNUN ÇALIŞMASI

Kauçuk yapıştırma için pirinç kaplama dışında süsleyici ve dekoratif pirinç kaplama kesin bir oranda bakır ve çinko bileşimi gerektirmez. Asıl elde edilmek istenilen pirinç rengidir ve bu önemli bir ölçüttür. *Elektrometal kaplama ile üretilmiş bir pirinç aynı bileşimli dökme pirinçten farklı bir renge bürünecektir.* Örneğin kaplama ile elde edilebilecek dökme pirinç rengine (%65 bakır) en yakın üretimin %80 bakır bileşeni olacaktır! Bunun nedeni tam olarak bilinmemektedir ancak dökme pirince nazaran kaplanmış pirincin kristal yapısındaki farkla ilgili olduğu söylenebilir. Öyleyse katı bir pirinç rengine uyumda bileşimden çok görünüş önemlidir. Aşağıda kaplamanın rengini etkileyen kontrol etmenleri tanımlanmıştır. İstenilen sarı ile sarı-yeşil arası renk, bileşiminde %70-80 bakır içeren kaplamalarla elde edilir.

**AKIM YOĞUNLUĞU:** Akım yoğunluğunu yükseltmek çinko içeriğini yükseltir, pirinci daha soluklaştırır. Akım yoğunluğunu düşürmenin ters bir etkisi vardır. Daha pembe renkli olma eğilimli düzensiz şekilli kaplama parçalarında bu etki görülebilir.



## EKT-10-13

Bu, yüksek bakır kaplama oranını ortaya çıkaran alanlardaki düşük akım yoğunluğundan dolayı oluşur.

**SICAKLIK:** Sıcaklığı yükseltmek pirincin rengini pembeleştirecektir çünkü bakırın daha hızlı oranda çökmesine olanak verir. Sıcaklık düşürüldüğünde tam tersi geçerlidir.

**KARIŞTIRMA:** Bakırın daha hızlı oranda çökmesine olanak verdiği için karıştırma, kaplamanın rengini pembeleştirecektir

**pH:** pH arttıkça daha çok çinko çökecektir ve pH azaldıkça daha az çinko bakırla birlikte çökecektir.

**AMONYAK İÇERİĞİ:** Bir pirinç çözeltisinin amonyak içeriği oldukça önemli bir rol oynar. Banyonu amonyak içeriğini artırmak, pirinç kaplamasındaki çinko miktarını arttırma eğilimindedir (pirinci hafifletir) çünkü siyanürden bile daha düşük iyonlaşma oranı olan bakırla birlikte karmaşık bir form oluşturur. Böylece bakır daha az asallaştırılmış olur ve daha fazla çinko çöker. Amonyanın, düzenli renk ve bileşim kaplamalarının elde edilebileceği aralıkları genişletme gibi bir ek özelliği vardır. Bu bir şekilde katot verimliliğini düzeltir.

**METAL ORANI:** Metal oranlarındaki geniş çeşitliliklerle pirinç kaplamaları elde edildiğinden, çözeltideki metal oranı örneğin bakırın çinkoya oranı çok önemli değildir ancak bakır konsantrasyonunu yükseltmek genellikle kaplamaya daha fazla bakır koyma eğilimindedir.

**Not:** Henüz hazırlanmış pirinç banyosu, en iyi kaplamayı elde etmek için bekletilmelidir. Bu, yeni banyoyu A.C ile elektrolize ederek yapılabilir. Tanktaki her çözelti galonu için 10 dakikalığına 6-10 volt kullanınız. Bir diğer yöntem, benzer bileşimli eski bir pirinç çözeltisinin 5% hacmini eklemelidir. Bazı belirli bileşenler iyi sonuç veren çözeltiler için gerekli olan banyo elektrolizi tarafından üretilir.

**SERBEST SİYANÜR:** Serbest siyanürü arttırmak kaplamadaki çinko oranını arttırır, azaltmak ise bakır oranını arttırır.

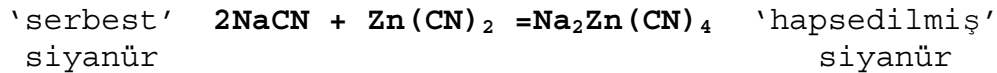
## EKT-10-14

Pirinç banyosu çalıştırmada henüz tanımlanmış olan çeşitliliklerin etkilerini bilmeniz önemlidir. Daha da önemlisi, düzen ve sabit sonuçlar istiyorsanız BİR KEREDE BİRDEN FAZLA DEĞİŞKEN DEĞİŞTİRMEK İÇİN KOŞULLARINIZI KONTROL ETMELİSİNİZ. Bu kural kolay görünebilir ancak gerçekten uyulması gereken bir kuraldır! Bunu bir örnekle basitleştirelim:

Kaplamanın renginin yol gösterdiği bir pirinç banyosu çalıştırdığınızı varsayın. Akımı kontrol etmenizin bir yolu yok ancak tankın içinde bir voltölçer ve ayarlanabilir bir reostat var. Oda sıcaklığında çalışma tavsiye ediliyor ve sıcaklık günden güne aynı. Voltmetre 2 voltu gösteriyorken banyo iyi bir kaplama rengi veriyor. Bir kısım işlemde sonra kaplama kırmızılaşıyor ve çinkonuzun alçaldığını görüp biraz çinko siyanür eklemeye karar veriyorsunuz. Banyoda çinko siyanürü eritip 2 voltta ve 10'da kaplıyorsunuz ve *kaplamanın öncekinden de kırmızı bir renge dönüştüğünü* görüyorsunuz! Bu, pirinç kaplamaya yeni başlamış olanların sık sık yaptığı bir hatadır, şaşırtıcıdır ki bu hatayı uzman kaplamacılar ve kimyagerler de yapar! Bu 'aptalca hatalar' çoğumuzun başını ağrıtır ve ağrıtmaya devam edecektir. Bu yüzden bunu bir örnek olarak gözler önüne sermeyi uygun buldum.

Soru şu: ÇİNKO SİYANÜR BANYODA ÇÖZÜNDÜĞÜNDE KAPLAMA NEDEN DAHA KIRMIZI BİR RENGE DÖNDÜ? Görünüşte sadece *bir tane* değişken değiştirilmişti-çözeltideki çinko metal miktarını çoğalttınız-

Neden daha fazla bakır kaplandı?.. Çinko siyanür banyoda çözündüğünde, çözeltideki bağlı olmayan ya da serbest siyanürün bir kısmı, çinko siyanür çözünemez olduğu için uzaklaştırıldı.Çözünebilen çift bileşim oluşturmasına olanak sağlayan, aşağıdaki gibi sodyum çinko siyanür sadece aşırı siyanür mevcutken çözünecektir:



Bu, bir kısım serbest siyanürü banyodan çıkardınız demektir daha az serbest siyanür ile önceki sayfada belirtildiği gibi daha fazla bakır kaplanacaktır. Dahası, daha az serbest siyanür ile elektrik rezistansı artacaktır. Bu yüzden tank voltajı ile öncekinden daha düşük akım yoğunluğunda kaplama yapıyorsunuz! (Yeterince açık değilse Ders 2'ye bakınız).

## EKT-10-15

Daha fazla bakır daha düşük akım yoğunluğunda kaplanacağından, bakırdan kaplamayı kabul eden **iki** etmenin birleşimini elde edeceksiniz. Bu, çinko tuzunun banyoya eklenmesini etkiler! O ZAMAN DAHA SONRA VERİLECEK OLAN BASİT ÇİNKO METODUNA GÖRE BİR TEST, ÇİNKOYA İHTİYAÇ DUYULDUĞUNU GÖSTERİRSE SERBEST SİYANÜRÜNÜZÜ KONTROL ETMENİZ VE ÇİNKO TAMAMIYLA ÇÖZÜNDÜKTEN **SONRA** VE UYGUN DEĞERE GETİRMENİZ AKILLICA OLACAKTIR! (SORU: Pirinç kaplamanın rengi sönükse ve arsenik ya da nikelden kaynaklanmıyorsa -PROBLEM GİDERME KISMINA BAKINIZ- banyoya bakır siyanür eklemek neden zarar vermez?)

Bu da mükemmel sonuçlar vermiş olan bir başka pirinç banyosu reçetesidir.

Bakır siyanür.....	113,40 gr
Çinko siyanür.....	42,5 gr
Sodyum siyanür.....	198,25 gr
Sodyum karbonat.....	113,40 gr
Monoetanolamin.....	38 gr
Su.....	3,79 lt

Öncekine benzeyen bu reçetede, diğer reçetedeki normal amonyak yerine organik bir amonyak bileşimi olan monoetanolamin kullanılmıştır. Bu yer değiştirmenin avantajı organik bileşimin daha az değişken olmasıdır ve bu, iyi renkli pirinç kaplamalarının kaplanacağı aralığı genişletmektedir. Tek dezavantajı ise banyonun, işlemde katı çamur oluşturma eğiliminin biraz daha çok olmasıdır. Banyoya litre başına 2,64 ml amonyak ekleyerek bunun üstesinden gelinebilir.

**ÇALIŞMA KOŞULLARI:** Serbest siyanür, 5,62 - 7,5 gr/lt arasında olmalıdır. pH: pH 10,5 - 11,5 kolorimetrik aralığında olmalıdır. Katot akım yoğunluğu: 1,6 - 2,15 A/dm<sup>2</sup>. Pirinç anotlar üzerindeki akım yoğunluğu 0,54 A/dm<sup>2</sup>'den fazla olmamalıdır. Bu şartlar altında pirinç kaplamanın içerdiği bakır yüzdesi kabaca %70 civarında olacaktır.

## EKT-10-16

Henüz anlattığımız bu iki banyoya ilave olarak, pek çok tescilli pirinç banyosu vardır. Aslında bunlar çeşitli katkı kimyasalları kullanarak yapılan siyanür tipi banyolardır. Bu konuyla ilgileniyorsanız bir önceki derste verilen referanslara bakınız.

**DOLAPTA PİRİNÇ KAPLAMA:** Yukarıda verilen her iki reçete de dolap kaplama için yeterli olacaktır. Dolaba 6 - 9 Volt gerilim uygulayınız.

**PİRİNÇ KAPLAMA PARLATICILARI:** \* Uygun ayarlanmış bir dolap kaplama banyosu, 2,5 mikron kalınlığına kadar parlak kaplama verecektir. Bunun ötesinde, parlaticı olmadıkça ya da tescilli bir banyo kullanılmadıkça kaplama matlaşacaktır. Gerçekten parlak bir pirinç rengi elde etmek söz konusu ise ve kaplamanın kalınlığının bir önemi yoksa, parçalara önce parlak nikel kaplamak, sonra da 20-30 sn süreyle pirinç flaş uygulamak iyi bir yöntem olup, çok parlak pirinç elde edilir. Pirinç banyosuna eklenebilecek birkaç parlaticı vardır. Bu parlaticılar ve kullanılabilecekleri konsantrasyonlar aşağıda listelenmiştir.

### PARLATICI

### HAZIRLANIŞI

#### Arsenik trioksit

Bu tuzun 453 gr.ını kostik sodalı su çözeltisi içinde çözün (480 gr/lt). Her 1 litre kostik çözeltisi için 120 gr arsenik kullanın. Bu çözeltiden, pirinç çözeltisinin her litresi için 22,52 ml EKLEYİN. KAPLAMAYI MATLAŞTIRACAĞI VE ANOTLARI KARARTACAĞI İÇİN AŞIRI KULLANIMINDAN KAÇININ.

#### Potasyum nikel siyanür

453 gr nikel siyanürü sulu sodyum siyanür çözeltisi içinde çözün (240 gr/lt). Her 120 gr nikel siyanür için bu çözeltiden 1 lt kullanın. Pirinç banyosunun her litresi için bu çözeltiden 1,06 cc ekleyin. KAPLAMANIN ÇOK BEYAZ OLMASINA NEDEN OLACAĞI İÇİN AŞIRI KULLANIMINDAN KAÇININ.

---

\* Yüksek hızlı banyolarda arsenik parlaticılar kullanmaktan kaçınınız!

**PARLATICI**

**HAZIRLANIŞI**

**Amonyum tiyosülfat**

*Pirinç banyosunun her galonu için 0,13 cc standart sıvı konsantre kullanın. KAPLAMANIN RENKSİZ OLMASINA VE TORTULAŞMAYA NEDEN OLACAĞI İÇİN AŞIRI KULLANIMINDAN KAÇININ.*

Çok kullanıldığında problem yaratacağından ve kontrol etmesi zor olduğundan mümkünse parlaticı kullanmamak iyi olur. Pirinç kaplama kauçuğun yapışması için yapılıyorsa parlaticılardan kesinlikle sakınılmalıdır.

4 ila 8 gr/lt amonyum florür ( $NH_4F$ ) ilavesi, ilk reçetede verilen pirinç kaplama banyosunun parlaklığında kayda değer bir iyileşme sağlar. Ayrıca kaplamanın korozyon direncini bir miktar arttırır.

**DÖKME DEMİR ÜSTÜNE PİRİNÇ KAPLAMA:** Bazı dökme demir türleri üzerine çinko kaplama yapmak zor olduğu gibi, pirinç kaplama yapmak da zordur. Dökme demir üzerinde pirinç kaplama elde edemiyorsanız, pirinç kaplamaya geçmeden önce kadmiyum ya da kalay flaşı uygulayın. İstenilirse bakır flaş da kullanılabilir ancak bakır-çinko oranı için kaplama analizi yapmak gerekirse bu tür bir flaş doğru analiz sonucu elde etmenizi engelleyecektir.

**PİRİNÇ KAPLAMA BANYOSUNUN KONTROLÜ:** Kaplamada her gün aynı renk pirinç elde etmek istiyorsanız serbest siyanür, pH ve amonyak içeriğini yakın takibe almanız, ara sıra da metal içerik kontrolü yapmanız sizin için önemlidir. Şimdi bunu yapmanın yöntemleri açıklanacaktır.

**SERBEST SİYANÜR İÇERİĞİ:**

1. Pipetle 10 cc numune alarak 250 cc.lik balona koyun.
2. 100 cc saf su ilave edin ve 5 cc %10' luk potasyum iyodür çözeltisi da 1 potasyum iyodür kristali ekleyin.

Cam şişeyi sallandığında yeniden çözünmeyen, soluk sarı bir bulanıklık görene kadar 1/10 Normal gümüş nitrat çözeltisi ile titre edin. Bu bitim noktasıdır.

**GR/LT OLARAK SERBEST SODYUM SİYANÜR MİKTARI, KULLANILAN GÜMÜŞ NİTRAT CC'SİNİN 0,981 KATINA EŞİTTİR.**

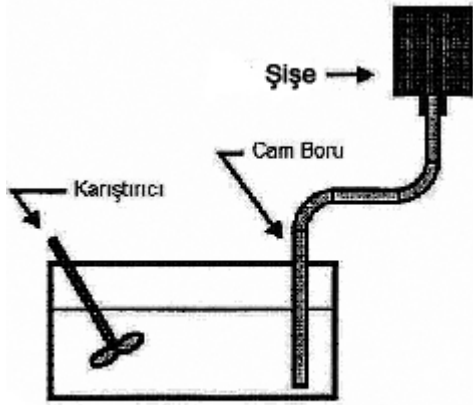
## EKT-10-18

Bu serbest siyanür değeri gerçek değer değildir çünkü zinkat  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  formunda mevcut olan çinkonun bir kısmı, belli bir miktar çift siyanürlü  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  ile denge halindedir. Dahası, sıcaklığa bağlı olarak bakırın da bir veya daha fazla siyanürlü bileşikleri mevcut olabilir. Bununla beraber, analiz sürekli 24 °C sıcaklıkta yapılıyorsa bu titrasyon yeterli bir kontrol olarak kullanılabilir.

Daha kesin bir kontrol yöntemi kullanmak istiyorsanız *ilk devamlı bulanıklığa* ulaştıktan sonra ölçüm yapın. Ardından 5 gram sodyum hidroksit parçacığını balona koyup çözün, sonra tekrar 24 °C' ye soğutun. Çözeltinin yeniden berrak hale geçtiğine dikkat edin. Önceki gibi, devamlı bulanıklığa ulaşana kadar gümüş nitrat ilave edin ve tekrar ölçüm yapın. İkinci ölçüm ile birinci ölçüm arasındaki farkın 0,131 ile çarpımı, çift siyanürlü çinkonun zinkata dönüştürülmesi ile üretilebilecek maksimum siyanür miktarını verir ve bu değer ilk serbest siyanür ölçümünden çıkarılırsa, serbest siyanür miktarı hakkında daha sabit ve gerçek bir fikir elde edilebilir.

**ÖRNEK 1:** Sodyum hidroksit mevcut değilken yapılan ilk titrasyonda 10 cc gümüş nitrat okuması yapılıyor. Sodyum hidroksit eklendikten sonra 3,5 cc gümüş ilavesi gerekiyor. Bu yüzden serbest siyanür (10-3,5) cc x 0,981 = 6,37 gr/lt' dir.

**pH:** Her zaman kullandığınız pH kağıtları ile tatmin edici bir pH okuması yapmak mümkündür. Banyo memnun edici şekilde çalıştırıldığında pH'ı not edin ve bu değerde tutun. pH, sodyum bikarbonat düşürülebilir ya da kostik soda ile yükseltilebilir. Banyo bir tür havalandırma ile çalışmıyorsa pH'ı düşürmek için temiz pamuklu bir bez parçasının içine bikarbonatı sarın ve bir cam çubuğun ucuna bağlayın. Bikarbonat torbasını tankın dibine daldırın ve karıştırın. Bu şekilde, açığa çıkabilecek siyanür gazı çözelti içinde yukarıya doğru çıkarken yeniden çözünecektir. Bir diğer yol da bikarbonatı soğuk suda çözündürmek ve şekilde gösterildiği üzere bir cam borudan akıtarak eklemektir.



ŞEKİL 6. pH Kontrolü

Tank seviyesinden en az 60 cm yukarıda bir rezerv şişe bulundurun. Böylece bikarbonat çözeltisini tankın dibine doğru zorlayacak bir pozitif basınç uygulanır.

**AMONYAK İÇERİĞİ :** Yeni bir kaplama banyosu hazırlanırken banyonun her litresi başına eklenen orijinal amonyak miktarının (ml/lt olarak) çoğu yitirilir. Çünkü amonyak çok uçucudur ve oda sıcaklığında bile buharlaşacaktır. Ancak

konsantrasyon 4,5 ml/lt' ye kadar düştüğünde artık önceki kadar fazla amonyak kaybı olmayacaktır. Siyanür çözeltilerinde hidroliz ile amonyak oluşabilir. Bu yüzden bir pirinç kaplama banyosunda amonyağın izini sürmek karmaşık bir iştir. İsterseniz aşağıda verilen yönteme göre tam bir analiz yapabilirsiniz ancak benim tecrübelerime göre amonyak konsantrasyonunun düşmesini önlemenin en kolay ve pratik yolu hergün (her 24 saattte bir) banyodaki çözeltinin her 1 litresi için 5,28 ml %28 lik amonyak (amonyum hidroksit) eklemektir.

1. Pipetle 25 ml numune alın ve 500 ml.lik bir behere koyun. Behere, Turnusol kağıdı çözeltinin asidik hale geçtiğini gösterene (kırmızı renge dönene) kadar havalandırma altında dikkatlice asedik asit ekleyin.

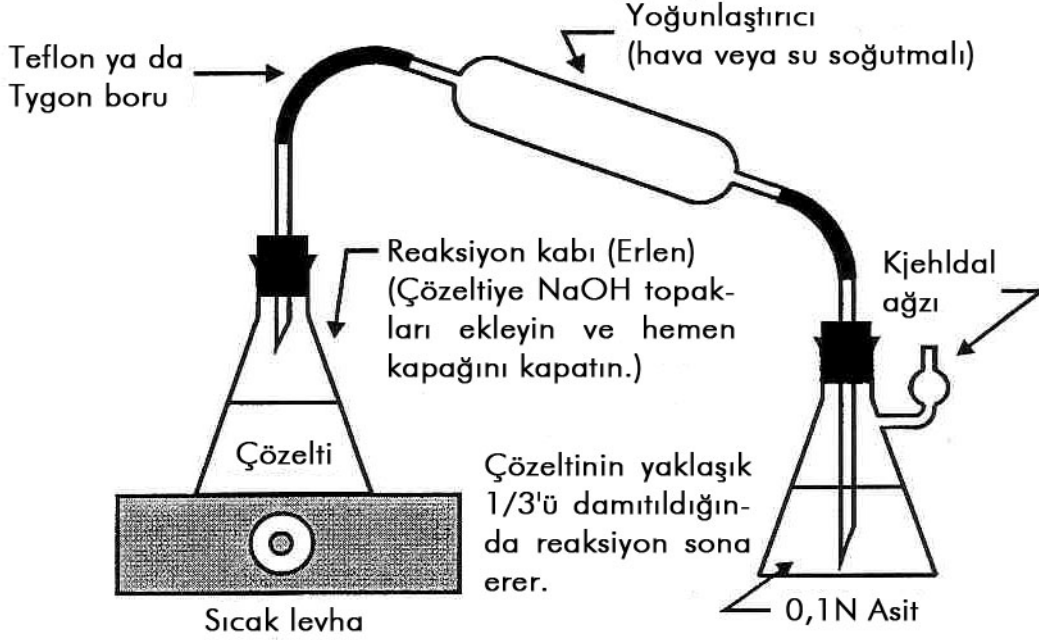
2. Şimdi çökeltme durana kadar gümüş nitrat çözeltisi (0,1N) ekleyin. Temiz bir sıvı damlası alıp üzerine üzerine bir damla gümüş nitrat ekleyerek test edin. Eğer temizse çökeltme tamamlanmıştır. İki saat bekletin.

3. Çözeltiyi filtre edin ve kalan çökeltiyi ılık saf su ile durulayın. Filtratın (filtrede kalan tortu) hepsini toplayın ve suyu yıkayıp ikisini uygun bir erlene yerleştirin.

4. Şişeye 10 gram sodyum hidroksit ekleyerek, oluşan amonyağı damıtın. 50 ml 0,1N hidroklorik asit içeren cam bir kabın içine damıtın. Damıtma tamamlandığında metil oranji indikatör olarak kullanıp, 0,1N hidroklorik asitli cam kaptaki içeriği 0,1N sodyum hidroksit ile titre edin. Kullanılan HER ml 1/10 N asit, 0,0017 gram amonyağa (NH<sub>3</sub>) denk gelir. NH<sub>3</sub> miktarı aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$\dots \text{ gram NH}_3 = [(50 \text{ ml } 0,1\text{N HCl}) - (\dots \text{ ml tüketilen } 0,1\text{N NaOH})] \times 0,0017$$

Bu eşitlikten elde edilen değer derişime (konsantrasyon) göre ayarlanmalıdır. Eğer 25 ml numune kullanılıyorsa sonucu (1000ml/25ml) yani 40 ile çarpmalısınız. Elde ettiğiniz sonuç gram/lt cinsindedir. Kullanılan numune 50 ml ise sonucu gr/lt cinsinden elde etmek için 20 ile çarpmalısınız.



**Şekil 7. Amonyanın Damıtılması**

### ÇİNKO İÇERİĞİ:

1. Pipetle 10 ml örnek alın ve 250 ml.lik behere koyun. Üzerine 50 ml saf su ilave edin ve kaynamaya yaklaşına kadar ısıtın.

2. Isındıktan sonra sürekli karıştırmak suretiyle 25 ml %15 lik sodyum sülfür çözeltisi ekleyin ve çökelp hazır hale gelmesini bekleyin

3. Çökeltiyi filtre edin ve birkaç damla sodyum sülfür çözeltisi içeren az miktarda su ile yıkayın.

4. Orijinal kâğıt üzerindeki çökeltiyi 250 ml.lik deney şişesine aktarın. 10 ml konsantre hidroklorik asit ve birkaç tane sodyum sülfür kristali ilave edin. Bir-iki dakika kaynatın ardından 100 cc su ilave edin ve ısıtmaya devam edin. Çinko kaplama dersindeki çinko tayini konusunda gördüğünüz gibi, 10 gram amonyum klorür ve 3 damla difenilbenziden indikatörü ilave edin.



## EKT-10-21

Sıcak çözeltiyi, menekşe rengin yeşile döndüğü ilk ana kadar 1/10 N potasyum ferro siyanür çözeltisi ile titre edin.

**Kullanılan demir siyanür miktarı ... [cc] x 6,553 = ... gr/lt olarak çinko miktarına eşittir.**

**BAKIR İÇERİĞİ:** Siyanür banyolarında bakır için verilen basit yöntemi takip ediniz. Çok kesin olmamakla birlikte uygulaması ve kontrolü kolaydır.

**BAKIR:** Daha kesin sonuçlar için aşağıdaki yöntem kullanılabilir. (Siyanür banyolarındaki bakır için de kullanılabilir.)

1. 250 ml'lik bir erlene 10 ml numune alın.
2. Havalandırma altında 5 ml konsantre sülfürik asit ve 1 ml konsantre nitrik asit ilave edin. Eklemeyi yaparken erleni çalkalayın.
3. Yoğun beyaz sülfür trioksit gazı çıkana kadar kaynatın. Organik parlaticılar ve/veya tartaratlar mevcutsa işleme 5 ml yerine 10 ml sülfürik asit ile başlayın ve ilk gaz çıkışından sonra erleni soğutup bir ml daha konsantre nitrik asit ekleyerek yeniden gaz çıkışı olmasını sağlayın.
4. Soğutun ve 100 ml su ilave edin.
5. Koyu mavi bir renk alana kadar dikkatlice konsantre amonyak ekleyin (Keskin bir amonyak kokusu çıkacaktır).
6. Fazla amonyak buharlaşana kadar 15 dakika kaynatın.
7. 2 gram amonyum biflorür ve 10 ml asetik asit (5 N) ekleyin. Bu işlemden sonra çözeltinin rengi açık mavi olacaktır.
8. Çözeltiyi oda sıcaklığına kadar soğutun ve 25 ml 20% lik potasyum iyodür çözeltisi ekleyin.
9. Çözeltinin kahverengi rengi sarıya dönmeye başlayıncaya kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edin.

## EKT-10-22

10. %1 lik nişasta çözeltisinden (indikatör) 2 ml ilave edin ve mavi renk gözden kaybolup bir dakika boyunca geri dönmeyene kadar titrasyona devam edin.

11. Bakır içeriğini aşağıdaki gibi hesaplayabilirsiniz:

... (gr/lt) Bakır = ... (ml) tiyosülfat x Tiyosülfatın normalitesi x 6,365

**Not:** Nişasta çözeltileri zamanla küflenir. Eğer çözelti çok uzun süre bekletilmiş ise yeni bir çözelti hazırlayın.

### PİRİNÇ BANYOLARINDA HATA GİDERME TABLOSU

#### BELİRTİ

#### MUHEMEL SEBEBİ

**Anotlar üzerinde beyaz bir film oluşuyor.**

Düşük serbest siyanür

**ÇÖZÜM:** Beyaz film çözünmeyen çinko siyanürdür. Düzeltmek için fazladan siyanür ekleyin.

**Akım açıkken, çözünebilen anotlar üzerinde çelik grisi - siyah film.**

Aşırı arsenik içeriği

**ÇÖZÜM:** Kaplama çözeltisine bir bakır levha daldırarak arsenik parlaticı fazlasını giderin. Arsenik siyah olarak çökelecektir.

**Anotlar siyaha çalan kahverengimsi renkte; akım varken temizlemeyin; kaplama yanık**

Aşırı kurşun içeriği

**ÇÖZÜM:** Banyoyu gece boyunca 0,3 6,4 0,5 A/dm<sup>2</sup>'de temizleyin. Düzgün işletiliyorsa, anotlar üzerinde devamlı olarak grimsi yeşil bir film bulunmalıdır. Parlaklaşırlarsa ortamda çok fazla serbest siyanür bulunuyor demektir.

**Anotlar, yapışkanlığı zayıf olan koyu bir filmle kaplanmış.**

Düşük serbest siyanür içeriği

**ÇÖZÜM:** Film muhtemelen bir bakır oksidi formundadır. Anot üzerinde bu tip bir film mevcutken de banyo kullanılabilir, ancak tortu üretip pürüzlülüğe yol açacağından tavsiye edilmez. Film oluşumu bitene kadar serbest siyanür miktarını yükseltin.

HATA GİDERME TABLOSU (devamı)

**BELİRTİ**

**MUHTEMEL SEBEBİ**

**Anotlar beyazlaşmış ve polarize olmuş. Pirinç kaplama yanık.**

Aşırı kalay mevcut.

**ÇÖZÜM:** Kalay fazlasını gidermek için banyoyu 1,07 A/dm<sup>2</sup> de boşta çalıştırın veya kalsiyum stanat tuzu şeklinde çökmesi için kalsiyum klorür ekleyin. Klorür iyonları oluşturmadığı için boşta temizleme metodu daha iyidir.

**Pirinç kaplama pembe renkte.**

1. Kaplamanın çinko içeriği çok yüksek.  
2. Kaplamanın bakır içeriği çok yüksek.

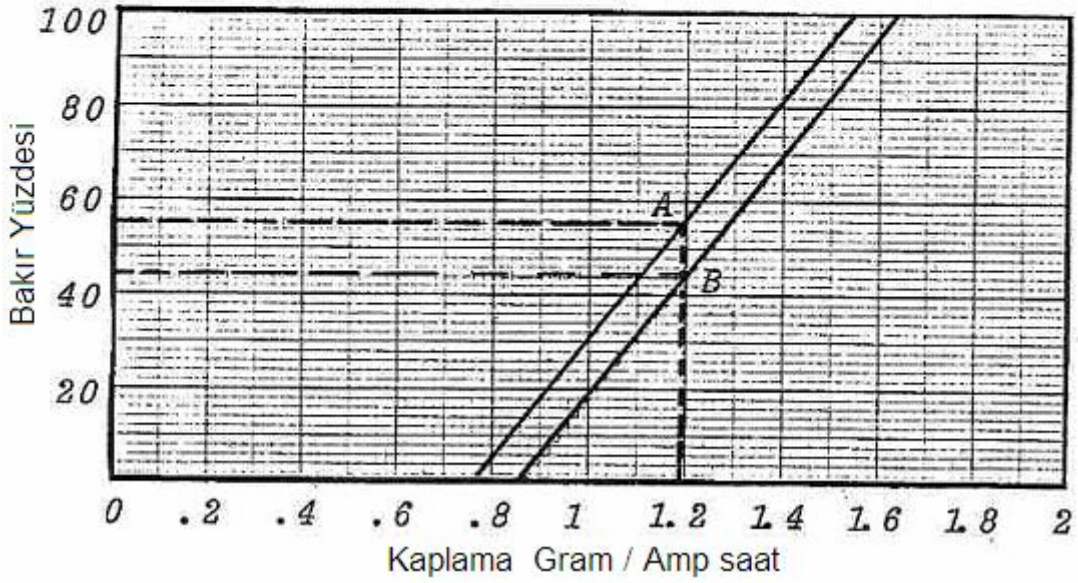
**ÇÖZÜM:** Kaplamadaki yüksek çinko içeriğinin pembe bir renk oluşturması garip görünebilir ancak daha önce de belirtildiği gibi, ağır pirinç ile karşılaştırıldığında, bu bileşimde kaplamanın rengi oldukça farklıdır. Çinko, ağır bir alaşım ile aynı miktarda ise, sarı renkte aşırı sönüklüğe sebep olsa bile, kristal yapı yüzünden pembe renk oluşabilir.

Kaplamada çok fazla çinko ya da bakır olup olmadığını basit bir testle şu şekilde tespit edebilirsiniz:

Ebatları ve ağırlığı bilinen bir numune alın ve kaplamada kullanılan akım yoğunluğunda 20 dakika kaplayın. Akımı mümkün olduğunca sabit tutarak, test parçasının üzerindeki akımı ve geçen zamanı dikkatlice not edin. Şimdi parçayı çıkarın, durulayın, kurutun ve tartın. Parça üzerinde kullanılan toplam akım ile dakika cinsinden kaplama süresini çarpın ve 60'a bölerek kullanılan amper-saati bulun. Şimdi de pirinç kaplamanın ağırlığını amper-saate bölün ve gram/amper-saat cinsinden elde edilecek kaplama ağırlığını bulun. Bu sonucu sonraki sayfadaki grafik ile karşılaştırın. Sadece yaklaşık bir sonuç vermekle birlikte, çözeltinin bileşimi (kompozisyonu) hakkında kabaca bir fikir edinmenize yardımcı olacaktır. Böylece bu noktadan sonra nasıl ilerleyeceğinizi öğrenmiş olacaksınız.

## HATA GİDERME TABLOSU (devamı)

Şekil 8  
Yaklaşık olarak değerlendirilen kaplama karışımı



**ÖRNEK 2:** Test numunesinin ağırlığı 20,55 gramdır. 1 amperde 20 dakika kaplandıktan sonra 20,95 gram ölçülmüştür.

$$\text{Amper-saat} = 20 \times 1/60 = 1/3$$

$$\text{Kaplama Ağırlığı} = 0,40 \text{ gram}$$

Böylece gram/amper-saat =  $0,4 / (1/3) = 1,2$  gram bulunur. 1,2 noktasından dikey bir çizgi çizin. Bu çizginin eğimli çizgiler ile kesiştiği yer, (A-B) kaplamanın bileşimindeki bakır içerik aralığını verir (%55 ila %45). Buna göre çinko çok yüksektir.

Aşağıdaki tabloyu kullanarak kaplamanın bileşimini kolayca belirleyebilirsiniz. Sırası gelmişken, eğer kauçuk yapışıklığı için pirinç kaplama yapıyorsanız, %73,4 bakır içeren limon sarısı renkli kaplamanın en iyi yapışmayı sağladığını belirtelim.

HATA GİDERME TABLOSU (devamı)

Tablo 1

PİRİNÇ KAPLAMA  
BİLEŞİM-RENK TABLOSU

BAKIR % si	RENK
87,3	Bakır pembesi
81,5	Açık pembe
73,7	Limon sarısı
68,4	Limon sarısı
66,7	Saman sarısı
62,0	Saman sarısı
59,6	Altın rengi
43,4	Mat açık pembe
31,5	Gümüş beyazı

**KAPLAMADAKİ BAKIR İÇERİĞİ ÇOK YÜKSEK İSE:**

1. Banyonun her litresi için 5,28 cc amonyak ilave edin.
2. Banyo sıcaklığını 2 ila 4 derece düşürün.
3. pH'ı kostik soda ile yükseltin.
4. Akım yoğunluğunu biraz yükseltin.
5. Serbest siyanür içeriğini arttırın.

**KAPLAMADAKİ ÇİNKO İÇERİĞİ ÇOK YÜKSEK İSE:**

1. Akım yoğunluğunu bir şekilde azaltın.
2. pH'ı bikarbonat ile azaltın.
3. Banyo sıcaklığını yükseltin.
4. Banyoya bakır siyanür ilave edin.

Not: Çözeltideki Cu/Zn metal oranınının 8/1' den daha yüksek ya da 2/1'den daha düşük olmamasına dikkat edin.

**Çözeltide çok fazla bakır içeriği bulunmakta.**

Çinkonun bitmesi.

**ÇÖZÜM:** 80:20 anotları bir kısmını 70:30 anotlar ile değiştirin veya akım açık iken yardımcı olması için ilaveten birkaç çinko anot kullanın. Sırasıyla çözeltinin 1/3'ünü çıkarın ve yeniden dengeyi sağlayın.

HATA GİDERME TABLOSU (devamı)

**BELİRTİ**

**MUHTEMEL SEBEBİ**

**Çözeltide aşırı çinko var**

Bakırın bitmesi.

**ÇÖZÜM:** Pirinç anotların bir kısmını bakır anotlar ile değiştirin ya da serbest siyanür miktarını tekrar dengelemek için ekstra siyanür ile bakır siyanür ilave edin ya da çözeltinin 1/3'ünü çıkarın ve dengeyi sağlayın.

**Kaplamanın beyazımsı oluyor**

Aşırı arsenik ya da nikel içeriği.

**ÇÖZÜM:** Arseniği, daha önce açıklandığı gibi, 1,07 A/dm<sup>2</sup> de, bakır ve nikel üzerine daldırmalı kaplama yapmak suretiyle çıkarın.

**Anotlar kötü şekilde korozyona uğruyor**

Yetersiz serbest siyanür içeriği.

**ÇÖZÜM:** Serbest siyanürü çoğaltın. Pirinç çözeltisinde sitrat ve tartarat tuzları(roşel tuzları gibi) kullanılırsa bu durum oluşabilir.

**Anotlar polarize oluyor; tank gerilimi yüksek**

Serbest siyanür yetersiz. Anotlardaki akım yoğunluğu yüksek. Sıcaklık çok düşük.

**ÇÖZÜM:** Yukarıdaki üç maddede yapılan kontrollere göre düzeltme yapın.

**Banyo süt kıvamında**

pH çok düşük; bazik çinko bileşikleri mevcut.

**ÇÖZÜM:** pH'ı kostik ekleyerek yükseltin ve/veya daha fazla sodyum siyanür ilave edin.

**Lekeli, çizgili kaplamalar**

Yağ veya başka organik maddelerin varlığı.

**ÇÖZÜM:** Banyoyu aktif karbon ile filtre edin.

**Düşük katot verimi**

Serbest siyanür çok yüksek. Akım yoğunluğu çok düşük. Sıcaklık çok düşük.

**ÇÖZÜM:** Yukarıdaki maddelerde yapılan kontrollere göre gerekli düzeltmeleri yapın.

## KÖTÜ PİRİNÇ KAPLAMALARIN SÖKÜLMESİ

### ÇELİKTE, DEMİRDEN SÖKMEK:

Ters akımda siyanürlü sökme banyosu kullanın, 89,9 gr/lt sodyum siyanür + 56,7 gram kostik soda temizleyin. Çelik bir katodun karşısında parçayı anot olarak kullanıp 6 volt uygulayın.

### NİKEL LEVHADAN SÖKMEK:

Sökülecek malzemeyi aşağıdaki gibi hazırlanmış bir çözeltinin içine yerleştirin:

75 gram amonyum persülfat, 335 cc %28' lik amonyak, 665 cc su. Pirinç sökülene kadar malzemeyi çözeltide tutun. Sökmeyi hızlandırmak için çözeltiyi ısıtın, kaynayıp buharlaşan amonyağı tamamlayın.

## PİRİNÇ HAKKINDA ÖZEL NOTLAR

Soğuk haddelenmiş anotlar döküm anotlardan daha hızlı korozyona uğrayacaktır.

7,5 gr/lt kadar az bir miktar alüminyum tuzu eklemek (alüminyum sülfat) pirinç kaplamanın rengini iyileştirecektir.

Eğer çinko içeriğini yükseltmek için bir veya iki pirinç anodu çinko anotlarla değiştirirseniz, yalnızca akım açıkken kullanın, aksi takdirde çinko anotları banyoda bırakırsanız üzerine bakır kaplanacaktır.

pH'ı günlük olarak kontrol edin ve uzun vadede büyük miktarlarda siyanür ilavesi yapmaktansa kısa aralıklarla, azar azar siyanür ilavesi yapın.

Sıcaklıktaki ufak bir değişiklik bile kaplamanın bileşiminde büyük farklılığa yol açabileceğinden, banyoyu oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalıştıracaksanız sıcaklığı sabit tutmak için bir ısı kontrol düzeneği kullanın. Kauçuk yapışkanı için tavsiye edilen kontrol hassasiyeti 0,6 °C olmalıdır. Isıtıcı olarak, bipolar etkileri önleyecek şekilde yerleştirilmiş demir bobin ya da paslanmaz çelik kullanın. Teflon, payreks ya da vycor ısıtma bobinleri kullanmak daha iyi sonuç verecektir.

**BRONZ KAPLAMA (Bakır-kalay alaşımı, Cu-Sn)**

Bronz, kırmızımsı-pembemsi renkli bir bakır-kalay alaşımıdır. Sonraki paragrafta kısaca anlatılacağı üzere, bakır ve kalayın birlikte kaplanmasında karşılaşılan bazı zorluklardan dolayı günümüzde gerçek bronz alaşımları fazla yapılmamaktadır; bugün kullanılan çoğu bronz kaplama, gerçek bronz görünümünde (renginde) olan ancak bronz özelliklerine sahip olmayan, eş zamanlı kaplanmış yüksek bakır ve düşük çinko alaşımlarından oluşmaktadır. Önce bu sahte alaşımları, daha sonra da gerçek bronzları ele alacağız.

**BRONZ KAPLAMANIN KULLANIM ALANLARI:** Sahte bronz cilalar küçük ve geniş çelik madeni eşyalarda, aydınlatma demirbaşlarında ve yeni çıkan eşyalarda oldukça başarılıdır. Gerçek bronz kaplamalar, gözeneksiz ve 7,6 mikron'un üzerinde olduğundan ve bronz kaplamalar atmosferden etkilenmediğinden çelik ve demir üzerine korozyona dayanıklılık açısından çok şey vaat etmektedirler ve çeliğin nitritlenmesinde örtme için mükemmeldirler, ayrıca yeni çıkan eşyalarda da kullanışlıdırlar. Gerçek bronz kaplamada pek çok kullanım alanı mevcuttur.

**SAHTE BRONZ KAPLAMA BANYOLARI**

Aslında sahte bronz kaplama banyoları, çok kontrollü koşullarda çalıştırılan pirinç kaplama banyolarıdır. Kaplanan metaldeki bakır/çinko oranları 9/1 ila 11/1 arasındadır (%92 Cu - %8 Zn). Bazı "pembe bronz" banyolarında bu oran 4/1 ila 5/1 arasında olabilir.

**STANDART SAHTE BRONZ KAPLAMA BANYOSU**

**REÇETE:**

Bakır siyanür.....	113,40 gram
Çinko siyanür.....	11,34 gram
Sodyum siyanür.....	141,75 gram
Roşel tuzu.....	56,70 gram
Su.....	3,79 litre

**ÇALIŞMA KOŞULLARI:**

Çalışma sıcaklığı: Oda sıcaklığı ile 37,8 °C arası. pH: 10,3 ila 10,8 kolorimetrik. Katot akım yoğunluğu: 0,21 - 0,43 A/dm<sup>2</sup>. Tank gerilimi: 2 - 3 volt.

Verilen tuz oranlarında, banyoda mevcut olan bakır metali içeriği yaklaşık olarak 15,7 gr/lt; çinko metali içeriği ise 15 gr/lt olacaktır. Serbest siyanür ise yaklaşık 3,74 gr/lt olacaktır.



## EKT-10-29

**ANOTLAR:** Bu banyo için %92 bakır ve %8 çinko içeren özel alaşım anotlar kullanın. Anot/katot yüzey alanları oranı: 2/1

**TANK:** Çelik kauçuk astarlı çelik, polipropilen ya da polietilen kullanın.

### BRONZ BANYOLARININ KONTROLÜ

İyi renkli bronz kaplamaların elde edilebildiği aralık oldukça sınırlıdır bu yüzden aşağıdaki etkenler yakın takip altına alınmalıdır:

**AKIM YOĞUNLUĞU:** Akım yoğunluğu aralığı aşılmamalıdır. 0,43 A/dm<sup>2</sup> nin üzerine çıkarsanız kaplama pirinç görünümünde olacaktır.

**SICAKLIK:** Çalışma sıcaklığına karar verildiğinde bu sıcaklık korunmalıdır. Aksi takdirde diğer tüm etkenler aynı tutulsa da sıcaklık değiştiğinde kaplama rengi de değişecektir. Sıcaklık düştükçe kaplamanın rengi pirinç rengine; sıcaklık arttıkça daha da kırmızı bir renge dönüşecektir (Bkz. pirinç kaplama).

**SERBEST SİYANÜR:** Serbest siyanür değeri 3,74 gr/lt'ye mümkün olduğunca yakın tutulmalıdır. Eğer serbest siyanür miktarı artarsa renk donuklaşır.

**ÇİNKO İÇERİĞİ:** Banyonun çinko içeriği dikkatlice kontrol edilmelidir, çünkü çinko fazlası rengin donuklaşmasına sebep olur ve çinko içeriğindeki düşüş ise hemen hemen saf bakır kaplama oluşmasına yol açar.

**pH:** pH önemlidir. Optimum değer 10,3'tür. Yükselme eğiliminde olan pH'ı düşürmek için sodyum bikarbonat kullanarak bu değeri muhafaza ediniz. Banyo hazırlandıktan sonra pH'ı kontrol edip 10,3'te sabit kalana kadar bikarbonat ile ayarlama yapınız.

Kaplama aralığının bu kadar kısıtlı olmasından dolayı, bu çözeltiyle elde edilecek iyi bir bronz kaplama yapmak bu kısıtlı aralığı muhafaza etme açısından büyük bir handikaptır. Bu yakın kontrolü doğrulamak için çözelti, ayak kare başına 4 ila 2 amperden daha yüksek bir üretim oranı sunmalıdır. Buna göre, Dr. A. Graham tarafından önerilen bronz kaplama çözeltisi türü, bu tip banyo için, üretim oranınının 30 A/ft<sup>2</sup>'ye kadar olduğu durumlarda, güzel renkli bronz kaplamaların eldesinde daha üstün niteliklidir. Bu, ilk banyo ile karşılaştırıldığında üretimi %700'lere kadar artırabileceğiniz anlamına gelmektedir.

EKT-10-30

**GRAHAM BRONZ BANYOSU**

**REÇETE #1 KIRMIZI BRONZLAR İÇİN:** 95 bakır 5 çinko

Bakır siyanür..... 71,15 gr/lt  
(141,75 gr bakır metaline eşdeğer)  
Çinko siyanür..... 6,59 gr/lt  
Serbest siyanür..... 7,49 gr/lt  
Sodyum karbonat..... 29,96 gr/lt  
Roşel tuzu..... 44,94 gr/lt  
Gerektiğinde, uygun renk için 1,06 - 4,76 ml/lt  
Amonyak(%26 lık) kullanılabilir.

**ÇALIŞMA KOŞULLARI:** Çalışma sıcaklığı aralığı 43,3 °C - 54,5 °C' dir. pH: 10,3 kolorimetrik. Katot akım yoğunluğu 1,08 ila 3,23 A/dm<sup>2</sup>. Tank gerilimi: 6 volt. Karıştırma: Küçük bir miktar karıştırma gereklidir. Anot/katot oranı: 2/1

**TANK:** Kauçuk kaplı çelik ya da yalın çelik ya da paslanmaz çelik.

**ANOTLAR:** 90-10 veya 95-5 pirinç anotlar.

**REÇETE #2 AÇIK RENK BRONZLAR İÇİN:** 80-20

Bakır siyanür..... 71,15 gr/lt  
Çinko siyanür..... 16,48 gr/lt  
Serbest siyanür..... 7,44 gr/lt  
Sodyum karbonat..... 29,96 gr/lt  
Roşel tuzu..... 44,94 gr/lt  
Amonyak..... 3,17-4,76 ml/lt

**ÇALIŞMA KOŞULLARI:** Yukarıdaki gibi.

**ANOTLAR:** 80-20 anotlar kullanın.

**DOLAPTA KAPLAMA:** Bu çözelti bronz renkli alaşımların dolapta kaplanmasında kullanılabilir. Gerilim 6 ila 12 V arasındadır, ancak 6 V pek çok durumda yeterlidir.

**BRONZ BANYOLARININ KONTROLÜ\***

Graham banyoları, düzgün bir renk elde edebilmek için yakın takip gerektirir.

---

\* Pirinç Kaplama başlığı altında verilen yöntemleri kullanınız.

## EKT-10-31

**SERBEST SİYANÜR:** 4,5 gr/lt ile 15 gr/lt arasında tutun.

**pH:** Soda bikarbonatı ile 10,3 değerine yakın tutun.

## ANALİZ

Daha önce verilen metotlara göre bakır ve çinko analizi yapın. Karbonat için de aynı şekilde analiz yapın. Roşel tuzları o kadar kritik değildir ve sadece süzüntü (dragout) yoluyla kaybolur. Bu tuzların analizleri çok sıkıcı ve karışıktır, bu nedenle böyle bir prosedür izlemenizi tavsiye etmiyorum, ama mutlaka bir roşel tuzu analizi istiyorsanız banyonuzu pek çok kaplama analiz servisinden birine gönderebilirsiniz. İlla ki nasıl yapılacağını öğrenmek istiyorsanız, ders 5'te verilen referanslardan birini okuyun.

## KADMİYUM BRONZ BANYOSU

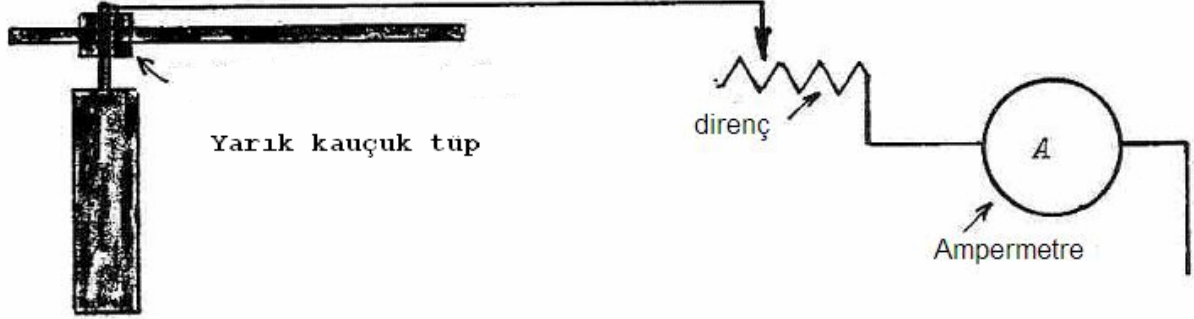
Bronz renkte kaplama için pirinç banyolarının bir diğer çeşidi de kadmiyum pirinç banyosudur, bu banyoda çinko yerine kadmiyum kullanılmaktadır. Bu tür bir yaklaşımın avantajları olarak daha az anot problemi yaşanması ve daha tekdüze bir renk elde edilmesi gösterilir. Ben daha önce bu çeşit bir banyo kullanmadım, bu yüzden sizlere formülü veriyorum, değip değmeyeceğini sizler görün:

Bakır siyanür .....	22,47 gr/lt
Kadmiyum oksit .....	0,94 gr/lt
Sodyum karbonat.....	15 gr/lt
Sodyum siyanür.....	33,70 gr/lt

Bu banyo oda sıcaklığında ve 2 - 3 volt arasında bir gerilimle çalıştırılır. Anotlar bakırdır. Oksit, sodyum siyanür içinde çözüldükten sonra kadmiyum banyoya dahil edilir. Serbest siyanür 7,5 gr/lt civarında tutulmalıdır. Çok kırmızı bir renk oluşuyorsa, siyanür derişik iken, daha fazla kadmiyum oksit ilave edilmelidir. Eğer yanlışıklıkla eklenmiş aşırı kadmiyum varsa, fazla olan kısmı temizleyicilere kaplayarak ya da sodyum sülfür ile çökelterek ayırabilirsiniz.

Eğer bu kadmiyum banyosunun iddia edildiği kadar yararı varsa, bu durumda, bir sonraki sayfada gösterileceği gibi, uygun kadmiyum tazelenmesini sağlamak için, küçük bir kadmiyum anodun banyoda, ayarlı bir direnç vasıtasıyla kullanılmaması için hiçbir sebep yoktur.

Şekil 9  
KADMIYUM ANOT DÜZENİ



**SORUN GİDERME:** Bir sorun giderme tablosu verilmeyecektir, çünkü pirinç için uygulanan ilkeler, onların taklidi bronz çözeltileri içinde aynıdır. Genel olarak, tüm faktörler üzerinde yakından kontrol sağlayın ve devamlı sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için çözeltiyi temiz tutun, kirlenmelerden koruyun.

#### GERÇEK BRONZ KAPLAMA BANYOLARI

Geçmişte gerçek bronz kaplama için karşımıza çıkan problemler doğru metal tuzlarını bulmak, uygun anot korozyonunu sağlamak ve süngerimsi kalay oluşumundan ileri gelen süngerimsi kaplamalardan korunmak olmuştur (bkz. kalay kaplama). Yine de, uygun elektrolitler geliştirildi ve çözünebilen ya da çözünemeyen anot sistemleri ile tazeleme sağlama teknikleri bugün daha iyi anlaşıldı, aynı biçimde süngerimsi kalay oluşumunu bastırmak için teknikler de geliştirildi, yani gerçek bronz kaplama artık geniş biçimde kullanılmaktadır.

Kullanılabilecek iki çeşit çözelti mevcuttur: Stanat siyanür ve asit amonyum oksalat banyoları. Aynı zamanda bir fluoborat banyosu da kullanılabilir, çünkü kalay ve bakır fluoboratlardan uyumludurlar, ancak bu tür bir banyo geliştirmek için henüz yapılması gereken pek çok iş vardır. Bu nedenle burada oksalat ve stanat siyanür banyolarına yer verilecektir.

#### OKSALATLI BRONZ BANYOSU

##### ÇÖZELTİ #1 BAKIR

Bakır oksalat. . . . .	56,70 gr
Amonyum oksalat. . . . .	170,10 gr
Su . . . . .	1,89 lt

**ÇÖZELTİ #2 KALAY**

Kalay oksalat (stanos) . . . . .	28,35 gr
Amonyum oksalat . . . . .	85,05 gr
Oksalik asit . . . . .	7,09 gr
Su . . . . .	1,89 lt

**BANYONUN HAZIRLANIŞI:** Suyu ısıtın ve amonyum oksalat içinde çözün, sonra metal oksalat ile devam edin. Kalay oksalat 2. çözeltilerde çözüldükten sonra oksalik asiti çözün. Şimdi iki çözeltiliyi karıştırın ve 44,94 gr/lt amonyum sülfat içinde çözün ve pH'ı oksalik asit ile 3,5'e ayarlayın. Kaplamanın parlaklığını arttırmak için 3,54 gr kemik tutkalını çözeltilerin içinde çözün.

**BANYONUN ÇALIŞTIRILMASI:** Katot üzerinde akım yoğunluğu 0,54 ile 1,72 A/dm<sup>2</sup> arasındadır. pH 2,5 - 3,5 kolorimetrik. Sıcaklık: Oda sıcaklığından 60°C' ye kadardır. En iyi çalışma 54,5 °C civarında olacaktır. Karıştırma ile akım yoğunluğu arttırılabilir.

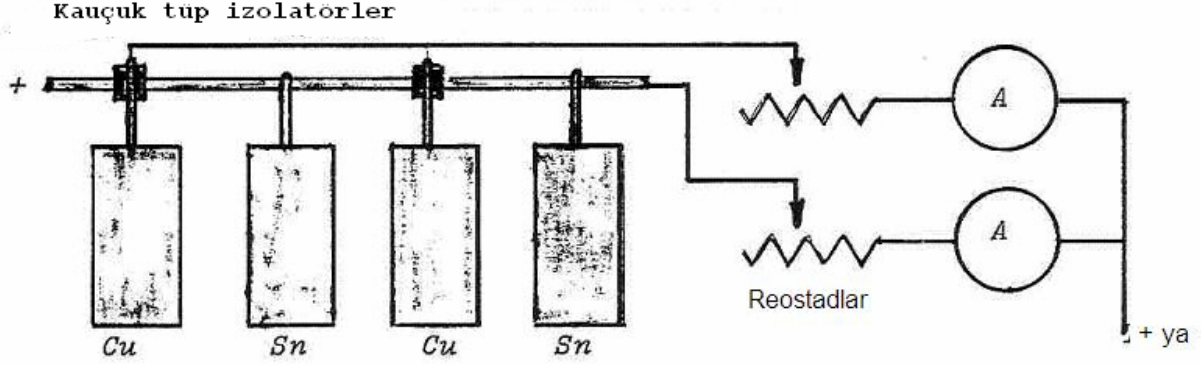
**TANK:** Kauçuk astarlı çelik, polipropilen, polietilen, ya da küçük kurulumlar için ateşe dayanıklı cam.

**ANOT SİSTEMİ:** Banyoyu anotlar vasıtasıyla tazelemek için üç ayrı metot bulunmaktadır:

1. Çözelti, 70 bakır, 30 kalay ya da 90 bakır 10 kalay bileşim aralığındaki, bronz anotlar ile kullanılabilir. İki metal farklı oranlarda kaplandıkları için, istenen kaplama tertibini verecek olan uygun anot tertibine karar vermek için öncelikle deneyler yapılmalıdır. Eğer bronz anotlar herhangi bir polarize olma belirtisi gösterirse biraz amonyum klorür bu durumu ortadan kaldıracaktır.

2. Çözelti, hattın pozitif tarafına iki ayrı reosta aracılığıyla bağlanan kalay ve bakır anotlar ile beraber çalıştırılabilir. Bu tür bir düzenek bir sonraki sayfada gösterilmiştir.

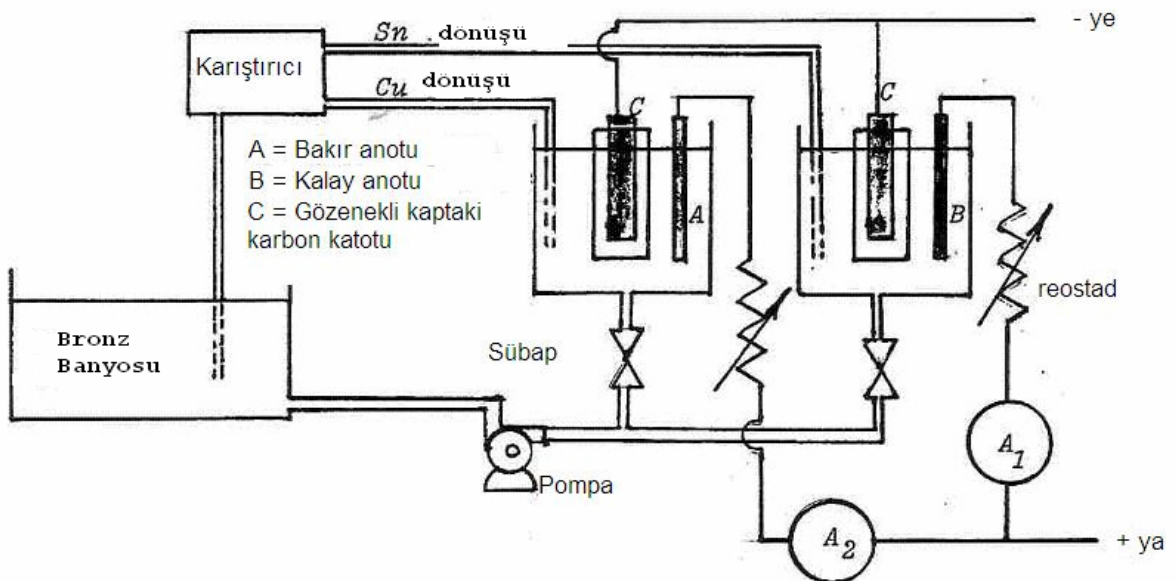
Şekil 10  
TEKRAR DOLDURMA METODU #2



Reostaları (ayarlı dirençleri) istenen tam akımı verecek şekilde ayarlayın. Uygun banyo tazelenmesi için, önceden örnek katotlar üzerinde yapılacak bir deneme yanılma çalışma, iki anot akımını nasıl ayırmanız gerektiğini belirlemenize yardımcı olacaktır. Başlangıçta V ile gösterilen tahmini gerilim 1 - 2 volt arasında olmalıdır, daha yüksek gerilimler  $V_2$  olarak gösterilmiştir.

3. Üçüncü bir sistem ise, aşağıda gösterildiği gibi torbalanmış karbon katotlar kullanarak ve tazelenmeyi gözenekli kaplar ve ayrı bakır ve kalay anotları ile sağlayarak, ayrı devreler vasıtasıyla banyoyu çalıştırmaktır.

Şekil 11  
TEKRAR YÜKLEME METODU #3



Burada en kolay yol 1. metottur. Diğer iki metot daha karışıktır ancak daha sabit metal içerikleri sağlamak için kontrolleri daha iyidir. Alternatif bir metot ise bakır anotlarını tek başına kullanmak ve gerektiğinde oksalat derişik olmak suretiyle kalay eklemektir. Fakat bu, kaplama bileşimi üzerinde daha az kontrol imkânı vermektedir.

#### **OKSALAT BANYOSUNUN KONTROLÜ:**

**pH:** Banyonun pH'ı 4'ten daha aşağıda tutulmalıdır, çünkü bu noktada temel kalay bileşikleri çökmeye başlamaktadır. pH'ın fazla yükselmesi durumunda, oksalik ya da sülfürik asit kullanılabilir, pH fazla aşağı indiğinde ise amonyak kullanılır.

**AKIM YOĞUNLUĞU:** tavsiye edilen akım yoğunluklarını kullanın. Düşük yoğunluklar gözenekli kaplamalara, yüksek yoğunluklar yanmaya sebep olur. Katot akım verimi oldukça yüksektir, ortalama %90 ya da üstünde bir değerdedir.

**BAKIR İÇERİĞİ:** bu tür bir çözeltide bakır tayini için en iyi yöntem bakır amonyum oksalat standartları ile karşılaştırarak kolorimetrik bir analiz yapmaktır. Açık bir kimyasal analiz ve kalaydan ayırma için ise, aşağıdaki metot kullanılabilir:

1. 250 ml'lik bir behere 10 ml örnek alın. İçeriye daha fazla yoğunlaşma oluşmayana kadar bir tanktan hidrojen sülfür gazı verin.

2. Orta boy kâğıttan filtreleyin. Kâğıdı temiz 250 ml'lik behere geri götürün ve aynı işlemi şu şekilde oluşturulmuş sodyum sülfür ayıracı ile yapın: (480 gram sodyum sülfürü,  $\text{Na}_2\text{H}_9\text{H}_2\text{O}$ , 500 ml suda çözün ve 40 gram sodyum hidroksit'i çözün. Sonra 16 gram sülfür ekleyin ve sülfür çözünene kadar sallayın. Üstüne miktarı 1 litreye tamamlamak için 500 ml su ekleyin). Hidrojen sülfür çökeltisini bu ayıracın 10 ml.si ile işleyin ve sonra şişeyi 60 °C' ye kadar ısıtın. Kalan kısmı filtre kâğıdın üzerinde tutun, filtre kâğıdı önce az bir miktar sıcak ayıraç çözeltisi ile ve sonra biraz sıcak su ile yıkanmalıdır. Tüm filtrelenmiş maddeleri ve yıkama sıvısını kalay tayini için saklayın.

3. Filtre kâğıdında kalanları behere koyun ve üstüne 10 ml su ile 10 ml sülfürik asit ekleyin. Sülfür gazı çıkışı bitene kadar çözeltiyi kaynatın, sonra soğutun, daha sonra bakır kaplamada anlatıldığı şekilde asitli bakır yöntemini kullanarak çözeltideki bakırı analiz edin.

**KALAY İÇERİĞİ:**

1. Sodyum sülfür işlemindeki filtrelenmiş madde 10 ml derişik hidroklorik asit ile kaynatılır ve daha sonra kalay kaplama banyolarında anlatıldığı gibi titre edilir.

**STANATLI SİYANÜR BANYOSU**

Bu banyo tavsiye edilir çünkü çok iyi renkte, parlak kaplamalar verir ve bu kaplama direkt olarak demir üzerine kaplanabilir (asitli oksalat banyosu daldırma ile demir üzerine kaplamalar verir ve demir üzerine ilk önce bakır uygulanır sonra oksalat banyosunda bronz kaplama yapılır). Dahası çok iyi bir dağılma gücü vardır.

**REÇETE #1:**

Potasyum stanat . . . . .	170,10 gram
Bakır siyanür . . . . .	141,75 gram
Potasyum siyanür. . . . .	241 gram
Potasyum hidroksit. . . . .	56,70 gram
Su. . . . .	3,79 lt

**BANYO KOŞULLARI:** Çalışma sıcaklığı: 65,6 °C. pH: 13,5. Katot akım yoğunluğu: 1,61 - 4,3 A/dm<sup>2</sup>. Düzgün sonuçlar için hafif karıştırma gereklidir. Daha güçlü karışırtirmalar ile daha yüksek akım yoğunlukları kullanılabilir.

**TANK:** Çelik, kauçuk astarlı çelik, polietilen, polipropilen.

**ANOT TAZELENMESİ:** Bu tür yüksek alkali çözeltilerinde sıradan bronz anotları banyoyu tazelemek için tatmin edici biçimde aşınmazlar buna rağmen aşınma, çözeltide klorür iyonları bulunması durumunda fena olmayacaktır (Not: eğer vaktiniz varsa bu iyi bir araştırma konusu olacaktır). Dolayısıyla az önce tanımlanan çift anot sistemini ya da çözünmeyen anot sistemini kullanabilirsiniz. Eğer çift anot sistemini kullanacaksanız, kalay anotlardaki film oluşumunun gerektiği gibi olmasına dikkat ediniz, aksi takdirde tatmin etmeyen süngerimsi kalay kaplamalar oluşacaktır. Görülecektir ki 4,5 ila 5 voltluk bir gerilim, uygun bir çalışma sağlayacaktır, aynı zamanda bakır anotları üzerinde uygulanan 3,5 - 4 voltluk bir gerilim bakır anotlarının uyguna çalışmasına imkan sağlar (Kalay kaplama başlığı altındaki anotlar üzerine ince kaplama oluşturma konusuna bakınız). Uygun kaplama oluşumunu garantilemek için, malzemeyi tankın

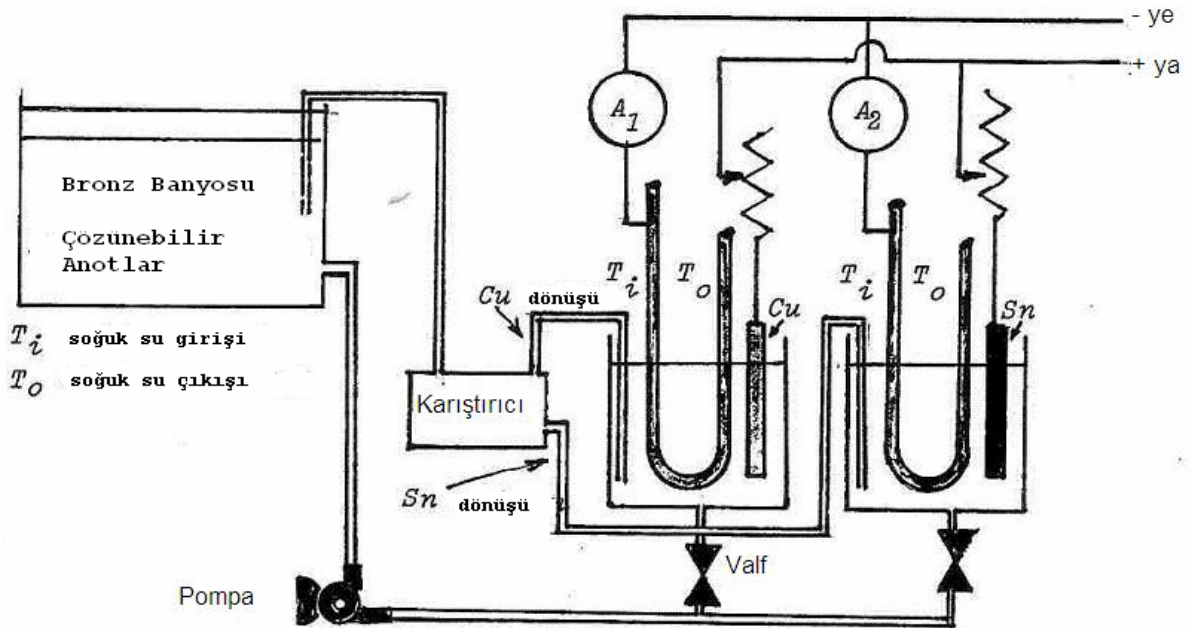


içinde, sadece kalay anot devresi çalışırken bırakın, böylece maksimum akım geçişi sağlanır.

Gerilimin yükseldiği ve akımın düştüğü anda anotlar üzerinde doğru şekilde kaplama yapılacaktır. Uygun çalışma gerilimine inildiğinde bakır anotları açın ve uygun katot akım yoğunluğuna ulaşıncaya kadar iki taraftaki gerilimi tekrar ayarlayın. Eğer gerekirse, bu işlem etkisini gösterene kadar anot ekleyin veya çıkartın. Bu işlem bu haliyle bakıldığında çok uzun görünmektedir ancak deneyerek tecrübe kazandığınızda ne kadar ekleyeceğinizi ya da çıkaracağınızı öğrenirsiniz ve kısa sürede banyonuzu ayarlayabilirsiniz.

Bu durumda çözünmeyen anot sistemini paslanmaz çelik anotlar ile uyguladığınızda, muhteşem sonuçlar elde edersiniz ancak diğerine göre oldukça pahalıya gelecektir. Yüksek derecede kostik çözelti tarafından etkilenebilecek gözenekli kaplar kullanmak yerine ince bakır tüpleri tazeleme tanklarında katot olarak kullanın ve akım açıkken tüplerden soğuk su geçirin. Akım yeterince yükseldiğinde katot verimi sıfıra kadar düşecektir ve sadece hidrojen ayrılacaktır, bunun sonucunda çözelti tazeleme tanklarında kalay ve bakır açısından zenginleşir. Aşağıda sisteme dair bir diyagram verilmiştir.

Şekil 12  
TEKRAR YÜKLEME METODU 3A



## EKT-10-38

Son alternatif metot çözeltiliyi bakır anotlarla çalıştırmak ve gerektiği gibi stanat derişimi eklemektir. Pek çok işlemden bu, gereksiz harcamaları önlemek ve gereksiz işlemlerden kurtulmak için en iyi yoldur.

Banyoya 45 gr/lt civarında sodyum potasyum tartarat ( $\text{KHaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ekleyebilirsiniz. Bu bronz anotların aşınmasını büyük ölçüde kolaylaştırır.

Başka bir varyasyon bakır anotları ile çalıştırmak ve bir önceki sayfada gösterildiği gibi kalayı bir tazeleme tankıyla uygulamaktır. Amiyane tabiriyle "kedinin postunu yüzmek için pek çok yol vardır" ve bu elektrokaplama da geçerlidir!

**REÇETE #2:** (Daha ucuzdur, ama daha düşük akım yoğunluğu aralığı)

Sodyum stanat. . . . .	141,7 gram
Bakır siyanür. . . . .	134,6 gram
Sodyum siyanür . . . . .	212,6 gram
Sodyum hidroksit . . . . .	42,5 gram
Su . . . . .	3,79 lt

Bu banyoyu öncekindeki gibi 13,5 pH seviyesinde çalıştırın. Katot akım yoğunluğu bir şekilde daha düşük olacaktır, 1,61 - 2,69 A/dm<sup>2</sup> kullanılarak hafif bir karıştırma yapılmalıdır.

**KONTROL:** İzlenmesi gereken kritik faktörler pH, serbest siyanür ve stanit oluşumudur.

**pH:** pH kolorimetrik 13'ün üzerinde tutulmalıdır. Eğer pH bu değer altına düşerse, kaplamalar soluk hatta neredeyse beyaz olacaktır. pH'ı kâğıtlarla ölçerek düzenli olarak kontrol edin. Arttırmak için kostik ekleyin.

**SERBEST SİYANÜR:** Sodyum banyoları için serbest siyanürü 11,23 - 18,72 gr/lt arasında tutun. Bakırdaki gibi serbest siyanür içinde standart testleri uygulayın. Potasyum ile serbest siyanürü 2-2.5 arasında tutun.

**STANİT:** Stanat kalay banyolarındaki gibi, gözenekli kaplamalara sebep olan stanit, uygunsuz çalışmadan ya da tabaka çatlamasından dolayı ortaya çıkabilir. Bu ortaya çıktığında bileceksiniz ki bunun nedeni plakanın pürüzlü oluşudur. Staniti tekrar stanata çevirmek için tekrar oksitleyin, bu eklemeyi, banyonun sodyum tuzlarıyla mı yoksa

## EKT-10-39

potasyum tuzlarıyla mı (sodyum peroksit veya potasyum peroksit) hazırlandığına dikkat ederek yapın: 1,05 gr/lt olarak eklenmelidir. Aslında banyo ilk hazırlandığında, staniti stanata oksitlemek için gereken miktarda peroksit kullanmak akıllıca olur. BU PEROKSİTLERLE ÇALIŞIRKEN ÇOK DİKKATLİ OLUN - HERHANGİ BİR YANICI MADDE İLE TEMAS ETTİKLERİNDE YANGIN ÇIKARIRLAR!

**BAKIR METALİ:** Bunu saf metal halde 22,47 - 26,2 gr/lt civarında tutun.

**KALAY METALİ:** 15 - 21 gr/lt civarında tutun.

**KOSTİK:** Sodyum için 11,23 - 22,47 gr/lt, potasyum için 15 - 30 gr/lt.

**METAL KAPLAMA:** Yukarıda verilen çalışma koşullarında, bronz kaplama, kalayın %10 ila %20'sini analiz edecektir.

**DOLAP KAPLAMA:** Dolap kaplama için Reçete #1'in içine tartarat ekleyerek kullanabilirsiniz. Bu amaç için yukarıda verilen iki metottan herhangi birini kullanarak tazelenmiş kalay ve bakır anotlar kullanmak en iyisidir, aynı zamanda bronz anotlar kullanmakta mümkündür. Dolap üzerine 10-12 volt gerilim uygulayın.

### KÖTÜ BRONZ KAPLAMALARIN SÖKÜLMESİ

Eğer kaplama pirinçse, pirinç kaplamada anlatıldığı gibi sökebilirsiniz.

Eğer kaplama gerçek bronzsa, kaplamayı demir veya çelik üzerinden 7,5 gr/lt sodyum klorür eklenmiş, ters akımlı bir alkali çelik temizleyiciyle sökün. 6 volt kullanın ve pH seviyesinin en az 13,5 olduğundan emin olun.

Alternatif olarak, demir veya çelik üzerinden kaplamayı sökmek için konsantre nitrik asit kullanın, ancak su ile seyreltmeden uzak durun, çünkü seyreltirsanız çelik üzerinde karıncalanma oluşmasına neden olursunuz.

### ÜÇLÜ BRONZLAR

Piyasada bronz alaşım kaplayan, markalı çözeltiler satılmaktadır ve bu çözeltilerle bakır, çinko ve kalay alaşımları elde kaplayabilirsiniz. Bunlar renk olarak beyazdan altın sarısı bronz kadar sıralanmaktadır, ve çok büyük bir ticari başarı kazanmamışlardır.

### ALAŞIM ALTIN KAPLAMA

Geçmişte alaşım altın kaplamalar dekoratif amaçlarla çok ince tabakalar halinde üretiliyordu ve mücevherler üzerinde çok güzel bir renk oluşturuyorlardı. Son 25 yıl içinde elektronik endüstrisine bağlı olarak alaşım altın kullanımında saf altına yaklaşan bir kullanım artışı oldu. Örneğin, 1953 yılında dekoratif amaçlarla altın kaplama için 80.000 kilo altın kullanılırken elektronik işlemler için sadece 8.000 kilo kullanıldı. 1968'de dekoratif amaçlarla 100.000 kilo ve buna karşılık elektronik için 54.000 kilo kullanıldı ki bu neredeyse yedi kat artış anlamına gelir. 1973'e kadar, elektronik için saf altın ve altın alaşımı kullanımı 70,000 kilo altına kadar yükseldi. 1973'ten sonra, elektronik endüstrisinde altın ve altın alaşımı kaplaması düşüşe geçti, bunun nedeni ise altının ve altın alaşımının maliyetinin yüksek olmasıdır.

**ALAŞIM ALTIN KAPLAMANIN KULLANIM ALANLARI:** Yukarıda belirtildiği gibi, altın alaşımları dekoratif amaçlarla mücevherler üzerine ve buna benzer şeyler kaplanmaktadır. Ancak şimdiye kadar altın alaşımlarının en fazla kullanımı elektronik amaçlarla olmuştur. Altının ve altın alaşımının maliyetinin fazla olmasına rağmen öyle faydaları vardır ki yerlerine kullanılabilecek bir başka madde bulunamaz. Altın ve altın alaşımları fazlaca iletkenlerdir ve paslanmazlar, bu onları elektronik için çok uygun ve güvenilir kılar. En yüksek seviyedeki stereo müzik aletleri için altın bağlantılar kullanılmakta bu sayede en yüksek seviyede ses kalitesi elde edilmektedir. Ağır altın alaşımı kaplamaları paslanmaya ve aşınmaya karşı dayanıklı oldukları için mücevherat yapmak ve saat yapmak için hatta kimyasal ekipman yapmak için kullanılmaktadır.

**İKİLİ ALTIN ALAŞIMLARI:** Altın farklı sayıda alaşım ile çeşitli metaller oluşturur ve bunlar çeşitli renklerde olurlar, bunlar bir sonraki sayfanın başındaki tabloda belirtilmişlerdir.

TABLO 2

## İKİLİ ALTIN ALAŞIM RENK TABLOSU

METALLERİN BİRLEŞİMİ	ALAŞIM METALİN ARTTIRDIĞI RENK
ALTIN + Alüminyum	Menekşeden mora
" Arsenik	Yeşilimsiden koyu is rengine
" Kadmiyum	Yeşilimsiden sarı-beyaza
" Kobalt	Sarı . . . . . beyaza
" Bakır	Pembe. . . . . kırmızımsıya
" İndiyum	Soluk mavi . . beyaza
" Demir	Morumsu. . . . yeşile
" Kurşun	Koyu is rengi
" Nikel	Sarıdan. . . . beyaza
" Paladyum	Sarıdan. . . . uçuk beyaza
" Gümüş	Yeşilden . . . beyaza
" Kalay	Sarı..gri beyaz..beyaz
" Çinko	Sarı..beyaz..leylak rengine

Alüminyum haricinde tüm bu metallerin bileşimleri bir arada kaplanabilirler.

Kaplama da dâhil olmak üzere elektronik işlemler için en çok altın-kobalt ve altın-nikel (Au - %99) en fazla kaplanan alaşımlardır. Bu işlemlerle ilgili detaylı bilgi 18. Ders 'te bulunabilir.

Üçlü alaşımlar söz konusu olduğu zaman sonsuz sayıda varyasyon dolayısıyla sonsuz sayıda renk üretmek mümkündür. Böylece, tipik kombinasyonlara örnekler altın, gümüş ve bakır; altın, nikel, bakır; altın, kadmiyum, gümüşdür. Bazı kaplayıcılar bunlardan 4 ya da daha fazlasını birleştirecek kadar cılgındır!

Yukarıda verilen tablo size muhtemel renkler hakkında bir fikir verecektir. Tablo tam olarak renk tanımları için bir görüş açısı değildir, ancak ihtimalleri ortaya koyar. Bu birleşimlerden bazıları doğru alaşımlar olarak kaplanmazlar - bunlar süreksiz olarak kaplanacaktır ama mutlaka bir renk vereceklerdir, buraya alınma sebepleri budur.

Altın alaşımları hakkındaki tartışmaya girmeden önce sizlere altın alaşımları terminolojisi hakkında bilgi vermek istedim, böylece tekrar karşınıza çıktıkları zaman ne hakkında olduğunu bileceksiniz.

**ALTIN ALAŞIMLARININ KARATI (AYARI)**

24 karatlık saf altın, metalin her 24 biriminde, 24 birim saf altın bulunduğu anlamına gelir. Diğer bir deyişle burada 24 oran vermekte kullanılan 100'ün yerini tutmaktadır. Yani, bir altın 18 ayarsa bunun anlamı alaşımın 18/24 'lik ağırlığının saf altından oluştuğudur. Bunu dengi ağırlığın %75'inin altın olduğudur.

**DÖNÜŞÜM TABLOSU**

KARAT	AĞIRLIKÇA %
24	100
1	4,166
2	8,332

**PROBLEM 2:** 16 ayar bir altında yüzde kaç oranında altın vardır? CEVAP:  $16 \times 4,166 = \%66,5$  altın

**TERMİK VE ELEKTRO KAPLANMIŞ ALTIN ALAŞIMLARI:** İlk olarak bilmeniz gerekir ki elektro kaplanmış altın alaşımları termik alaşımlardan tamamen farklı renklere sahiplerdir. Kaplanmış katı altın olarak görünen 14 ayarlık bir altın alaşımı, gerçekte 22 ayarlık altın içeriyor olabilir. Bunun nedenini bilmiyoruz ancak farkı şöyle tahmin edebiliriz, termik ve elektro kaplanmış alaşımlar arasındaki fark renkler olabildiği gibi başka özelliklerde olabilir, bu kristal boyutları, şekli ve örgü biçimi ile alakalı bir konudur.

Pratik olarak metal alaşımları ile yapacağınız kaplamalarda sizden beklenen sabit bir renk oluşturmanız olacaktır, özellikle, her gün çok sayıda aynı renge sahip kaplamalar üretmeniz gerekecektir. Bu nedenle, kaplama reçetelerini vermeden önce renkleri ve onların kontrollerini etkileyen faktörler üzerinde durmak istiyorum.

**İKİ TEMEL KURAL**

**BİR:** VERİLEN BİR RENGİ SAĞLAMAK İÇİN NE KADAR AZ METAL ALŞIMI KULLANIRSANIZ SABİT BİR RENK ELDE ETME ŞANSINIZ O KADAR ARTAR.

## EKT-10-43

**İKİ:** SABİT BİR ALTIN RENGİ ELDE ETMEK TEK BİR ŞEY ÜZERİNE DAYANIR: HER SEFERİNDE TÜM KOŞULLARI AYNI TUTMAK.

Bu ikisi açık, genel-geçer kurallar gibi görülmektedir ve öyledirler. Ancak o kadar açıktırlar ki bazen gözden kaçırılırlar. Yani, tecrübeli kaplamacılar çözeltilerinde 3 ya da dört metal alaşımını karıştırırlar ve istenen 14 karatlık rengi sağlamaya çalışırlar, içinde sadece bir ya da iki metal bulunduran alaşımlar daima aynı tonu verirler. Kaplamacılar tonu sağlamak için ter döker ve çabalarlar, bir sinir krizine kapılincaya kadar "ticaret hileleri" yapmak için türlü numaralar yaparlar ama sonunda çözeltilerini atmak zorunda kalırlar çünkü çözeltiler artık istenen rengi veremeyecek duruma gelmiştir. Bu harcanan bir zaman ve sinir bozucu ve acı bir süreçtir.

Diğer kaplamacılar, basit bir altın çözeltisinde ya da sadece bir alaşım bulunan bir çözelti ile çalışırken bile hata yaparlar, çünkü banyodaki koşulların değişmiş olabileceği gerçeğini gözden kaçırırlar ve çok kısa bir zaman içinde farklı bir kaplama rengi elde ettikleri için şaşırırlar.

### ALTIN KAPLAMA RENKLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Alaşım altın kaplama ilkeleri diğer alaşım kaplama işlemlerindekilerle nerdeyse aynıdır.

**İLKİN:** Altın elektrik sürücü kuvvet dizisinde çok aşağıdadır. Birkaç istisna dışında diğer tüm metallerin üzerine kaplanma eğilimi vardır. Karışık çift siyanür biçiminde bile - ki dizide yerini yükseltmiş olmasına rağmen- diğer metallerin üzerine kaplama eğilimi değişmez. Bunun anlamı, başka alaşım metaller bulunmasına rağmen özel önlemler alınmadığı sürece altın kendi kendine kaplamaya başlar.

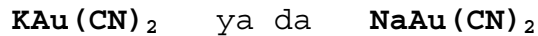
**AKIM YOĞUNLUĞU:** Altın ve diğer kaplayıcı metallerin bulunduğu bir çözeltide, *akım yoğunluğunu arttırdığımız zaman alaşım metalleri kaplama üzerinde daha çok bulunur. Akım yoğunluğunu arttırdığımız zaman kaplama üzerine daha çok altın çökeltiriz.*

**SICAKLIK:** Diğer metallerle birlikte altın bulundurduğumuz zaman, diğer tüm koşullar eşit olduğunda, sıcaklığı arttırdığımızda kaplamadaki altın miktarını arttırırız.

**KARIŞTIRMA:** Diğer koşullar eşit olduğunda, diğer metal alaşımlarının da çözeltide olması durumunda karıştırma arttırıldığı takdirde kaplamadaki altın oranı da yükselir. Aksine, karıştırmayı azalttığımız zaman daha yüksek oranda alaşım metaller kaplarız.

**pH:** altın alaşım kaplamada pH'ın etkisi değişkendir ve yeteri kadar kesinleşmemiştir. Bazı durumlarda, örneğin altın ve çinko kaplanması durumunda, pH'ın yükselmesi daha fazla çinko kaplanmasına sebep olur, diğerlerinde örneğin bakırla beraber altın kaplandığında, pH yüksek olursa daha fazla altın kaplanır. Diğer bir deyişle, tam olarak bir kuraldan söz edemeyiz, yapılacak şey pH'ı her durumda sabit tutmak ya da kaplanacak metaller üzerinde önceden deney yaparak pH'ın yüksek ya da alçak olması durumunda neler olduğunu görmektir.

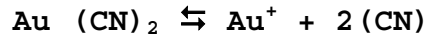
**KİMYASAL BİLEŞİM:** Altın alaşımları neredeyse sadece siyanür tipi banyolarda kaplanmaktadır. Küçük iyonlar halinde bile olsa bir çözeltide altın bulunması durumunda, diğer metallerle beraber kaplanma neredeyse imkansız hale gelir, çünkü altın iyonları bulunduğu takdirde daima ilk olarak altın kaplanacaktır. Dolayısıyla altının, içinde karışık çift bileşik, potasyum ya da sodyum altın siyanür şeklinde bulunduğu siyanür banyoları tercih edilir.



Bunlar ilk önce iyonize olur ve sodyum ya da potasyum iyonları ve siyanaurat ya da altın siyanür iyonları oluşur.



Daha sonra ikinci bir iyonizasyon olur (bunu bakır iyonizasyonu ile kıyaslayın, örneğin pirinç kaplamada)



Bunun anlamı çözeltide çok az sayıda altın iyonunun bulunmasıdır, bu da altını elektromotor dizisinde yükseltir (onu daha az asil yapar) böylece diğer metallerle beraber kaplanmasını mümkün kılar.



Eğer bileşik oluşturmak için gerekenden daha fazla miktarda siyanür iyonu mevcutsa, bu iyonlar "yaygın iyon etkisi"yle, birincil iyonizasyonu bastırarak, saf altın iyonu derişimini bastırırlar. Böyle olursa ve diğer her şey aynı ise, altın kaplama banyosunun serbest siyanür içeriğini artırılmak suretiyle daha fazla oranda alaşım metalinin kaplanmasına imkanı vardır.

Altın ve alaşım metallerin birlikte kaplanmasını etkileyen altınla bileşikler oluşturan bazı diğer bileşiklerde bulunmaktadır. Bu gibi bileşikler bir örnek fosfatlardır. Fakat bunların etkisi, genel olarak, serbest siyanür etkisi kadar göze çarpmaz. Ayrıca, iyonlaşmayı ve sonuç olarak da katotta polarizasyonu ve böylece ayrışmayı ve altın alaşımının yapısını da etkileyen, genellikle organik ve koloidal bazı katkı kimyasalları da vardır. Birçok tescilli banyo bu prensiplere dayanır.

**ALTIN İÇERİĞİ:** Şu kolayca anlaşılabilir ki, çözeltinin içinde mevcut olan altın miktarı, alaşım metallerine kıyasla, kaplamanın bileşimini çok fazla etkileyecektir. İkincil iyonlaşma son derece küçük olmasına rağmen, çözeltide ne kadar fazla altın bileşimi mevcut olursa, o kadar fazla ikincil iyonlaşma olur (orantılı olarak) ve böylece kaplamada, sonuçta oluşan daha yüksek oranlı altınla beraber daha fazla saf altın iyonu oluşabilir. Buna göre, genel kural şudur: Altın içerik ne kadar fazla olursa, kaplamada altın derişimi o kadar fazla olur, diğer her şey aynı kalır.

**ESAS METALLER:** Altın alaşım kaplama çok kalın yapılacağı zaman, esas metalin kaplamanın bileşimi ya da rengi üzerinde çok az etkisi olur ya da hiç etkisi olmaz. Ancak çoğu altın kaplama uygulamasında altın kaplama oldukça incedir, 0,25 mikron seviyesinde ya da daha ince. Böyle olunca, esas metal kaplamanın rengini iki şekilde etkiler: Birincisi, böyle ince kaplamalar daha fazla ya da daha az şeffaftır ve bu yüzden esas metalin renginin, kaplamanın alacağı son renk üzerinde biraz etkisi vardır. İkincisi, eğer esas metalin doğası, bir metal için çözeltideki diğer metallere göre daha yüksek bir yüksek kaplama gerilimi gerektiriyorsa, ilk kaplamanın birleşimi ve dolayısıyla rengi de maddesel olarak etkilenecektir.

Bu önceki paragrafların incelenmesinden kolayca anlayacağınız üzere; üretim temelli bir alaşım altın banyosunun çalışması ve bakımı, kaplamanın renginin ya da bileşiminin düzenli tutulmasını gerektiren, dikkat isteyen bir iştir.

## EKT-10-46

Nadiren altın kaplama yapmak istiyorsanız ya da rengin işten işe değiştiği bir dükkan işletiyorsanız, bu konular hakkında çok fazla endişelenmenize gerek olmayacaktır, bu yüzden sizi çok fazla korkutmalarına izin vermeyin. Diğer taraftan, sabit renk üretiminin gerekli olduğu bir iş yürütmek istiyorsanız, onlara yakın dikkat gösterin ya da işinizi fazla uzun tutmayın!

Bu konuda diğer her şeyden çok akılda tutulması gereken şey, biri bir şekilde diğeri zıt yönde çalışan birçok özellikle uğraşmanız gerektiği ve nihai sonucun bu faktörlerin dengelenmesine bağlı olduğudur.

BU YÜZDEN, EĞER ALTIN KAPLAMADAN DÜZGÜN BİR SONUÇ ALMAK İSTİYORSANIZ, HER ZAMAN KONTROLLÜ ŞARTLAR ALTINDA ÇALIŞMANIZ ÇOK ÖNEMLİDİR.

İyi kontrol edilmeyen şartlar altında çalışmaya örnek olarak: Bir kaplamacı, altın alaşım banyosunun daha fazla bakıra ihtiyacı olduğuna karar verir ve banyoda biraz bakır siyanür(CuCN) çözer. Kaplamanın kırmızıya dönüşmek yerine sarıya dönüştüğünü görünce şaşırır! Neden? Bakır siyanürün çözülmesi, banyodaki serbest siyanürü azaltır, bu yüzden daha fazla altın kaplanmaya başladı. Dahası, serbest siyanürü azaltmak, banyonun iletkenliğini de azalttı ve böylece banyoya önceki gerilim uygulandığında daha küçük bir akım elde edildi ve aynı nesne için, akım yoğunluğu azalmış oldu ve böylece altının kaplanması için eğilimi daha da yoğunlaştı. Bütün bu faktörlerin karşılıklı etkileşimi konusundaki dikkat eksikliğinden kaynaklanan bu tür şaşırtıcı sonuçlara birçok örnek verilebilir.

Uygulamada, bir termostatik kontrol sistemiyle SICAKLIĞI 1/2 derece hassasiyetle kontrol edebilirsiniz. Bu sayede sıcaklık bir değişken olarak bertaraf edilmiş olur.

Bir değişken olarak SERBEST SİYANÜRÜ bertaraf etmek için, bu bölümün sonunda verilen kimyasal analizlerle SERBEST SİYANÜRÜ tam olarak kontrol edebilirsiniz.

ALTIN İÇERİĞİ ve zıttı olan alaşım metal içeriğini tarif edilen analizlerle kontrol edebilirsiniz. Böylece birer değişken olan ALTIN İÇERİĞİ VE BİLİNER ALAŞIM METAL İÇERİĞİ bertaraf edilmiş olur.

## EKT-10-47

Bir değişken olarak pH'ı bertaraf etmek için, pH ölçerle ya da bir test kâğıdıyla pH'ı kontrol altında tutabilirsiniz.

Karıştırmanın etkisini en aza indirmek için, çözeltileri karıştırmak için kullanılan standart yöntemlerin birini kullanarak ya da hiç birini kullanmayarak KARIŞTIRMAYI büyük ölçüde kontrol altında tutabilirsiniz.

Çeşitli boyut ve türlerdeki parçalarda altın alaşım kaplama yapılırken, AKIM YOĞUNLUĞU' nu kontrol etmekte yetersiz kalabilirsiniz ve bu durum çoğu ticari amaçlı altın kaplama tertibatlarında olağan bir durumdur.

Sağlanan kontrolün yetersiz olabileceği ikinci faktör, istenmeyen metallerin ya da bileşiklerin neden olduğu kirliliktir.

İstenmeyen metaller ya da bileşikler yüzünden altın banyolarında meydana gelen kirlenme şu önlemler alındığında büyük oranda azalacaktır: 1. Banyonun içindeki kimyasal tarafından çözülecek esas metal miktarını en aza indirmek için, malzemeye hafif parlak nikel ön kaplama uygulamak. Aklıma gelmişken, bu ayrıca, bir değişken olarak, esas metalin doğasını da bertaraf edecektir! Ya da 2. Aynı amaca hizmet eden ama nikel ön kaplaması kadar etkili olmayan, ana banyonun içine koymadan önce esas metale son derece hafif altın flaş ile ön kaplama yapılabilir. Diğer maddelerin neden olacağı kirlenme, iyi bir idareyle, daldırmalar arasında malzemenin dikkatlice durulanmasıyla ve ara sıra yapılan filtreleme işlemleriyle kontrol edilebilir. Kirleticiler ile ilgili daha fazla bilgi için altın kaplama ile ilgili derse bakın.

BU YÜZDEN, ÇOĞU TİCARİ ALTIN ALAŞIM KAPLAMADA KONTROL EKSİKLİĞİ YARATAN VE GERÇEKTEN ÖNEMLİ OLAN FAKTÖR **AKIM YOĞUNLUĞU'** DUR.

Akım yoğunluğu, banyonun direncinden, anot ve katot alanlarından, banyoya uygulanan gerilimden ve polarizasyondan etkilenir.

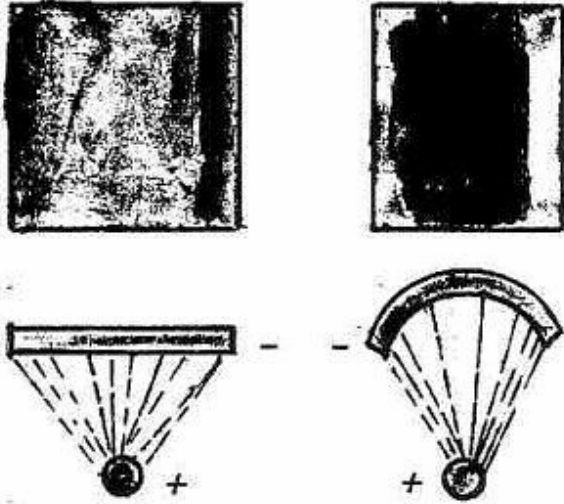
Anotların alanı, banyonun direnci, banyoya uygulanan gerilim ve polarizasyon az ya da çok kontrol edilebilir. Malzeme alanı çoğu uygulamada iyi hesaplanamayan değişkendir ve bunun sonucu olarak, akım yoğunluğunda ve buna bağlı olarak kaplama rengi değişkenlik gösterecektir.

Bu yüzden, akım yoğunluğundaki değişimlerin etkilerini en aza indirmek için banyo koşulları, dağılma gücü en yüksek seviyesinde olacak şekilde ve kaplanacak malzeme alanına izin verecek şekilde seçilmelidir.

SADECE KAPLANACAK İŞİN ALANINI GÖZ ÖNÜNDE BULUNDURMAKLA KALMAYIP, AYNI ZAMANDA ASKILAMA YA DA YERLEŞTİRME BİÇİMİNİ DE GÖZ ÖNÜNDE BULUNDURMAK ÖNEMLİDİR.

Aşağıdaki iki yüzeyi göz önünde bulundurun. Düz levhanın kaplama yüzeyi  $1 \text{ dm}^2$  alana sahiptir. İçbükey levhanın kaplama yüzeyinin de  $1 \text{ dm}^2$  olduğu ölçülmüştür. Düz yüzey üzerinde 1 amperlik akım istenilen rengi verir. 1 amper, içbükey kaplamaya aynı rengi verir mi? İş gerektiği gibi asılmazsa, cevap hayırdır.

Şekil 1  
RENK DEĞİŞİMİ\*

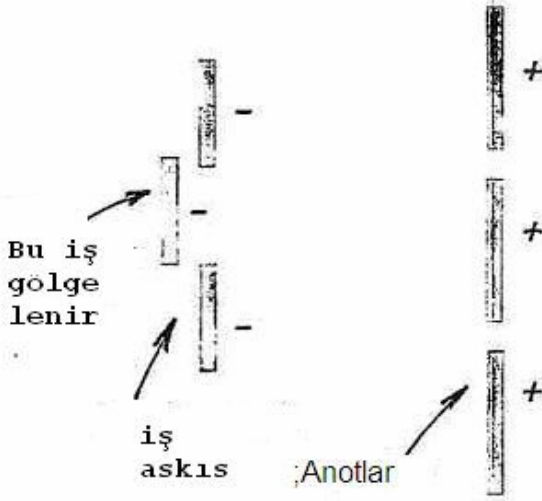


Sıradan bir askılama durumunda, akımın çoğunun iki uca akacağı bu yüzden akım yoğunluğunun olması gerekenin iki ya da üç katı olacağı, içerideki akım yoğunluğunun ise gerekenden  $1/3$  daha az olacağı ve buna göre de uçlardaki kaplama rengi ile ortadaki kaplama renginin farklı olacağı gözönünde canlandırılırsa, bu durum daha iyi anlaşılacaktır.

\* Akım yoğunluğu değişimi, altının maliyetinden bile daha önemlidir.

Çoğu durumda, siyanür banyoları yüksek dağılma gücüne sahip olduğundan, akım yoğunluğundaki değişim, özellikle oldukça yüksek serbest siyanür içeriğiyle, o kadar da büyük olmayacaktır, bu yüzden göz renk değişimini ayırt edemeyecektir, ama bu vardır. Bazı nedenlerle, dağılma gücünün gerektiği gibi olmadığı yerde, renk değişimi bir bakışta saptanabilir. Dağılma gücünün en fazla olduğu ve farklı renk değişimlerinin görülebildiği bu tür bir sorunun üstesinden gelmenin tek yolu, daha düzenli bir akım dağılımının gerçekleştirilebilmesi için, asma yöntemini değiştirmektir. Bu durumda, normal anot yerine, duruma uygun bir anot kullanılması gerekir.

Şekil 14



Askılamayla birlikte düşünülmesi gereken bir başka şey de tonlamadır. Eğer bir defada kaplanmak üzere birçok iş parçanız varsa ve bunları bir parçayı diğerinin akımını perdeleyecek şekilde asarsanız, değişik akım yoğunlukları uygulanan bölgeler olacaktır ve altın alaşımıyla kaplanmış fakat farklı renklerde parçalar elde edersiniz. Bu ise perdeleme olmaması için daha iyi bir asma planıyla yeniden askılamayı gerektirir.

Buraya kadar bütün anlatılanlar, benzer parçaların kaplamalarına ilişkindir. Asıl eğlence, parçalar farklı boyutlarda ve şekillerde olduğunda başlar!

Diğer her şey eşit olmak kaydıyla, alan ve şekil itibariyle birbirine eşit iki parçadan ağır maddeden yapılmış parça, hafif parçaya göre daha fazla akım çeker.

Kabaca aynı hacimde olan cisimlerden ağır olanlar, daha hafif olanlardan daha az yüzey alanına sahiptirler. Bu, genel olarak, ağır cisimlerin çekeceği akımın, daha hafif nesnelere çekeceği akımdan akımdan daha yüksek olacağı anlamına gelir.

BURADA ÖNEMLİ OLAN ŞU NOKTAYA DİKKAT EDİLMELİDİR: EĞER AYNI RENGE SAHİP SONUÇLAR ELDE ETMEK İSTİYORSANIZ, AĞIR VE HAFİF NESNELERİ AYNI ASKIYA ASMAKTAN VE BİR ARADA KAPLAMAKTAN KAÇININ.\*

Şu problemi göz önünde bulundurun: Farz edin ki, bir kaplamacı, bir seferde 10 tane bilezik alan bir askıda bazı bilezikleri kaplıyor. Bütün askı üzerinde toplam 10 amperlik akımın, kendisine istediği kaplama rengini verdiğini buluyor. Kısa bir süre sonra kaplanacak 5 bileziği daha oluyor ve böylece aynı askıya daha fazla bilezik asmış oluyor ve akımı 5 ampere ayarlıyor. Kaplamacı aynı rengi elde edebilecek mi? İlla ki aynı sonucu elde edemez. Bu, askının nasıl yapıldığına ve askının çıplak bağlantı noktalarına giden akımın oranına bağlıdır.

Askının tamamen yalıtılmış olduğunu farz ederek (olması gereken de budur), her bilezik için iki çıplak bağlantı noktası varsa, her bağlantı noktası, askının ve yükün etkilenen kısmı gibi akım çekecektir.

\* GÜNÜMÜZDE BU HUSUSTA KAPLAMA KALINLIĞI DAHA FAZLA ÖNEM KAZANMAKTADIR.

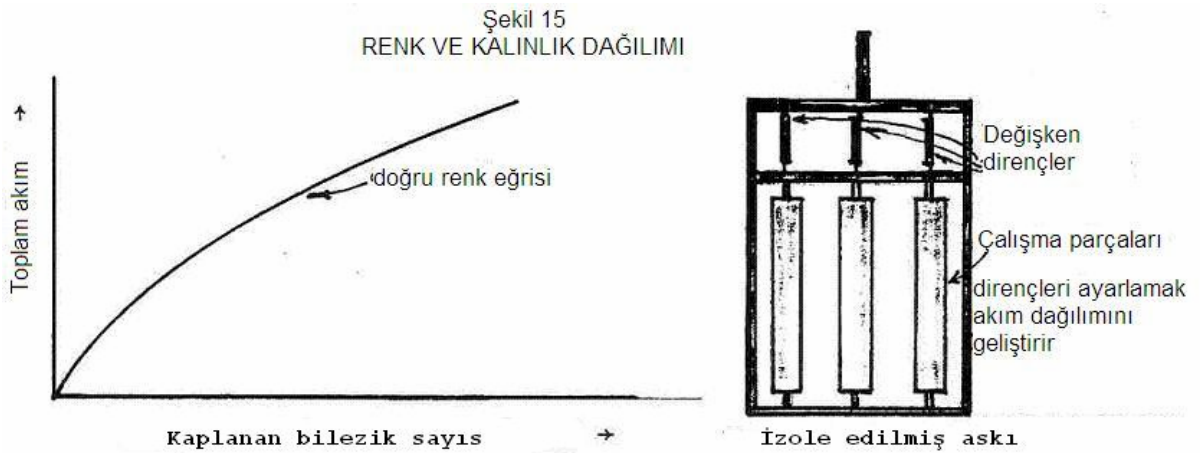
## EKT-10-50

Eğer bağlantı noktaları, bilezik düzeyinin üzerinde çıkıntı yapıyorsa, her bağlantı noktasının 0,1 amper hesaplanmış olması haklı bir varsayım olur. Böylece, tam yük için, 10 amperlik toplam akımın, 8 amperi işe ve 2 amperi de bağlantı noktalarına dağıtılacaktır (NOT: Çok yüksek akım yoğunluğu katot verimini büyük ölçüde düşürdüğünden, bağlantılar üzerindeki akım yoğunluğu yüksek olursa, üzerlerine beklenenden daha az altın kaplanacaktır). Böylece, kaplamacının, her bilezik üzerinde 8/10 amperi vardır. Aynı askıyla, 5 bilezikle ve 5 ampere ayarlanmış akımla, 2 amper bağlantı noktalarına gider (Hatta belki biraz daha fazla olabilir çünkü şimdi çıplak noktalar biraz daha fazla akım çekecektir), bu yüzden 5 bilezik için 3 amper kalır ve her bilezik üzerindeki akım artık 3/5 ya da 0,6 amper olur. Bu, birinci durumdaki akım yoğunluğu ile şimdiki haldeki arasında

$$\left( \frac{0,8-0,6}{0,8} \times 100 \right) = \%25 \text{ 'lik bir değişim olduğu anlamına gelir.}$$

Askı üzerinde 1 bilezikle, 1 amperlik akım kendini, akımın çoğu bağlantı uçlarında ve birazı da bileziğin üzerinde olacak şekilde dağıtabilir! Bu durumda, testin hata payından dolayı, akımın ne kadar kısmının uçlara gideceğini söyleyemeyeceğinizi söyleyebilirim.

Böyle bir durumda, en iyi yaklaşım, deneyi burada kesmek ve yeni denemeler yapmak olurdu. İlk olarak, on bilezikli bir askıda kaplama yapın ve istenen renk kaplaması için gerekli akımı belirleyin. Şimdi, 3 bileziği çıkarın ve akımı istenen renk için, bir kez daha ayarlayın. 3 bilezik daha çıkarın ve doğru rengi elde edene kadar ayarlanmış akımı test edin. 3 tane daha bilezik çıkarın ve tek bilezikle tekrar test edin. Bu size ara değerlerin elde edilmesinde kullanılan, aşağıda görülen gibi bir çizelge verecektir.



## EKT-10-51

Aynı prensip, büyük tanklarla çalışırken, 1 ya da daha fazla iş yüklü askılarda da kullanılabilir. Bu durum kılı kırk yarmak gibi görünebilir, ama rengin yakından kontrol edilmesi önemlidir.

Umarım buraya kadar beni iyi takip edebilmişsinizdir, çünkü size karmaşık gelse de, altının yanında diğer metallerin kaplanmasında da tartışmaya değer bazı noktalar vardı - başlangıçta da belirttiğim gibi, çoğu durumda, renkli altın kaplamayla kendinizi çok fazla sıkmanız gerekmeyecek. Şimdi bazı altın alaşımları için reçeteler vereceğim:

### BEYAZ ALTIN

1.	Potasyum altın siyanür . . . . .	7,1 gr
	Nikel potasyum siyanür . . . . .	28,35 gr
	Serbest siyanür . . . . .	2,84 gr
	Su . . . . .	3,79 lt

Bu banyoyla, 3,87 - 21,5 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu kullanın. Bu banyodan %5-20 nikel içeren kaplamalar elde edilir. %15 nikel içerik güzel, beyaz bir kaplama verir. Sıcaklık: 49 - 54,5 °C

2.	Potasyum altın siyanür . . . . .	18,43 gr
	Potasyum siyanür . . . . .	56,70 gr
	Potasyum hidroksit . . . . .	85,05 gr
	Potasyum stanat . . . . .	311,85 gr
	Su . . . . .	3,79 lt

2,7 - 8 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu kullanın. Beyaz altın için 30'da 10 ya da daha fazlası gereklidir. Kaplamanın hafif griliği parlatılarak giderilebilir. Sıcaklık: 54,5 - 65,6 °C

### YEŞİL ALTIN

1.	Potasyum altın siyanür . . . . .	14,2 gr
	Potasyum siyanür . . . . .	56,7 gr
	Potasyum hidroksit . . . . .	7,1 gr
	Potasyum bisülfat . . . . .	7,1 gr
	Kadmiyum oksit . . . . .	7,1 gr
	Su . . . . .	3,79 lt

## EKT-10-52

4 - 5 voltluk tank gerilimi kullanın ve 71 °C sıcaklıkta kaplayın.

2.	Potasyum altın siyanür . . . . .	14,2 gr
	Gümüş siyanür . . . . .	1,42 gr
	Potasyum siyanür . . . . .	42,5 gr
	Su . . . . .	3,79 lt

65,5 °C' de kaplayın. 2 - 6 volt tank gerilimi kullanın.

### PEMBE ALTIN

Potasyum altın siyanür . . . . .	14,2 gr
Bakır siyanür . . . . .	7,1 gr
Potasyum siyanür . . . . .	85,05 gr
Su . . . . .	3,79 lt

49 °C sıcaklıkta kaplayın. 3 volt tank gerilimi kullanın.

### LEYLAK RENGİ ALTIN \*

Potasyum altın siyanür . . . . .	113,4 gr
Bakır siyanür . . . . .	56,7 gr
Potasyum çinko siyanür . . . . .	184,3 gr
Su . . . . .	3,79 lt

70 °C'de kaplayın. Gerekli akım yoğunluğu 97 A/dm<sup>2</sup> gibi oldukça yüksek bir değerdir ve hiçbir şekilde, asla karıştırma yapılmamalıdır. %30 oranında çinko içerik (yaklaşık 17k) leylak rengi bir renk oluşturur.

### SOLUK SARI ALTIN \*

Potasyum altın siyanür . . . . .	14,2 gr
Nikel format . . . . .	doymuş çözelti
Su . . . . .	3,79 lt

30 °C'de, 0,19-0,21 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda çalıştırın. Çözelti, nikel formata doymuş olmalı, bir miktar çözünmemiş nikel format kristalinin tankın dibinde çökelmiş olarak bulunduğundan emin olunmalıdır.

---

\* Patentli çözelti



**ANOTLAR:** Tüm bu çözeltilerde, parlak kaplama için kullanım düşünülüyorsa; paslanmaz çelik ya da nikel anotlar tavsiye edilir. Paslanmaz çelik ve platin kaplanmış titanyum ağır kaplamalar için de uygundur. Çözelti, belirli miktar suda çözünebilen uygun metal tuzu ilaveleri ile ikmal edilir, böylece konsantrasyon bilinir ve dereceli silindirlerde sıvı konsantrasyonları ölçülerek banyoya belirli miktar metal ilave edilebilir. Aşağıdaki açıklamaya bakınız.

**TANKLAR:** Bütün tanklar güvenlik ceketli olmalıdır. Altın çözeltileri dikkatsizce kullanılmayacak kadar pahalıdır! Altın kaplama tankları paslanmaz çelik\*, cam astarlı çelik ve teflon astarlı çelikten yapılabilir (düşük sıcaklıktaki banyolar için). Ayrıca, yekpare polipropilen ve polietilen astarlı da kullanılabilir.

**ISITMA:** Altın kaplama çözeltileri tercihen tank çevresinde termostatik kontrollü buhar ya da sıcak su kaplaması ile veyahut geniş tesisatlarda sıcaklık kambiyosu kullanılarak ısıtılmalıdır. Daldırma türü ısıtıcılar ve bobinler, paslanmaz çelik ve cam kaplı tankların altından direkt ısıtma ile kullanılabilmesi gibi pek tavsiye edilmez çünkü bu sistemler, yüksek siyanür ayrışması oranı sonucunda ortaya çıkan, önemli ölçüde sınırlandırılmış aşırı ısıtmaya sebep olur.

**BANYOLARIN KONTROLÜ:** Bu banyoların tümünde serbest siyanür ve sıcaklığın, altın içeriği ve alaşım metal içeriğinin tek biçimli tutulması önemlidir. Pek çok durumda, gümüş kaplama başlığı altında tanımlandığı gibi basit bir serbest siyanür testi yapabilirsiniz böylece banyo sıcaklığını termostatik bir kontrol cihazı ile kontrol altında tutabilirsiniz. Altın ve alaşım metal içeriğini kontrol etmeye gelince, karışık olan analitik prosedürler için birtakım kolaylıklara sahip değilseniz ve renk uyumu gerekliliği yeterince yakın değilse tek kurtuluşunuz tecrübe olacaktır.

**TAZELEME:** Çözünemeyen anotlar ile çalışıyor olacağınız için banyoların gerekli tuz ilaveleri ile tazelenmiş olması gerekmektedir. Hazırlanması önerilen bazı konsantrasyonlar aşağıda verilmiştir:

---

\* Yalın metal tankları bipolar etkiyi önlemek amacıyla sert polietilen levhalar ile kaplanmalıdır.

## EKT-10-54

### ALTIN

Altın kaplama bölümünde tanımlandığı gibi bir çözelti hazırlayın. Bu, kullanılacak iyi bir ortalama derişimdir. Arzu ederseniz her 10 ml çözelti başına 1 gram saf altın yapmak için konsantrasyonu iki katına çıkarabilirsiniz. Kullandığınız kuru tuzdaki altının gerçek yüzdesini öğrenmek için tedarikçinizle görüşünüz.

### BAKIR

141 gram potasyum siyanürü 500 ml suda çözün. Isıtın ve şimdi de 141 gram bakır siyanür çözün. Temiz bir şişe içine filtre edip, suyla 1000 ml'ye tamamlayın. Bu çözelti her 10 ml.sinde 1 gram bakır içerecektir.

### NIKEL

250 gram potasyum siyanürü 750 ml suda çözün ve 65,5 °C'ye ısıtın. Şimdi de 310 gram nikel siyanürü,  $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ , çözelti kırmızı renge dönüşene kadar çözün. Filtre edin ve 1 litreye tamamlayın. Bu çözelti her 10 ml.sinde 1 gram nikel içerir.

### GÜMÜŞ

75 gram potasyum siyanürü 750 ml suda çözün ve 65,5 °C'ye ısıtın. Şimdi de 124 gram gümüş siyanürü çözün. Filtre edin ve 1 litreye tamamlayın. Bu çözelti her 10 ml.sinde 1 gram gümüş metali içerir.

**NOT:** Bu çözeltileri yaparken siyanürleri dikkatli kullanınız. Bakır durumunda nikel ve gümüşler tozlu dur, metal siyanürleri içinize çekmekten sakınınız. Metal siyanürleri eritirken çözünmeyen tortuların kalması durumunda çözeltiliye yardımcı olarak fazladan potasyum siyanür ekleyin. Az bir ilave yetmezse süzgeçten geçirin ve gümüşse, arıtın, aksi taktirde yok edin.

### YÜKSEK AYARLI ALTIN KAPLAMA

Altın alaşımlarının belirli kalınlıkta kaplanması gereken bazı uygulamalar vardır ve kaplamanın ayarı özenle kontrol edilmelidir. Bu tür bir uygulama, örneğin ağırlığın 1/20'sinin 14K (14 ayar, 14 karat) altın ile kaplanması anlamına gelen 1/20 - 14K gibi özel bir kaplamanın elde edilmek istendiği saat çerçeveleri ve kayışlarında bulunur. Umumi olarak kullanılmakta olan patentli BEK işleminde bazen sadece bu yapılır. Bu işlemde, titizlikle kontrol edilen şartlar altında altın alaşım kaplanır ve böylece ayar daima sabit tutulur. İşin üzerine belirli bir ağırlıkta altın kaplandıktan sonra cisimler 149 - 315 °C sıcaklıktaki indirgeyici bir atmosferde ısıtılarak işleme tabi tutulur. Bu işlem altın alaşımın temel metale difüzyon ederek aralarında daha iyi bir bağ oluşmasını sağlar ve aynı zamanda 14-18 ayar arasında yapılmakta olan altın kaplamada, içteki kaplamanın ayarını difüzyon işlemi sayesinde ortalama 12 ile 16 ayar arasına kadar düşürür.

Diğer bir işlem ise, Almanlar tarafından geliştirilmiş olan, altının özel bir alaşım çözeltisinden elektronik zamanlamalı bir sıra\* ve belirli bir süre içinde kaplandığı, önce saf bir altın tabakasının kaplandığı sonra pratik olarak saf nikel veya bakır-gümüş veya başka bir alaşımın kaplandığı ve tekrar altının kaplandığı işlemdir. Bundan sonra malzeme temizlenir ve gerçek bir difüzyon alaşımının oluşmasına sebep olacak olan ısıtılarak işleme tabi tutulur. Bu gibi teknikler böylece orta düzeyde ele alınan bir derste işlenemeyecek kadar gelişmiştir ve şu konumda daha fazla tartışılmayacaktır.

Yüksek ayar altın kaplamaları için özel bir durum söz konusu ise her zaman amper-saat metre kullanınız. Elektronik olanları tercih edilir. Akımı mümkün olduğunca sabit tutunuz ve yanlışsız bir zaman ölçme aleti kullanınız. Her turda parçayı önce ve sonra ölçerek bir pilot parça testi yapınız. Böylece kaplamanın ağırlığına karar verilebilecektir. Ayarı ve ne kadar kaplama yapılacağını öğrenebilmeniz için kaplamanın analizini yapınız.

---

\* Bu işlem Puls (Pulse) Kaplama konusunda işlenecektir.

## EKT-10-56

Genel yöntem 24 gauge küçük bir gümüş veya bakır levha alınıp yükle birlikte asılmasıdır. Kaplama önce ve sonra tartılır ve aradaki fark kaplanan altın alaşımınS ağırlığını verir. Daha sonra bakırı veya gümüş esas metali çözen ve sadece alaşımın altın kabuğunu bırakan sıcak nitrik asit ile kimyasal işleme tabi tutulur. Ardından kaplamadaki altın yüzdesini belirlemek için standart yöntemlerle analiz edilir. Bu gibi pilot testlere bağlı olarak işlemi zamana göre ayarlayabilir ve kaplamadaki altın miktarını kontrol edebilirsiniz.

### ALTIN ALAŞIM BANYOLARI ANALİZİ

**SERBEST SİYANÜR:** Gümüş kaplamada olduğu gibi devam edin.

**ALTIN İÇERİĞİ:** Ders 7'de Altın Kaplamada anlatıldığı gibi devam edin, ancak altın çöktüğünde filtreyi atmayın. Filtreyi ayırın. Bu tür yıkamalar, sülfat olarak mevcut bulunan alaşımın esas metallerini içerir.

**BAKIR İÇERİĞİ:** Alaşım sadece altın ve bakır içeriyorsa, 10 cc orijinal altın çözeltisine denk olacak şekilde filtreden temsili bir miktar parça alın ve Ders 6'da Asit Bakır da gördüğümüz şekilde analiz edin.

**NIKEL İÇERİĞİ:** Alaşım sadece altın ve nikel içeriyorsa filtreden temsili bir parça alın ve yıkayarak, Ders 7'de Nikel başlığı altında gördüğümüz şekilde analiz edin.

**GÜMÜŞ İÇERİĞİ:** Temsili bir parça alın ve ferrik amonyum sülfat kristali ekleyin. Soluk pembe bir renk oluşana kadar 1 Normal sodyum tioksinat ile titre edin. Orijinalin 10 ml'sine denk gelecek şekilde bir numuneye bağlı olarak, kullanılan her ml tioksinat, orijinal çözeltide litre başına 0.108 gram gümüşe eşittir.

### KALİTESİZ KAPLAMALARIN SÖKÜLMESİ

Kötü altın kaplamalar, Ders 7'deki Altın Kaplama başlığında anlatıldığı gibi sökülebilir.

Alaşım kaplama konusunu bitirmeden önce, elektronikteki uygulamalarıyla bağlantılı olarak altın alaşım banyoları kullanımındaki büyük ilgiden ötürü altın alaşım kaplama konusuna ilaveten birkaç söz söylemek isterim.

### ELEKTRONİKTE ALTIN ALAŞIM KAPLAMA BANYOLARI

Elektronik uygulamalarda kullanılan alaşım altın kaplamaya uygun olan pek çok kaplama banyosu vardır. Örnekler yüzlerce farklı çeşit altın alaşım banyoları bulunduğunu doğrulamaktadır. Hangisinin kullanılacağı uygulamanın doğasına, istenilen kaplama kalitesine ve pratik açıdan bakıldığına çözeltilerin davranışına bağlıdır. Günümüzde insanlar hazır gıdalar tükettiği için kendi çözeltilerini yapmaya uğraşan pek az kaplamacı vardır. Siz bunlardan biriyseniz sizi suçladığımı söyleyemem. Hazır gıda tüketmek çok fazla vakit kazanmanıza yardımcı olur! Temel olarak aşağıdaki etmenleri bilmeniz gerekmektedir.

En kullanımlı 5 ya da 6 tür çözeltili vardır. Aşağıdaki liste elektroniklerde en sık kullanılan çözeltili türlerini belirtmektedir:

BİLEŞİM	pH ARALIĞI	SERTLİK (25 gr) KNOOP #
Ni ile sitrat baz	3,2-4,2	125-135
Co ile sitrat baz	3,2-4,2	130-165
Ni ile fosfat baz	5,0-6,0	90-120
Co ile fosfat baz	5,0-6,0	100-120
X* ile siyanür baz	11,0-12	110-120

Kaplama sertliğinin çok önemli olduğu ya da lehirlenebilirliğin veya elektrik iletkenliğinin önemli olduğu özel bir uygulama yapıyorsanız, altın alaşım kaplama çözeltileri tedarikçileri ile iletişime geçmek zorunda kalacaksınız. İleride başınıızın ağrımaması için güvenilir bir firma ile çalışın.

---

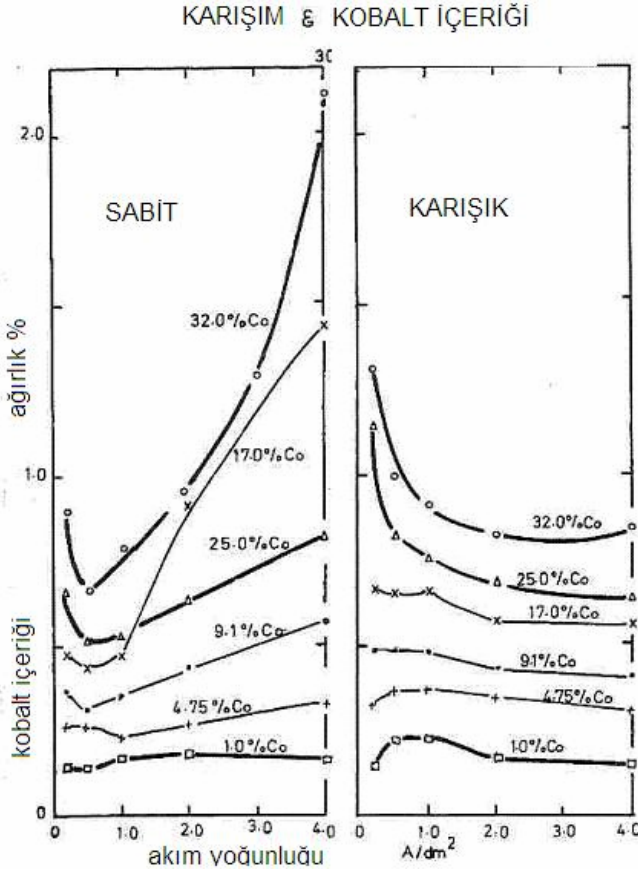
\* X, metali sertleştirmek ve parlatmak için kullanılan bir katkı maddesidir.

Tipik bir altın kaplama banyo bileşimi aşağıdaki gibidir:

### KOBALT- ALTIN ALAŞIM KAPLAMA BANYOSU

Kau(CN) <sub>2</sub> olarak altın (metal)	8 - 10 gr/lt
Kobalt sitrat	0,8 - 1,0 gr/lt
Sitrik asit	60 - 80 gr/lt
pH	4,0 - 4,2
pH'ı KOH ile ayarlayın	
Mekanik karıştırma ile kullanın	
Akım yoğunluğu	0,5 - 4 A/dm <sup>2</sup> )
Karıştırmaksızın sadece düşük akım yoğunluğu değerleri kullanılabilir.	
Sıcaklık 30 °C derece	

Daha az asil olan bir metalle asil bir metali kaplama hakkında başlangıçta da söylediğim gibi, akım yoğunluğu yükseldiğinde, bu tür bir banyoda ne olacağını görmek ilginçtir. Diyagram, L. Holt et al, PLATING, 60, 918 (1973) tarafından yazılmış yazıdan alınmıştır.



Statik bir banyodaki kobalt konsantrasyonu yükseldikçe kaplamadaki kobalt yükselir ancak çalkalanmış banyo ile birlikte, kaplamadaki kobalt içeriği düşer.

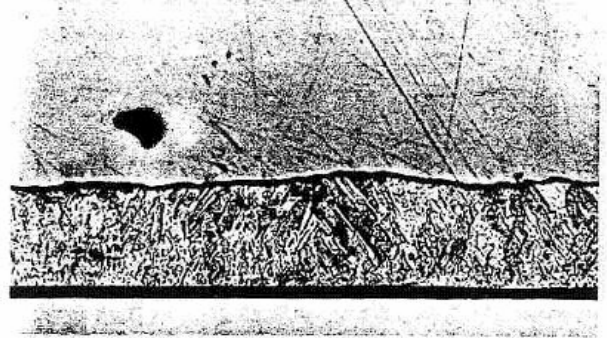
Diğer bir ilginç nokta, asit sitrat banyosunda akım yoğunluğundan etkilenecek elde edilen yapının türüdür. Şekildeki mikro ölçekli iki fotoğraf, akım yoğunluğu arttığında olanları göstermektedir.

Büyütme oranı kabaca 1000X'tir. 0,107 A/dm<sup>2</sup>'de sütun şeklinde damarlar ve çiftler görülebilir. 0,54 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda damar ebatı küçüldükçe yapının keskinliği azalır. Daha yüksek akım yoğunluğunda bir resim alınmamıştır. 1000X' de bile damarların gözle görülemez kadar olması beklenebilir.

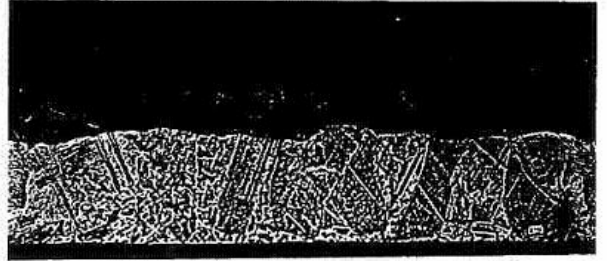
a. 0,107 A/dm<sup>2</sup> b. 0,54 A/dm<sup>2</sup>

\* J.R. Cady ve P.S. Wilcox, PLATING, 60, 139(1973)

AKIM YOĞUNLUĞU ETKİLERİ \*



a



b

### ALAŞIM ALTIN KAPLAMADA KARŞILAŞILAN VAKA İNCELEMELERİ

**VAKA 1:** Neredeyse nötr bir altın banyosunda altın kaplama öncesinde örtülmesi gerekli bazı parçalar, maskeleyici şeridi ile örtülmüştür. Genellikle %90 civarı bir verimlilik göstermiş olan banyo, belli bir süre çalışma sonrasında verim kabaca bunun yarısına (%45) düştü. Parçalar, altın kaplama öncesinde sülfamatlı nikel banyosundan gelmekteydi. Altın çözeltisinin spektrografik analizleri yapıldı kadar bu durum açıklanamadı. Bor mevcudiyeti belirlendi. Bor sadece nikel çözeltisindeki borik asit süzütüsü ile gelmiş olabilirdi. Bu aynı zamanda organik nemlendiricinin ve gerilme düşürücünün var olduğu anlamına geliyordu. İyi bir karbon filtrasyonu bunu bir kerede temizledi. Yüksek katot verimliliği muhafaza etmek için orta halli bir durulama gerekliydi!

**VAKA 2:** Bir alüminyum bileşiği tarafından tamponlanan sitratlı altın-kobaltta, giderek artan bir katot verimi düşüşü ile karşılaşıldı. Bu duruma katotta tam olarak saptanamayan ve görünüşte kaçınılmaz olan bir yan reaksiyonun neden olduğu ortaya çıktı.

**ÇÖZÜM:** Küçük bir miktar hidrazin ilavesi!

## SEÇİLMİŞ REFERANSLAR

### ALAŞIM KAPLAMA

Y. N. Sadana & Z. H. Zhang, **Metal Finishing**, **84** (9), 37(1986); **84**(10), 45(1986); **85**(10), 49(1987). Alaşım kaplama hakkında iki tam makale.

A. Krahn & C.W. Behn, **Plating**, **58**, 237(1971). Daha eski bir alaşım kaplama makalesi.

### ÇİNKO KAPLAMA

G. F. Jacky, **Plating**, **58**, 883(1971).

W. A. Donakowski, **Plating**, **58**, 1094(1971).

**Metal Finishing Directory and Guidebook'** ta (Metal Finishing Publications, 360 Park Avenue South, New York, NY 10010. (212) 633-3100), pirinç kaplama hakkında güzel bir bölüm bulunmaktadır.

### ALTIN ALAŞIM KAPLAMA

KİTAP: **Gold Plating Technology**, F. H. Reid & W. Goldie, Electrochemical Publications Ltd. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 12644 Research Parkway, Orlando, FL 32826' da mevcuttur.

D.I. Williams, **Trans.Inst.Met.Fin.**, **46**, 213(1969). Bazı altın alaşım banyolarının karşılaştırması.

R. W. Hodgson & A. Skudlapski, **Plating**, **57**, 693(1970).

A. J. Solomon & M. Antler, **Plating**, **57**, 812(1970). Kaplanmış altın alaşımların eskitilmesi.

W. K. Lee, **Plating**, **58**, 997, (1971).

Yukarıdaki yazıların tümü sağlam bir arka plan bilgisidir. Daha fazla bilgi için bana ulaşınız. Daha güncel yazıları tedarik edebilirim.

### ALTIN-NİKEL ALAŞIM KAPLAMA

W. H. Cleghan, **Trans. Inst. Met. Fin.**, **50**, 73(1972).

F. D. Winters, **Plating**, **59**, 219(1972).

E. T. Eisen man, **Plating**, **60**, 1131(1973).

## ÇÖZÜLMEMİŞ PROBLEMLERİN CEVAPLARI

1. %78,5



**DERS 10 SINAVI**

(10) 1. Alaşım kaplamanın arkasındaki temel fikir nedir? Başarı için hangi elektrokimyasal kriterler takip edilmelidir?

(15) 2. 3 Amper-saat elektrik geçişi ile, ağırlıkça %70 Cu %30 Zn olan 3 gram pirinç kaplamaktadır. Pirinç banyosunun katot verimi nedir?

(10) 3. Sıradan bir pirinç banyosunda amonyum sülfatın etkisi nedir? Pirinç, dökme demir üzerine sorunsuzca kaplanabilir mi? Kaplanamazsa nedenini belirtiniz.

(15) 4. 25 ml'lik bir pirinç banyosu numunesi  $\text{NH}_3$  ile test ediliyor ve titrasyonda 0,12 Normal sodyum hidroksit kullanılıyor. Banyoda kaç gram/litre  $\text{NH}_3$  vardır?

(15) 5. Gerçek bronz alaşım kaplama etmenlerinden bazılarının isimlerini yazınız. Gerçek bronz alaşım kaplamanın oluşumuna yol verecek olanları ve kullanılan tazeleme metodlarını tanımlayın.

(10) 6. Altın alaşım kaplamanın rengini kontrol eden etmenleri yazınız. 18 ayar (18K) termal altının görünüşü ile 23 ayar (23K) elektrokaplanmış altıninki aynı mıdır? Değilse nedenini yazınız.

(15) 7. Sertleştirici olarak %1 kobalt içeren asidik tip bir sitrat banyosu ilk hazırlandığında %98 verim ile çalışmaktadır. Kaplamadaki kobalt yüzdesi aynı kalmak şartıyla, her çalışılan günden sonra katot verimi %0,5 düşerse, 20. günden sonra bu banyoda 2,15 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile çalışarak 0,25 mikron alaşım kaplamak kaç dakika alır? (İPUCU: Altının yoğunluğu 19,32 gr/cc (gr/ml), kobaltın yoğunluğu 8,71 gr/cc'dir. Ayrıca %100 verimde 96.500 coulomb 197,2 gram  $\text{Au}^{+1}$  veya 29,45 gram  $\text{Co}^{+2}$  kaplayacaktır.)

(10) 8. Elektronik amaçlar için yapılan altın kaplamalarda gözönüne alınması gereken etmenleri açıklayınız.