



HULL CELL

CİHAZI İLE

**GALVANO BANYOLARI
KONTROL DENEYLERİ**

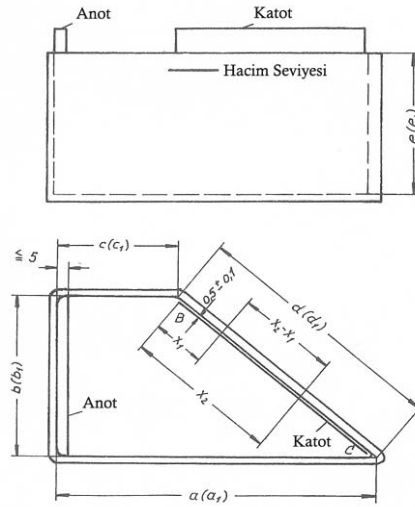
İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Hull cell kabı elektrik şeması	10
Anot	12
Katot	12
Deney düzeneği	12
Örnek bir kontrolün yapılışı ve açıklaması	15
Akım yoğunluğu	15
Elektroliz	15
Sembol listesi	19
Parlak krom banyosu : kontrol asidi H₂SO₄	20
Parlak nikel banyosunda kirleticilerin kontrol altına alınması	24
Bakır	25
Demir	25
Oksijenli su	25
Kromik asit	25
Çinko	31
Kurşun	32
Muhtelif kirleticiler	32
Nikel banyosunda parlaticılar	36
Kadmiyum banyosunun kontrolü	41
Çinko banyosunun kontrolü	49
Çalışma şartları	51
Pratik sonuçlar	57
Kirleticiler	58
Siyanürlü bakır banyosunun kontrolü	60
Hull cihazının kullanımı ile ilgili gözlemler	65
Çeşitli anot tipleri	65
Deney düzeneklerinde bağlantı hataları	65
Kaplamanın sökülmesi	66
Metalin yüzey kalitesine göre kaplama denemeleri	68
Sonuç	69
Hull cihazının yardımı ile nikel tuzlarının kontrolü	71
<i>Walter NOHSE ve Gunter WAGENBLAST</i>	
Metal kaplamanın sökülebilirlik ölçüsü	77
<i>Dr. Joseph HEYES</i>	

HULL CELL PORTATİF ELEKTROLİZ CİHAZI VE ELEKTRİK ŞEMASI

Hull cihazı ufak, portatif bir elektroliz cihazıdır. Almanya’da 2 modeli kullanılmaktadır: 250 ve 1000 ml. Laboratuvar ve atölyelerde ufak modeli tercih edilir, daha pratik ve kullanışlıdır.

Standart ölçüler Şekil.1’ de verilmiştir.



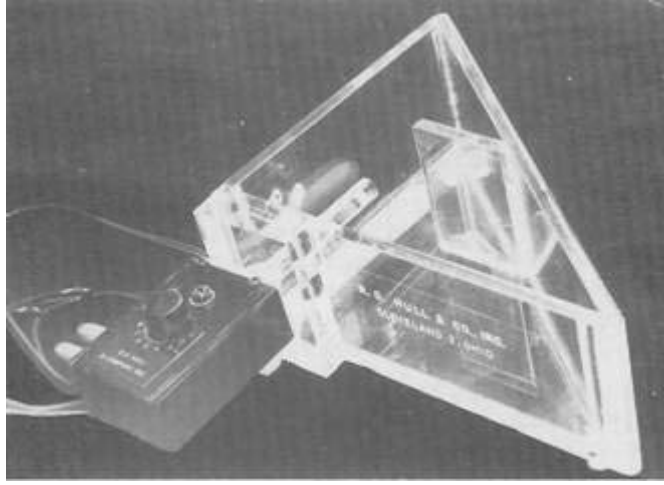
Şekil.1: Parantez içindeki harfler 1000 ml.lik, dışındakiler 250 ml.lik Hull kabı boyutlarıdır.

	250 ml.lik kap	1000 ml.lik kap
a	= 127 mm	a ₁ = 212 mm
b	= 64 mm	b ₁ = 85 mm
c	= 48 mm	c ₁ = 120 mm
d	= 102 mm	d ₁ = 127 mm
e	= 65 mm	e ₁ = 85 mm

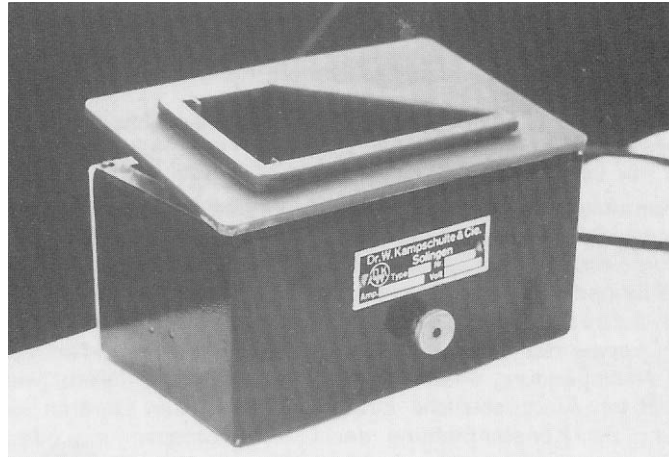
Kabın malzemesi ;

- 1- İzolan (elektriğe duyarlı),
- 2- Asitlere dayanıklı olmalı,
- 3- Ayrıca sıcakta şekli bozulmamalıdır. Son zamanlarda PVC veya pleksiglas kullanılmaktadır.

Termostatik kontrol için termostat kullanılır.



Şekil.1a : Amerikan malı bir Hull kabı.



Şekil.1b : Alman malı bir Hull kabı.

ANOT

En : 64 mm. (250 ml. için) veya 85 mm. (1000 ml. için)

Kalınlık : 5 mm. (maksimum)

Boy : Sıvının üstüne çıkacak ve elektrik bağlantısı yapılacak kadar.

Anot, muhafazanın yan tarafına yapıştırılır. Tabii ki, kullanılacak elektrolize göre metal seçilecektir. Çeşitli deneylerde aynı tip anot kullanılırsa, anodun yapısal farklarının etkisi azaltılmış olur. Anodu filtre kağıdı ile kaplamak kabildir fakat tavsiye edilmez. Anodu uygun bir “metalsizleştirme banyosu” ile temizlemek tercih edilir. Her halde, aynı test serisi içinde aynı şartlar uygulanmalıdır. Yani “filtre kağıdı ile” veya “filtre kağıdı koymadan”.

Bir muayyen anodun elektroliz banyosunda eriyişini görebilmek için, katot yerine kullanılır.

KATOT

Banyoyu kontrol etmeyi temin eden, katot levhasının üstünde beliren görüntüdür. Katot olarak kullanılacak metalin “yapısı”, “şekli” ve “sathı”, gerçekte banyoda kullanılacak (işlenecek) parçalarınkine mümkün olduğunca yakın olmalıdır.

Metal kaplamanın parlaklığını kontrol altında tutmak için pirinç veya parlak çelikten bir katot kullanılır. Bazı hallerde levhanın her iki yanı da cilalanıp parlatılır ki çok zayıf elektrik akımının etkisi kolayca farkedilebilsin.

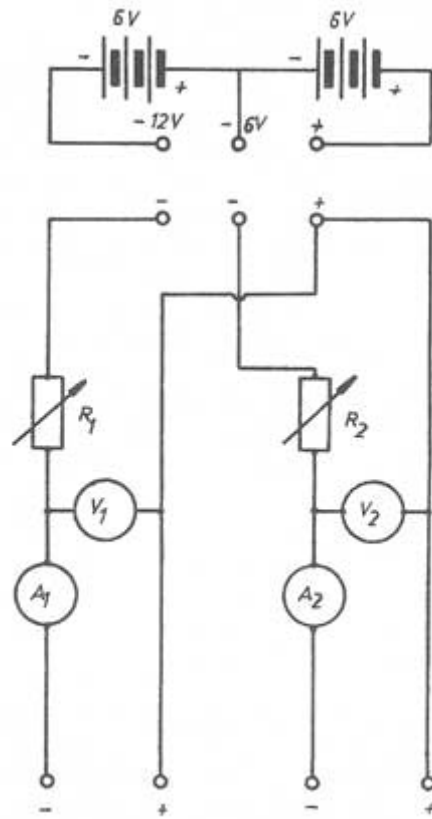
Katot, Şekil.1’ deki gibi Hull kabının yan yüzeyi boyu 102mm. (veya 127 mm.), yüksekliği elektrolit sıvısından o kadar yükselmeli ki, elektrik bağlantıları yapılabilsin. Kalınlık $0,5 \pm 0,1$ mm. olmalıdır. 1 mm kalınlığa kadar gidilebilir üniform kalınlıkta olmalı ve kabın yan yüzeyine tamamen yapışmalıdır. Katot için kullanılan metal mükemmele yakın saflıkta olmalıdır. Böylece kusurlu sonuçlardan kaçınılmış olur.

ELEKTRİK ŞEMASI

Hull cell elektroliz hücrelerini beslemek için, bir doğru akım kaynağına ihtiyaç vardır (Ufak bir redresör veya akümülatör gibi). Eğer bir redresör kullanılırsa, alternatif bileşkenin tamamen süzölmüş olmasına dikkat edilmelidir. Alternatif bileşke %15’ ten fazla olmamalıdır. En iyisi filtreli trifaze redresör kullanmaktır.

Endüstri laboratuvarlarında alternatif akımın güvenilir olmaması sebebi ile, transistörlü redresörler hemen hemen hiç alternatif bileşke emaresi olmadan ve alternatif akım oynaklığına uymadan düz bir akım sağlar.

Daha mükemmel bir tertip yapılmak istenirse, bir otomatik regülatör eklenebilir. Hepsi ufak metal bir kutuya konur. Eğer kurşunlu akümülatörler kullanılırsa, 2 adet 6 Voltluk akü Şekil.2' de görüldüğü gibi kullanılır.



Şekil.2 : Hull kabını beslemek için kullanılan 2 adet kurşunlu akünün bağlantısı.

- R_1 = Dairevi Reosta, (stop pozisyonu ile); 60 Ohm, 6 Amper
- R_2 = Dairevi Reosta, (stop pozisyonu ile); 30 Ohm, 5 Amper
- A_1 = 10 Amperlik Ampermetre. 0,2 A taksimatlı.
- A_2 = 6 Amperlik Ampermetre. 0,2 A taksimatlı.
- V_1 = 15 Voltluk Voltmetre. 0,2 V taksimatlı.
- V_2 = 6 Voltluk Voltmetre. 0,2 V taksimatlı.

Yukarıda açıklanan düzenek, akımı %0' dan 100' e kadar kesintisiz olarak ayarlama imkanını verir.

Akümülatörler ile regüle edilen bir redresör kullanılırsa, devreye ayarlanabilir bir direnç (reosta) vs. katarak akımı doğru değere ayarlamak mümkündür.

$$R = \frac{\Delta U}{I_{\min}} \quad [\Omega]$$

Formül.1

R = Direnç (Ohm)
 ΔU = İstenen potansiyel farkı (Volt)
 I_{\min} = En küçük akım şiddeti (Amper)

Azami akım şiddeti : Makul yükleme ceryanı.

69. sayfaya kadar tarif edilmiş olan bütün deneyler Şekil.2' deki düzenekle ve otomobil aküleri kullanılarak başarılmıştır. Nikel tuzlarının kontrolü, tarif edilecek jeneratör ile yapılmıştır. Dr. Joseph Heyes, redresörden çıkan elektriği *Self Sargıları* ile filtrelemiş, kalan kırılganlar da (ripple) yok edilmiştir.

Akımın kontrolü; portatif Cl. (sınıf) 1,5 , birimler 0,2 taksimatlı , kabloların kesitleri fazladan alınmalıdır.

Tarif edilen Hull cihazı komple olarak piyasada mevcuttur.

ÖRNEK BİR KONTROLÜN YAPILIŞI VE AÇIKLAMASI

Akım yoğunluğu

Üzerinde çalışılan akım yoğunlukları, ticari elektroliz işlemlerindekinden çok daha azdır. Katodun belirli bir noktasındaki yerel alan şiddeti yaklaşık olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$250 \text{ ml.lik Hull cell kabı için : } S_K = 1 \cdot (5,10 - 5,24 \cdot \log x) \quad (\text{Formül.2a})$$

$$1000 \text{ ml.lik Hull cell kabı için : } S_K = 1 \cdot (3,26 - 3,04 \cdot \log x) \quad (\text{Formül.2b})$$

Burada;

S_K : Katottaki yerel akım yoğunluğu [A/dm^2]

I : Kaptan geçen toplam akım şiddeti [Amper]

x : İncelenmekte olan noktanın katodun kenarına uzaklığı [cm]

Akımın paylaşılması sebebi ile, 2a ve 2b formülleri eşdeğerdir.

Özellikle siyanürlü banyolar üzerinde çalışılırken, bu değerlerden kaymalar olabilir.

Bu halde, mesela akım şiddetinin teorik olarak $3 A/dm^2$ olması gereken bir noktada Şekil.3' teki diyagram veya eşitlik uygulanarak, deney boyunca akım şiddetinin devamlı değişmekte olduğu belirir. Başlangıçta $3 A/dm^2$ iken, katodun polarize olması bu değerden saptırır.

Buna rağmen yukarıdaki formüller (2a ve 2b) yeterli bir yaklaşık değer hesaplanmasına imkan tanır. Ancak, hesaplama çok zaman alacağı için Şekil.3' teki bir grafik çizim işi kolaylaştıracaktır. Grafik 250 ml.lik Hull cell kabı için düzenlenmiştir (DIN 50.957). Diğer kaplar için tersi kullanılır.

Grafiğin kullanılması :

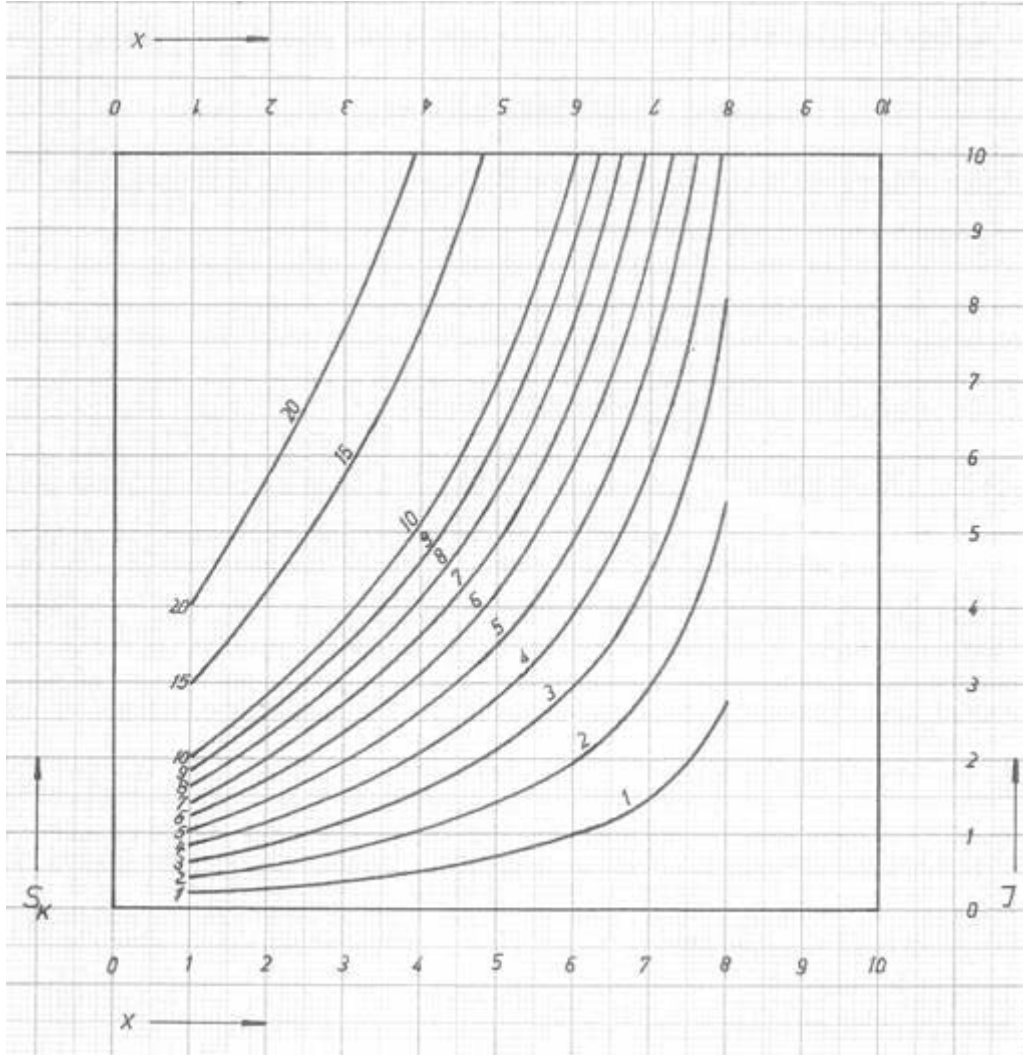
Deney levhası, alt kenarı x – eksenine (yatay eksen) paralel olarak diyagram üzerine konur. Sonra alt kenarı Hull kabında kullanılan akım değerine kaydırılır. Alt kenarın kestiği eğriler başlangıçtaki akım yoğunluğunu gösterir. (bak. Sayfa 17, Uygulamalar)

Bu diyagram DIN 50.957 normuna oranla değişik amper değerlerine kolayca uyulması imkanını verir. (mesela $I = 2,3$ Amper)

ELEKTROLİZ OLAYI

Norm DIN 50.957, aksine olarak beu-mari sıvısını ve cihazı elektrolizden önce gerekli ısı değerine ayarlamak şarttır. Sıvılar istenen sıcaklık değerine kadar ayrı bir kapta ısıtılır.

Ardından derhal Hull kabına konur. Sıvının seviyesi ± 10 mm. yakın olarak seviye çizgisine getirilir. (Bu seviye geçilirse 2 no.lu eşitlik ve 3 no.lu diyagram geçersiz kalır. Anot yerine konulup bağlantısı yapıldıktan sonra, çalışma sıcaklığının ± 1 °C yakınına gelmeyi bekleyiniz.)



Şekil.3 : 0 – 10 A toplam akım şiddeti için uzaklığa göre akım yoğunlukları çizelgesi.

S_K : Katottaki yerel akım yoğunluğu [A/dm^2]

I : Kaptan geçen toplam akım şiddeti [Amper]

x : İncelenmekte olan noktanın katodun kenarına uzaklığı [cm]

O zaman hazırlığa devam ederek katot levhasını özenle hazırlanmış olarak yerine takınız ve elektrik devresine bağlayarak hemen enerji veriniz.

Bazı durumlarda katot levhasını elektriğe bağlanmış olarak kaba koymak gerekebilir. O zaman biraz farklı işlem yapılır. Elektriği verdikten sonra, amper değeri , seçilmiş olan I değerine ayarlanır. Elektroliz süresi deneyle bulunur.

DIN 50.957 normu;

4 dakika \pm 10 saniye (parlak krom için)

15 dakika \pm 0,5 saniye (bütün diğerleri için)

Şahsen tahmin ediyoruz ki, deney sırasında elektroliti çalkalamak gereksizdir. Bununla beraber, gerekli bulunursa cam bir çubuk veya termometre ile anot önünde bir git-gel hareketi (1 saniyede 1) yapılabilir.

DIN 50.957 uyarısı, bu hareketi motorlu bir karıştırıcı kullanarak daha düzgün bir hareket temin edilebilir.

Bizim tercihimiz, anot önünde hareketin daha etkili olduğudur. Yaptığımız denemelerde, anot önündeki aktivitenin katottan daha fazla olduğu bulunmuştur. Dolayısı ile anodun önünde bir hareket düzenlemek, akımın daha düzenli olmasına yararlı bulunmuştur.

Tavsiyemiz, her deney için yeni bir elektrolit hazırlanmış olmasıdır. Hakikaten bir tek deney, elektrolitin kompozisyonunu tamamen değiştirir.

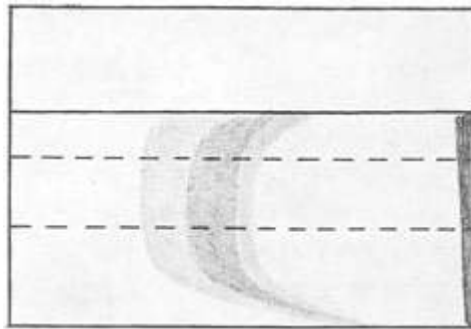
250 ml. için hazırlanmış bir elektroliz :

3 A akım, 15 dakika = 3 A- saat/litre. Ticari bir elektroliz bir günlük çalışmaya eşittir. Hatta bazı durumlarda elektroliz süresini kısaltmak ve belli bir an da kesmek gerekebilir.

Belirtilmiş süre tamamlanınca akım kesilir ve kaplama levhası çıkarılır. Derhal bol su ile çalkalanır (alkol içinde çalkalamak süratli ve lekesiz bir kuruma temin eder). Levhanın tersine kendinden yapışan bir etiket yardımı ile “deney no.su ve deneydeki özel durumlar not edilir.”

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ekseriyetle değerlendirme bölgesinde elde edilen sonuçlara bakılır. Bu bölge sıvı seviyesinin 1 cm. altında başlar (Şekil.4)



Şekil.4 Hull cell testinde kullanılan kaplama levhası.

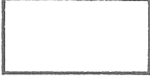
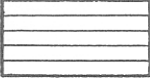
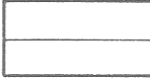


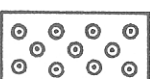
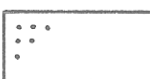
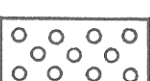



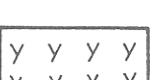
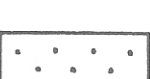
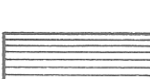
Genellikle levhanın tersi de banyo hakkında ilginç bilgiler verir.

3 no.lu diyagramı kullanarak görülmüş olan olayları (değerlendirme sahasında) rakamlara ve akım şiddetine çevirmek kabildir. İlerideki bölümlerde bu olayların muhtemel sebeplerini açıklamaya çalışacağız.

Levhayı dikkatlice tetkik ederek, aranan özellikler ile birikmeler ve akım yoğunlukları arasında bir bağlantı kurmak mümkündür.

Net sonuçlara varmak için çeşitli ölçüleri sıra ile değiştirerek denemelidir. (Yalnız olan bir operatör tek bir deney ile bir sonuca varabilir.)

Çeşitli olayları belirli bir şekilde tarif edebilmek için Şekil.5' te görülen semboller ve açıklamaları kullanacağız.

	PARLAK		
	YARI PARLAK		DIN 50.957
	MAT		
	ÇİZİKLİ, LEKELİ		
	GÖZENEKLİ		DIN 50.957
	KABARTMALI		
	PÜRTÜKLÜ, YANIK		DIN 50.957
	TOZLU		
	KIRIKLI, ÇATLAKLI		
	KAPLANMAMIŞ		DIN 50.957

Şekil.5 : Kaplama levhası gösterilimi sembol listesi.

PARLAK KROM BANYOSU

Kontrol asidi : Sülfürik asit

Bir parlak krom banyosunun bileşimindeki sülfürik asidin analizi daima uzun ve zordur. Hull cihazındaki kontrol, rakamlı bir sonuç vermez. Fakat banyodaki H_2SO_4 yüzdesini verir.

Fotograf serisinden, parlak krom banyosunda işlem sırasındaki değişimler bellidir. Banyoda işlem görmüş parçaların üzerinde, zayıf akım bölgelerinde harelenmeler görülür.

Deneyin işleme şartları :

Katot : Pirinç yaprağı. (100 x 70 x 0,5 mm.) Ayna parlaklığında, viyana kireci ile yağı giderilmiş, elektrik bağlanmadan banyoya batırılmış.

Anot : Kurşun yaprağı. Her deneyden önce özenle fırçalanmış, elektrik verilmeden banyoya batırılmış.

Elektrolit : Kullanılmakta olan bir krom banyosundan alınmış.

Bileşimi ;

CrO_3	410 gr/lit
H_2SO_4	%0,9 luk, CrO_3 ' e oranla
Cr_2O_3	6 gr/lit
Fe	5 gr/lit
Ni ve Cu	eser halinde

Akım şiddeti : 4,8 A (cihazdan geçen)

Gerilim : Olayın gidişine göre, kendiliğinden.

Isı : 40 °C (her deneyin başlangıcında)

Deney süresi : 5 dakika.

İlk deneyi yukarıda belirtilen banyo ile yürüttük. Böylece bir karşılaştırma imkanı elde edildi. (Şekil.6)

Sonraki deneylerde H_2SO_4 miktarını %20 lik parçalar halindeki 0,82 gr/lit sülfürik asit H_2SO_4 yoğunluğu iki katına çıkıncaya kadar.

(Şekil.7,8,9,10,11)

Bu fotoğraflar, Hull cihazına nazaran “tersine”dir. Yani yüksek akım yoğunluğu bölgesi levhanın sağ tarafındadır. Açıkça görülüyor ki, zayıf akım bölgesindeki çizikler H_2SO_4 oranı yükseldikçe kaybolmaktadır. Aynı zamanda etki kuvveti hafiflemektedir.

Şekil.12 : Banyoya 30 gr/lit CrO_3 ilave edildi. Etki kuvveti (derinliğe işleme) genişliyor, fakat zayıf akım bölgesinde çizikler belirli kalmakta.

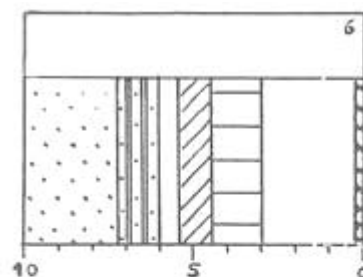
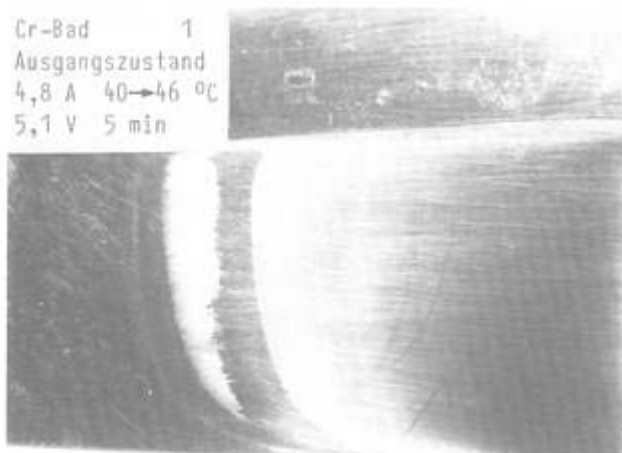
Şekil.13 : Banyoya 30 gr/lit CrO_3 ve %0,15 H_2SO_4 ilave ediliyor. Bunun sonuçları görülüyor.

Neticede, esas banyoda aynı düzeltmeleri yaptık. Alınan sonuçlar makbuldür.

Şekil.14 : H_2SO_4 yarıya indirildi.

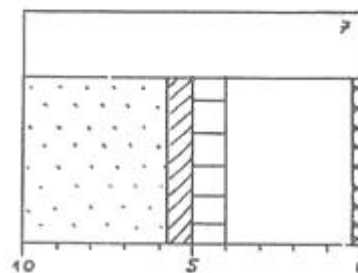
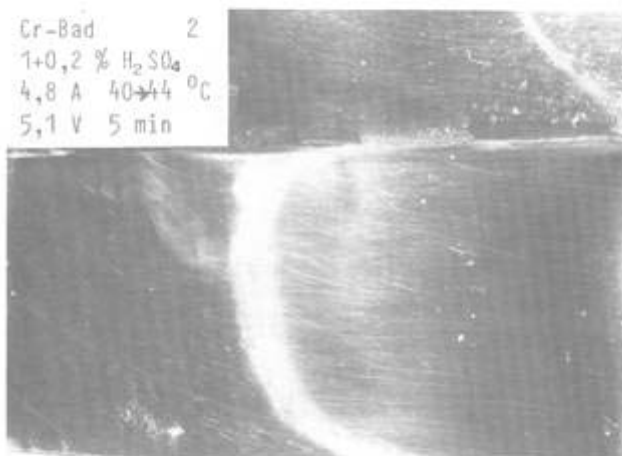
Şekil.15 : H_2SO_4 ¼' e indirildi.

Derinliğe işlemenin gerilediğini ve çiziklerin yüksek akım bölgesine kaydığını fark ediyoruz. Aynı zamanda belirli birikim (kaplama) olmadığı son resimde aşıkardır.



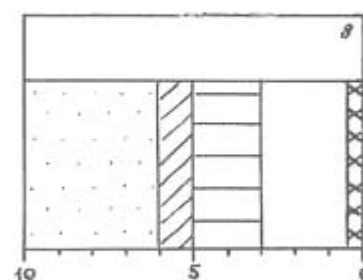
Cr-Bad (1)
Ausgangszustand
4,8 Amp. 40—46° C
5,1 Volt 5 Minuten

Şekil.6



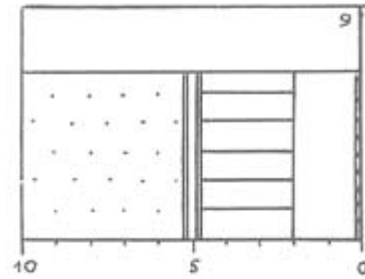
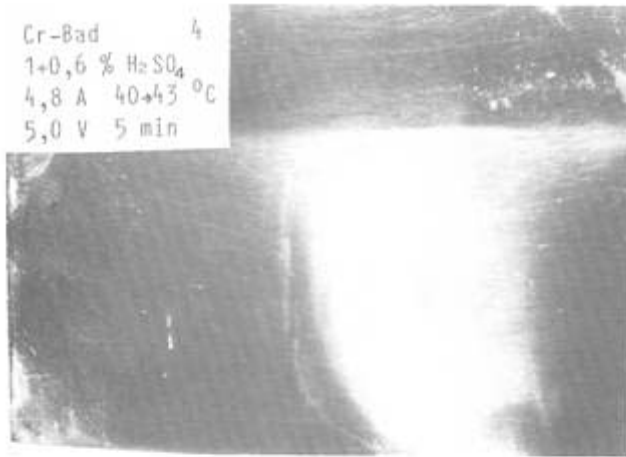
Cr-Bad (2)
(1) + 0,2% H₂SO₄
4,8 Amp. 40—44° C
5,1 Volt 5 Minuten

Şekil.7



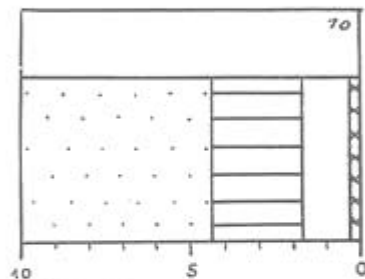
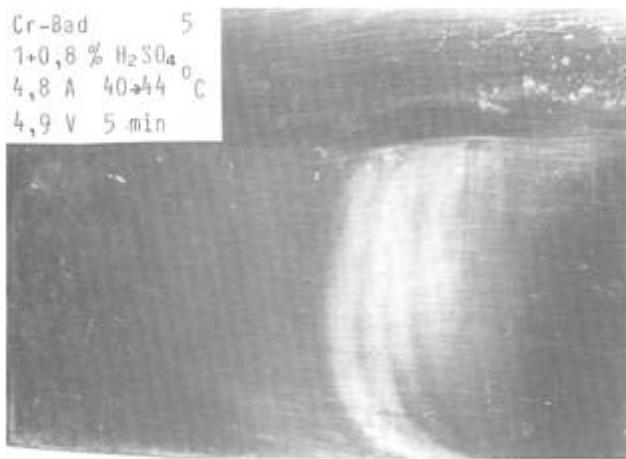
Cr-Bad (3)
(1) + 0,4% H₂SO₄
4,8 Amp. 40—44° C
5,1 Volt 5 Minuten

Şekil.8



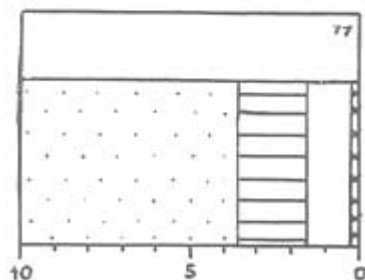
Cr-Bad (4)
 (1) + 0,6% H₂SO₄
 4,8 Amp. 40—43°
 5,0 Volt 5 Minuten

Şekil.9



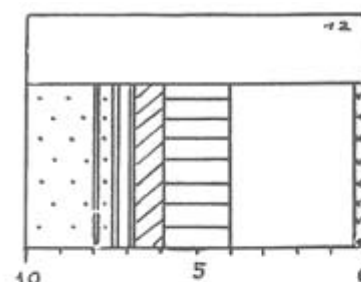
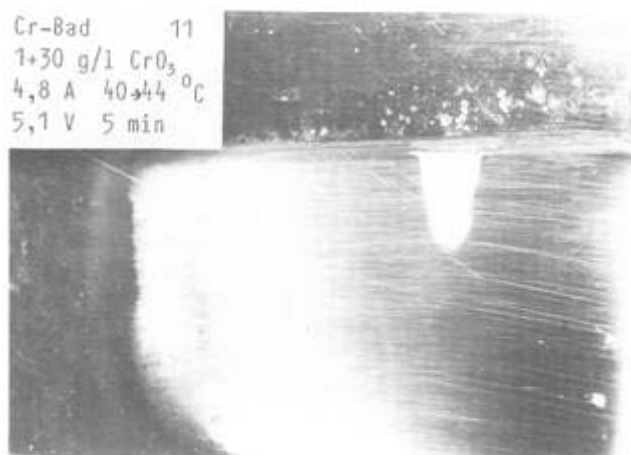
Cr-Bad (5)
 (1) + 0,8% H₂SO₄
 4,8 Amp. 40—44° C
 4,9 Volt 5 Minuten

Şekil.10

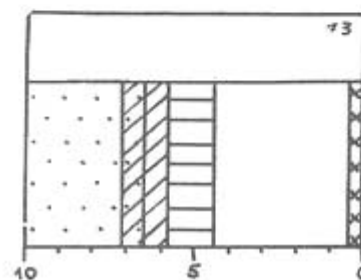
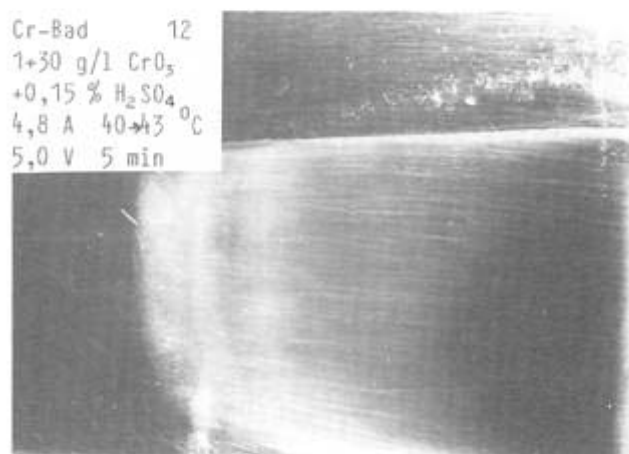


Cr-Bad (6)
 (1) + 1,0% H₂SO₄
 4,8 Amp. 40—44° C
 4,5 Volt 5 Minuten

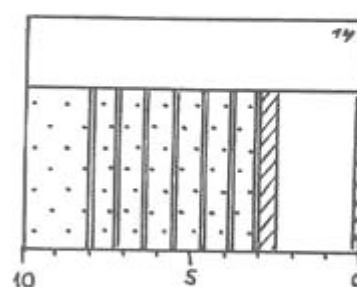
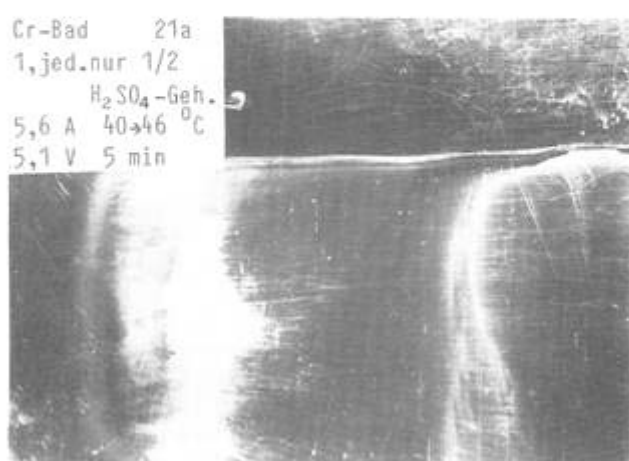
Şekil.11



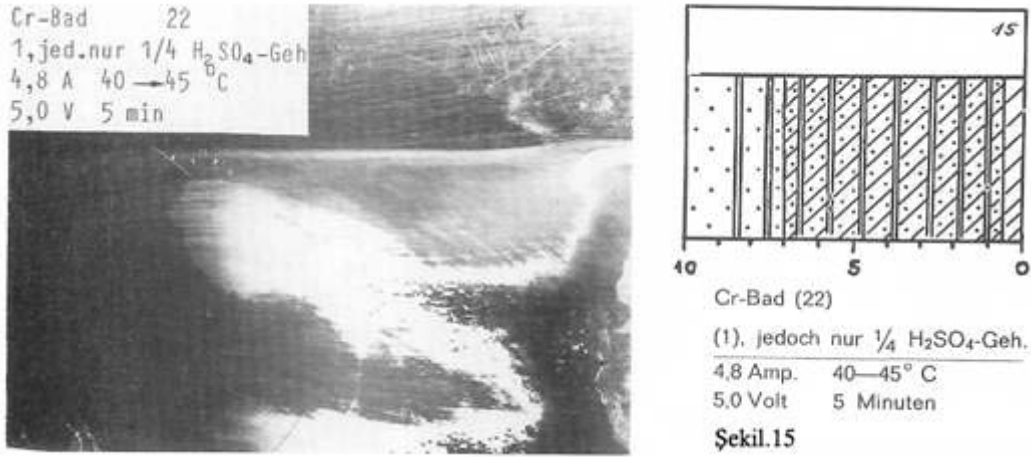
Cr-Bad (11)
 (1) + 30 g/l CrO₃
 4,8 Amp. 40—44° C
 5,1 Volt 5 Minuten
 Şekil.12



Cr-Bad (12)
 (1) + 30 g/l CrO₃ + 0,15% H₂SO₄
 4,8 Amp. 40—43° C
 5,0 Volt 5 Minuten
 Şekil.13



Cr-Bad (21a)
 (1), jedoch nur 1/2 H₂SO₄-Geh.
 5,6 Amp. 40—46° C
 5,1 Volt 5 Minuten
 Şekil.14



PARLAK NİKEL BANYOSUNDA KİRLETİCİLERİN KONTROL ALTINA ALINMASI

Önümüzdeki deneyler için aşağıdaki bileşimde bir parlak nikel banyosu kullanıyoruz.

Ni^{++} 75 gr/lit

Cl^- 18 gr/lit

H_3BO_3 40 gr/lit

pH normal 4,2

Parlatıcı : Büyük bir firmadan temin edilmiş.

Kullanma Sınırları : 6 A/dm², 5,5 Volt, 55 °C

Cihazdaki deney şartları :

Katot : Pirinç levhası, traş edilmiş, MS-72 (ayna parlaklığı), yağı giderilmiş ve dekape.

Anot : Nikel levhası, kalınlık 5 mm, kalite S-51.

Akım şiddeti : Aranan sonuçları verinceye kadar.

Isı : 55 °C

Süre : 10 dakika

Levha üzerinde parlak bir tortu 2 A/dm² den 13 A/dm² ye kadar uzanmaktadır. 2 A/dm² altındaki bölgede mat ve sütlü bir görünüş vardır.

Elektrolit aşikar kirleticilerden temiz bulundu. Ayrıntılı bir analize giriştik ve 5 gr/lit mangan (Mn⁺⁺) banyonun eski bir değişiminden bakiye olarak bulundu. (Bir banyonun permanganat ile artırılması uzun ve zor bir işlemdir.) Asıl kaplama banyosu mükemmel sonuçlar vermeye devam ediyordu. Hull levhaları üzerindeki etkisini görmek için her seferinde yenilenen banyolardan birine kasıtlı olarak bir kirletici ilave ettik.

Parlak Nikel Banyosunun Bakır İle Kirlenmesi

17 no.lu şekil litrede 1 gr. bakır (CuSO₄) etkisini, 18 no.lu şekil ise litrede 0,25 gr. ilavenin etkisini göstermektedir.

Anlaşıyor ki, bakır koyu kurşuni noktalar halinde zayıf akımlar bölgesinde belirlemektedir. Netice olarak, bir nikelaj banyosundan bakırı filtre etmek, seçici elektroliz ile en zayıf akımlarda bile mümkündür.

Nikelin elektro kaplanmasına engel olmak için 0,9 Volt ile 2,0 pH , katot için ondüle satırlı çelik levha bakır ondülenin çukurlarına yerleşir. Cihazın arıtılmasını kontrol için zaman zaman banyodan bir örnek alınır.

Demir İle Kirlenme

Bir nikel banyosuna 1 gr/lt demir ilave ettik. (FeSO₄, 7 H₂O şeklinde)

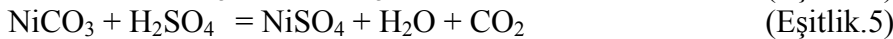
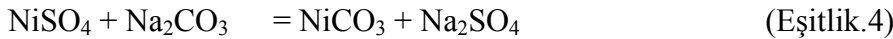
19 no.lu resimde bu kirlenmenin sonucu görülüyor. Cihazdan geçen akım 1,8 A , pH 3,9. Normal koşullarda demir kirlenmesi 0,5 A/dm² sınırına kadar sonucu değiştirmiyor. Cihazdan geçen akım 1 A, aynı pH, 20 no.lu resimde görülüyor ki mat bölge levhanın ilerisine doğru kaymış. Levhayı 3 no.lu diyagrama tatbik ederseniz, mat bölgenin 0,5 A/dm² noktasında başladığını farkedersiniz.

Yeni alınan bir banyo örneğinde pH 5,5' a ayarladık. Bunun için nikel karbonatı ilave ettik ve 21 no.lu şekilde 2 A/dm², den az, 22 no.lu şekilde 1 A/dm² akım şiddeti uyguladık (her seferinde yeni banyo ile). Varılan sonuç; pH yüksek olduğu zaman, Fe⁺⁺ ile kirlenme daha belirgin. O halde demir bulaşmış bir nikel banyosunda çalışmak kabildir. Şu şartla: pH düşük tutulacak ve akım yoğunluğu arttırılacak.

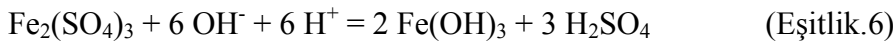
Bir nikelaj banyosuna bulaşmış olan Fe arıtılabilir. Fe⁺⁺ oksitlenerek Fe⁺⁺⁺ olur. Bunun için oksijenli su konur.



Sonra Fe⁺⁺⁺ taze nikel karbonatı ile çökeltilir.



Bu iki eşitlikten görülüyor ki, ikisinden de asit eksilmektedir. Neticede pH yükseliyor, aynı zamanda serbest OH⁻ iyonları da yükseliyor.



Fe⁺⁺⁺ , hidroksit çamuru şeklinde, kahverengi çökeltir. Fazla miktarda nikel karbonatı ilave ederek açığa çıkan sülfürik asitin ince çökeltiyi eritmesine engel olunur. Nikel karbonatı ilavesi pH değerini 6,3 civarına yükseltir.

Filtreden geçirdikten ve pH ayarlandıktan sonra elektrolit tekrar kullanılmaya hazırdır.

23 no.lu resim, 22 no.lu resimdeki elektrolitin arıtılmasından sonra elde edilmiştir. Demirin büyük bölümünün atılmış olduğu, fakat arıtmanın tamamlanmadığı farkediliyor. Şimdi, akım yoğunluğunu arttırsak ve pH değerini de banyonun kullanılabileceği değere getirirsek eser halindeki demirin belirsiz kalacağı 24 no.lu resimde görülebilir. Ancak, manganezin sebep olduğu sütlü görünüş kalmıştır. O halde manganezi bu metotla yok etmek mümkün değildir.

Oksijenli Suyun Etkisi

Genellikle, bazı nikel banyolarına organik maddeleri ve demiri oksitlemek için oksijenli su katılır. Eğer oksijenli suyun miktarı fazla ise banyo hemen işleme konamaz. Bu durum Şekil.25' te görüldüğü gibi, yüksek gerilim bölgesinde kırıklı ve çatlaklı, alçak gerilim bölgesi ise boştur. Banyonun etkisi zayıflamıştır. O halde, banyoyu 24 saat dinlendirmeli ki oksijenli su ayrışsın. Dinlendirme sonrası Şekil.26' da görülür.

Kromik Asit İle Kirlenme

Takip eden resim kromik asidin etkisini gösteriyor. Hiçbir teknisyen, kromik asidin en tehlikeli nikelaj banyosu kirleticisi olduğunu bilmezlikten gelemes. Her seferinde taze banyo kullanarak, gittikçe artan miktarlarda kromik asidin nikelaj banyosuna etkisini inceledik.

Kromik asit ilavesini 0,01 gr/lt.den (Şekil.27), 0,06 gr/lt.ye kadar (Şekil.28 ... 32) her seferinde 10 mg/lt ilavesi ile sürdürdük.

Dikkat ederseniz,

$0,01/(250 \text{ cc.}) \text{ gr/Lt} = 25 \text{ cc.}/(1000 \text{ lt})$ Ticari nikelaj banyosu

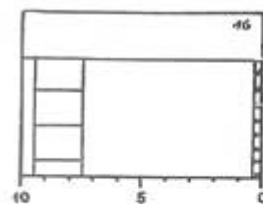
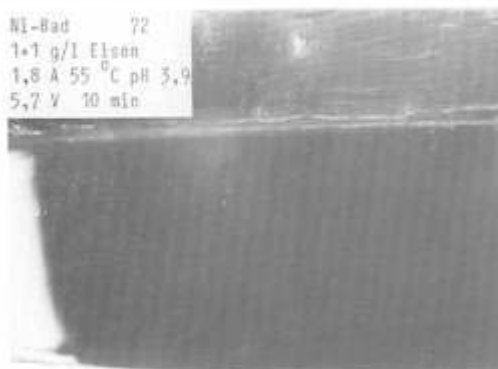
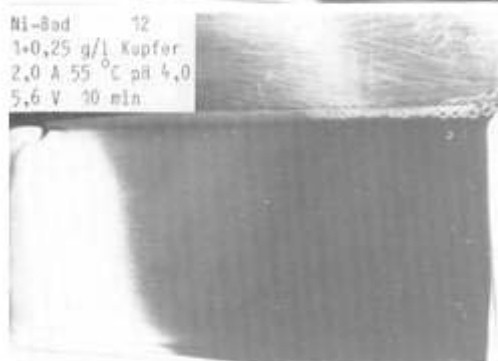
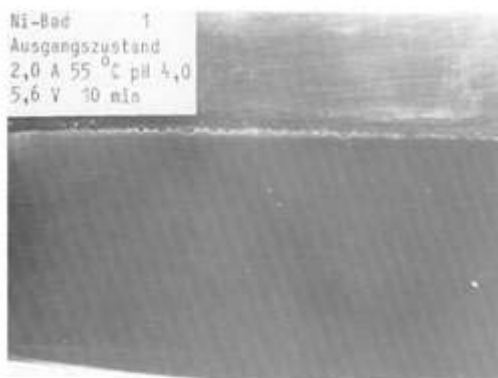
Asit kromik kirleticisi etkisini bütün akım yoğunluklarında göstermektedir.

Yüksek yoğunlukta; çatlak, kırılma, siyah, fazla miktarda hidrojen çıkması, nikel hidroksit teşekkülüne sebep olur.

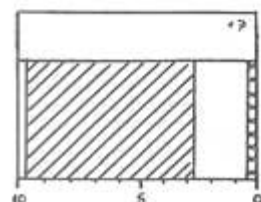
Orta yoğunlukta; çatlaklı şeritler ve sütlü görünüş vardır.

Zayıf yoğunlukta kahverengimsi renkler belirir ve kaplama yoktur. Bu durum; CrO_3 1,75 gr/lt olduğunda belirgindir.

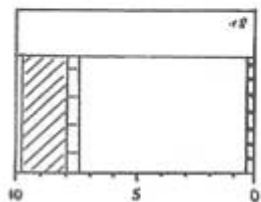
Dikkat! Şekil.25 ve Şekil.31 benzerdir. Çünkü ikisinde de bir oksitleyici ilave edilmiştir.



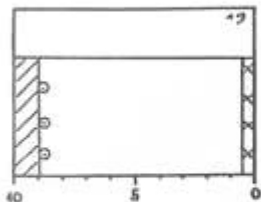
Glanz-Nickelbad (1)
Ausgangszustand
2,0 Amp. 55 °C pH 4,0
5,6 Volt 10 min
Şekil.16



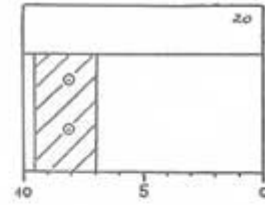
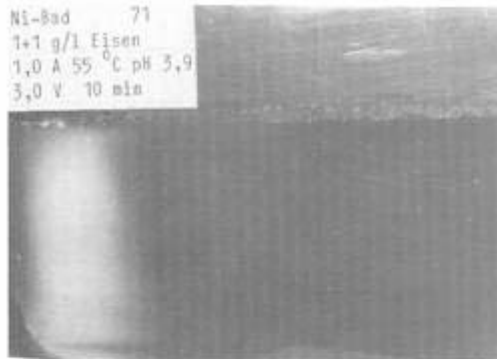
Glanz-Nickelbad (11)
(1) + 1 g/l Kupfer
2,0 Amp. 55 °C pH 4,0
5,6 Volt 10 min
Şekil.17



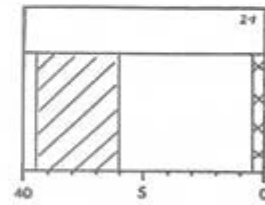
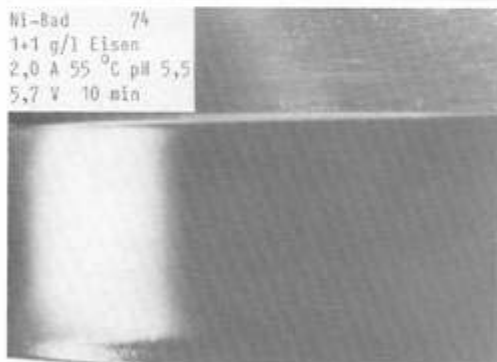
Glanz-Nickelbad (12)
(1) + 0,25 g/l Kupfer
2,0 Amp. 55 °C pH 4,0
5,6 Volt 10 min
Şekil.18



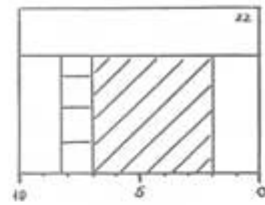
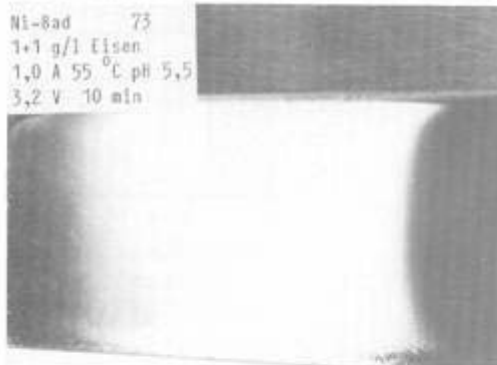
Glanz-Nickelbad (72)
(1) + 1 g/l Eisen
1,8 Amp. 55 °C pH 3,9
5,7 Volt 10 min
Şekil.19



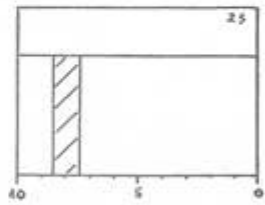
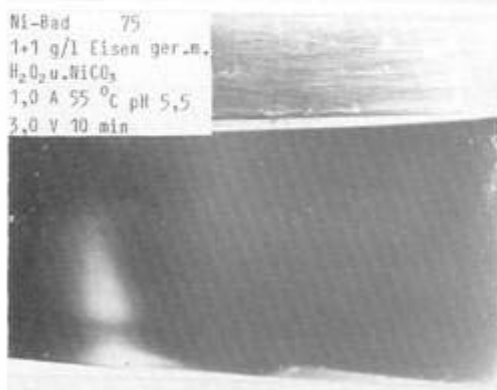
Glanz-Nickelbad (71)
 (1) + 1 g/l Eisen
 1,0 Amp. 55° C pH 3,9
 3,0 Volt 10 min
Şekil.20



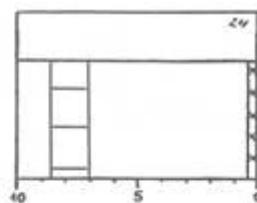
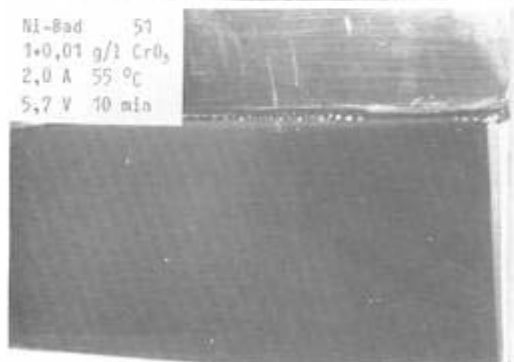
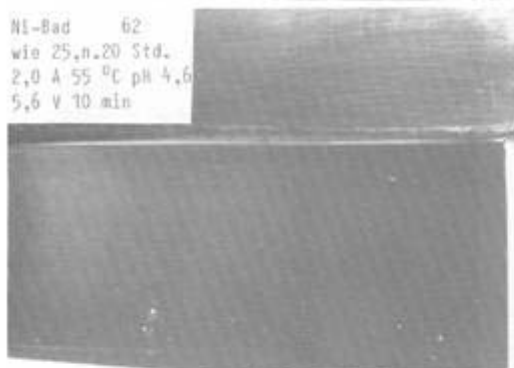
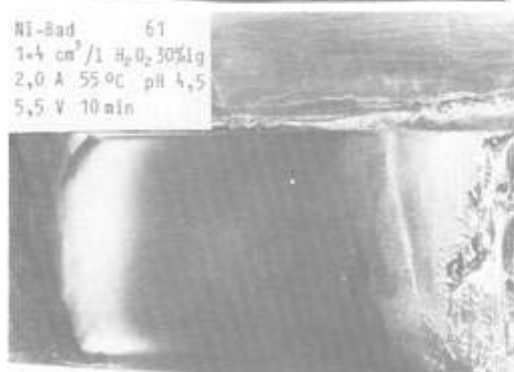
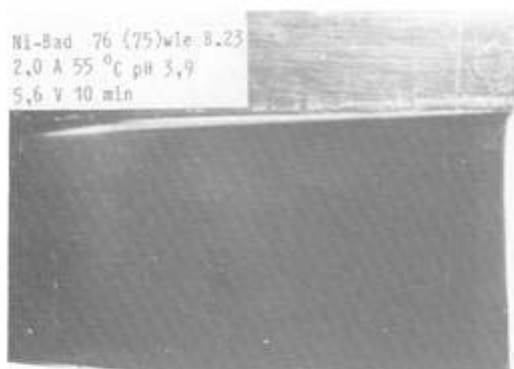
Glanz-Nickelbad (74)
 (1) + 1 g/l Eisen
 2,0 Amp. 55° C pH 5,5
 5,7 Volt 10 min
Şekil.21



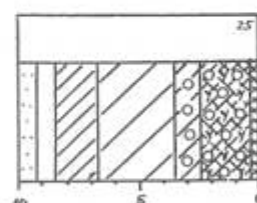
Glanz-Nickelbad (73)
 (1) + 1 g/l Eisen
 1,0 Amp. 55° C pH 5,5
 3,2 Volt 10 min
Şekil.22



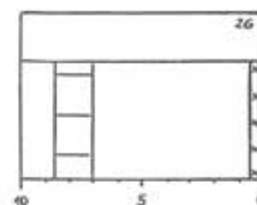
Glanz-Nickelbad (75)
 (1) + 1 g/l Eisen, gereinigt
 mit H₂O₂ und NiCO₃
 1,0 Amp. 55° C pH 5,5
 3,0 Volt 10 min
Şekil.23



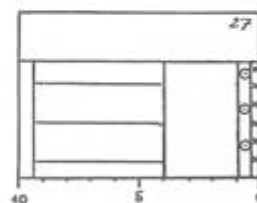
Glanz-Nickelbad (76)
(75) wie Bild 23
2,0 Amp. 55° C pH 3,9
5,6 Volt 10 min
Şekil.24



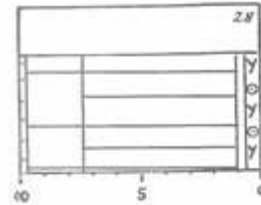
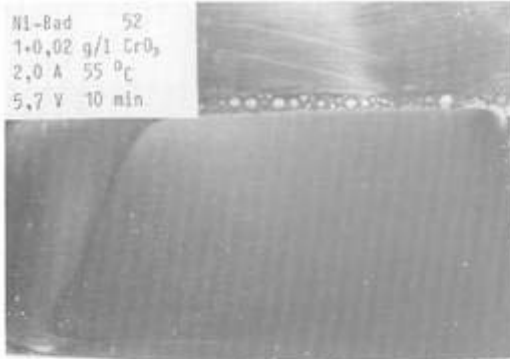
Glanz-Nickelbad (61)
(1) + 4 cm³/l H₂O₂(30%ig)
sofort untersucht
2,0 Amp. 55° C pH 4,5
5,5 Volt 10 min
Şekil.25



Glanz-Nickelbad (62)
(61) wie Bild 25, n. 20 Std.
2,0 Amp. 55° C pH 4,6
5,6 Volt 10 min
Şekil.26

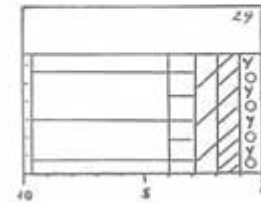
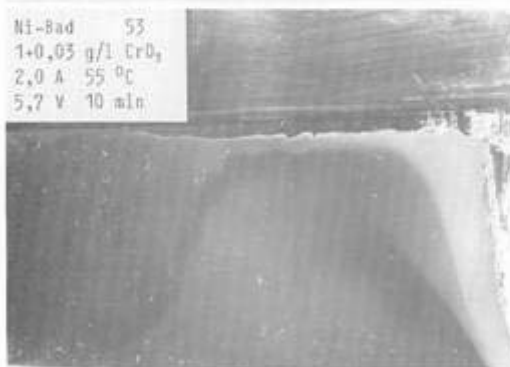


Glanz-Nickelbad (51)
(1) + 0,01 g/l CrO₃
2,0 Amp. 55° C
5,7 Volt 10 min
Şekil.27



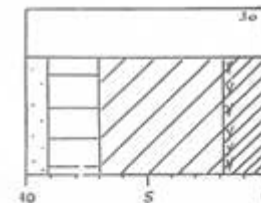
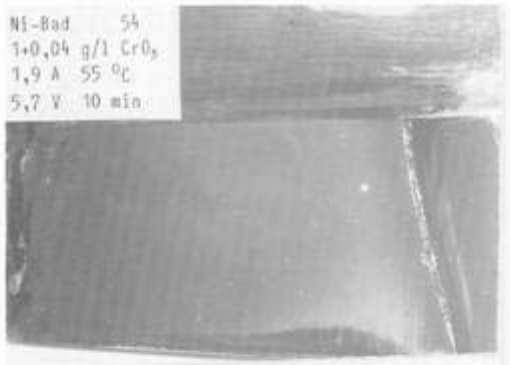
Glanz-Nickelbad (52)
 (1) + 0,02 g/l CrO₃
 2,0 Amp. 55° C
 5,7 Volt 10 min

Şekil.28



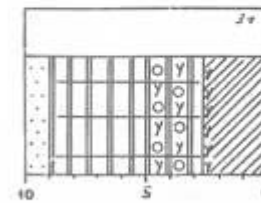
Glanz-Nickelbad (53)
 (1) + 0,03 g/l CrO₃
 2,0 Amp. 55° C
 5,7 Volt 10 min

Şekil.29



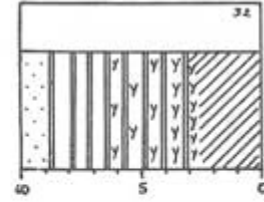
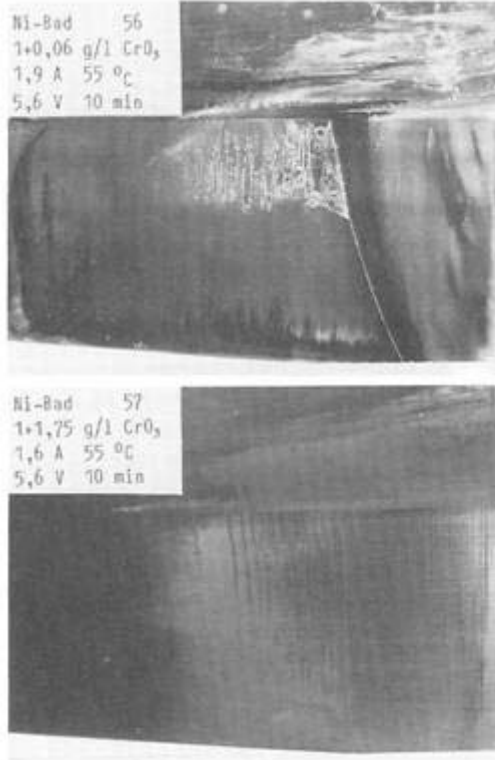
Glanz-Nickelbad (54)
 (1) + 0,04 g/l CrO₃
 1,9 Amp. 55° C
 5,7 Volt 10 min

Şekil.30

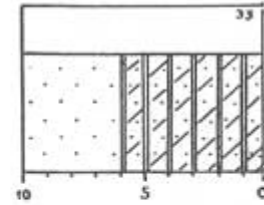


Glanz-Nickelbad (55)
 (1) + 0,05 g/l CrO₃
 1,9 Amp. 55° C
 5,7 Volt 10 min

Şekil.31



Glanz-Nickelbad (56)
(1) + 0,06 g/l CrO₃
1,9 Amp. 55° C
5,6 Volt 10 min
Şekil.32



Glanz-Nickelbad (57)
(1) + 1,75 g/l CrO₃
1,6 Amp. 55° C
5,6 Volt 10 min
Şekil.33

Çinko İle Kirlenme

Elektroliz banyosuna çinko bulaşması korkunçtur. Çinkolu alaşımlardan yapılmış parçaların nikelajında görülür. (Zamac)

Zayıf akımlarda hafif kararmış yerler, Yüksek akımlarda kırılma ve çatlaklı.

Şekil.34, parlak nikelaj banyosuna zayıf akımla 1 gr/lit çinko (pH 5,5) uygulandığı deneyi gösterir. 0,6 A/dm² ye kadar nikelaj, parlak ve siyah çizgilidir. Bu zebra görünüşü 2 A/dm² noktasına kadar uzanır. 2 A/dm² üzerinde gözenekli ve çatlaklıdır. Biraz ustalıklı, bu deney sonuçlarından siyah nikel banyosunun çalışma şartlarını çıkarabiliriz.

Cihazda 2 A akım ve pH 5,5 şartlarında renkler ve zebraleşme o kadar net belirmez.

8 A/dm² ye kadar nikelaj mat ve çatlaklı, 8 A/dm² nin ötesinde parlak fakat "kaba" ve çatlaklıdır. (Şekil.35)

Daha yüksek bir pH (3,9) ve akım şiddetinde (1 A), siyah bölge 3 A/dm² ötesine kadar kayar (Şekil.36), nikelaj kırılma ve çatlaklıdır.

Zayıf akımlar bölgesinde nikelaj sütlü görünümdedir ve yer yer boşluklar vardır. Teorik olarak bu sonuçlardan, çinkoyu nikel banyosundan dışlamak için 5 A/dm^2 elektrik akımı ve düşük pH gereklidir.

şahsen bu metodu doğrulama çalışması yapmadık fakat, tahminimize göre bu teoriyi pratik olarak uygulamak, önemli miktarda nikel metalinin elektrolitten kaybına (tıpkı klasik sud-kostik metodu gibi) sebep olacaktır.

Kadmiyum kirliliği de çinko gibi sonuçlar verecektir.

Kurşunla Kirlenme

Kurşunlu bir kabın içine nikelaj elektroliti konursa bir kirlenme riski vardır.

- 1- Kap erimeye başlar
- 2- Elektrot gibi etki yapar.

Nikel, anotların arkasına toplanır ve kaplama (parçanın altında) kabı eritmeye başlar.

Kurşun sülfat ve kurşun klorür az eriyici olmakla birlikte, eriyen miktar elektroliti bozmaya yeterlidir.

Zayıf akımlarda şekil.37' deki gibi kahverengi-kırmızıdan koyu kahverengine giden lekeler belirir. Bileşik kurşun bileşimleri şeklinde fazla miktarda kurşun eriyiğe geçerse tehlike daha da büyür.

Yüksek pH değerinde sonuçlar asit kromik ile kirlenme gibidir. $\text{pH}=4$ olunca zayıf akım bölgesinde alacalı lekelerin belirildiği görülür. (şekil.38 ... 41)

MUHTELİF KİRLETİCİLER VE SEBEP OLDUKLARI KUSURLAR

Süspansiyon halinde yabancı cisimler ihtiva eden bir elektrolit deneylerin çoğunda süngerimsi netice verir.

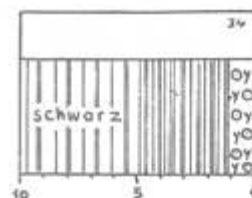
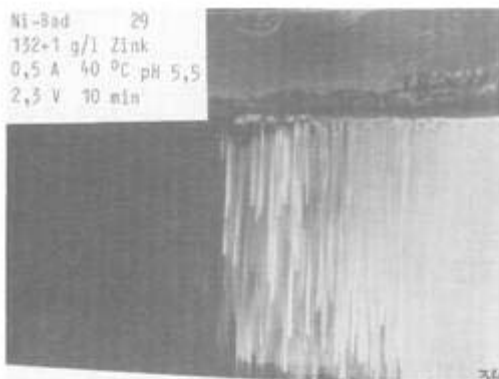
şekil.42 : Kirlenmiş bir banyo, parlaklığın kaybı.

şekil.43 : Organik kirliliğin sonucunu gösterir (Elektrolit içine uygun olmayan bir parlatici konmuş). Kaplama kurşuni renktedir, çatlaklı ve kırılğandır (yüksek akım bölgesi).

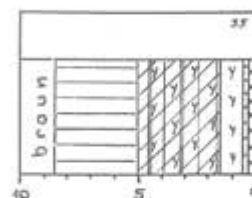
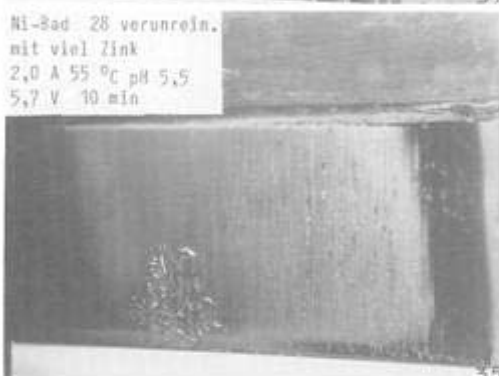
Levhanın tersinde kahverengi-siyah renkler (şekil.44). bu olayda anot koyu siyahtır.

Organik maddeler ile kirlenmeler sayılamayacak kadar çoktur. Eğer kazara bir kirlenme olduğundan şüphelenirseniz;

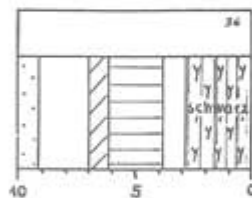
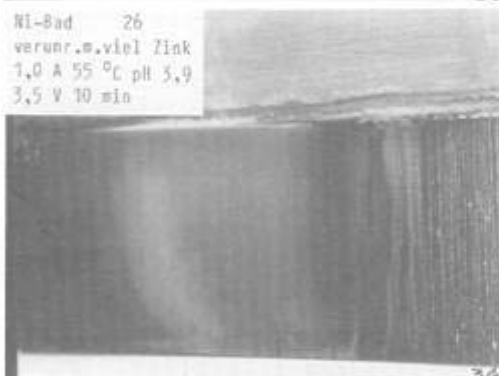
Banyodan bir numune alarak aynı çalışma şartlarını kullanarak Hull cihazında tecrübeler yaparak gerekli ayarlamaları bulunuz.



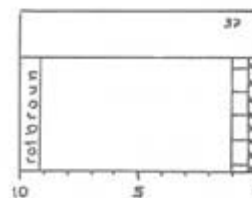
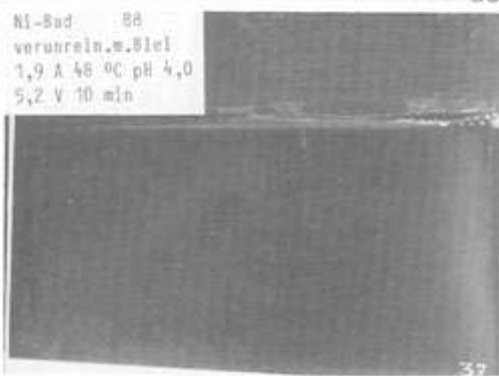
Glanz-Nickelbad (29)
(132) + 1 g/l Zink
0,5 Amp. 40° C pH 5,5
2,3 Volt 10 min
Şekil.34



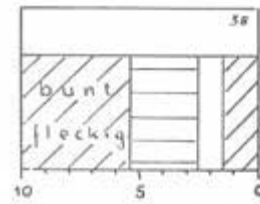
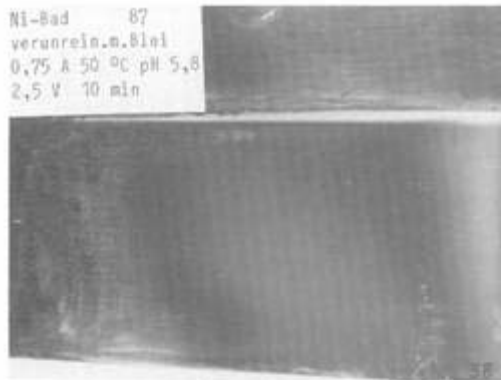
Glanz-Nickelbad (28)
verunreinigt mit viel Zink
2,0 Amp. 55° C pH 5,5
5,7 Volt 10 min
Şekil.35



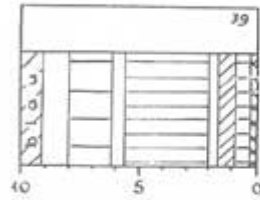
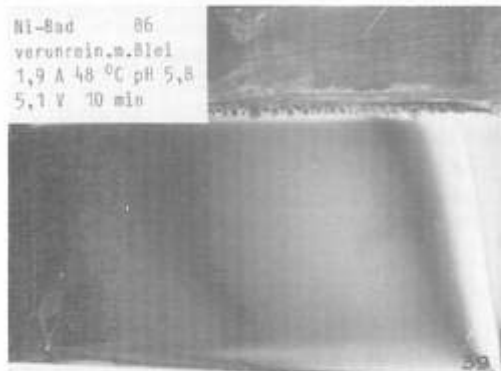
Glanz-Nickelbad (26)
verunreinigt mit viel Zink
1,0 Amp. 55° C pH 3,9
3,5 Volt 10 min
Şekil.36



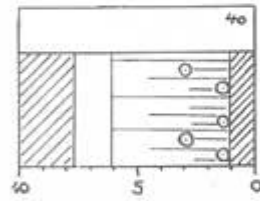
Glanz-Nickelbad (88)
verunreinigt mit Blei
1,9 Amp. 48° C pH 4,0
5,2 Volt 10 min
Şekil.37



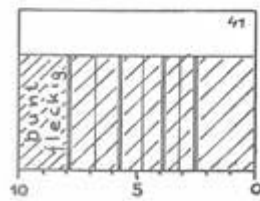
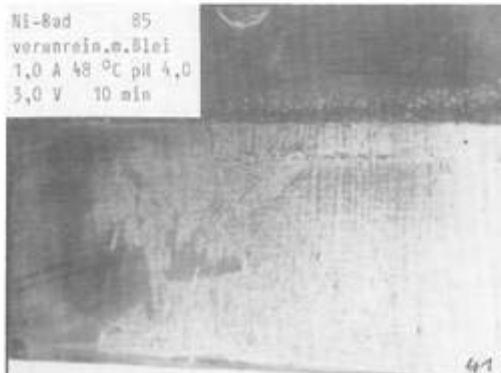
Glanz-Nickelbad (87)
verunreinigt mit Blei, kompl.
0,75 Amp. 50° C pH 5,8
2,5 Volt 10 min
Şekil.38



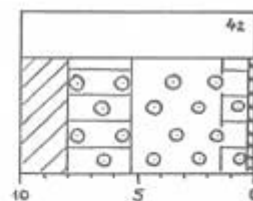
Glanz-Nickelbad (86)
verunreinigt mit Blei, kompl.
1,9 Amp. 48° C pH 5,8
5,1 Volt 10 min
Şekil.39



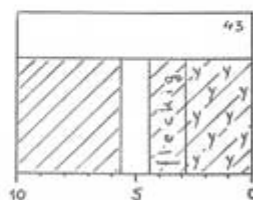
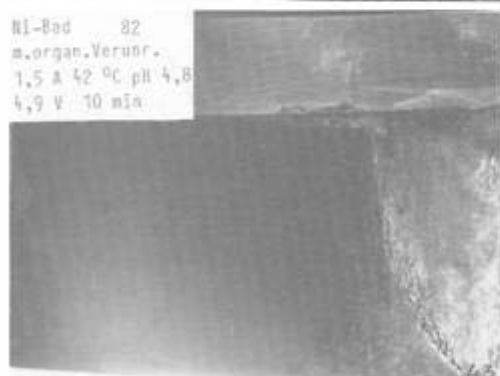
Glanz-Nickelbad (84)
verunreinigt mit Blei, kompl.
2,0 Amp. 52° C pH 4,0
4,2 Volt 10 min
Şekil.40



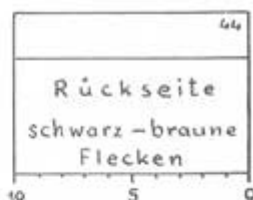
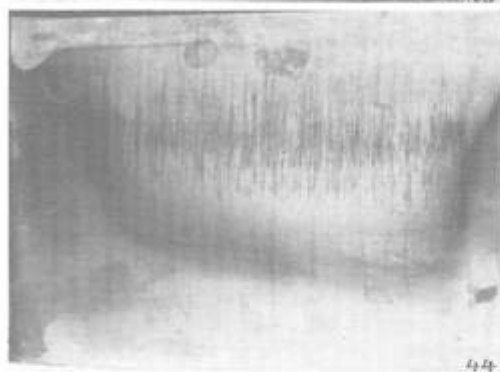
Glanz-Nickelbad (85)
verunreinigt mit Blei, kompl.
1,0 Amp. 48° C pH 4,0
3,0 Volt 10 min
Şekil.41



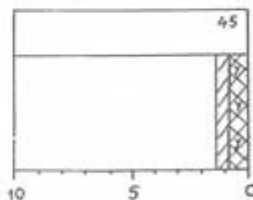
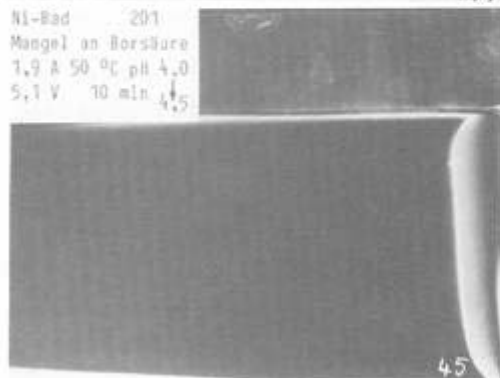
Glanz-Nickelbad (81)
verunr. mit Schwebekörnern
2,0 Amp. 45° C pH 4,5
5,5 Volt 10 min
Şekil.42



Glanz-Nickelbad (82)
mit organischen Verunreinig.
1,5 Amp. 42° C pH 4,8
4,9 Volt 10 min
Anode wurde schwarz
Şekil.43



Glanz-Nickelbad (82)
mit organischen Verunreinig.
wie Bild 43
Şekil.44



Glanz-Nickelbad (201)
Mangel an Borsäure
1,9 Amp. 50° C pH 4,0
5,1 Volt 10 min
pH steigt auf 4,5
Şekil.45

Fakat bu organik malzemeyi gayet az miktarda kullanmalıdır. Bazı maddeler birkaç mg/lt ilave ile görülebilir sonuçlar verir.

Şekil.45 eser halinde Asitborik' in etkisini gösteriyor. Kaplama o kadar kırılğan ki, yüksek akımda yer yer ayrılıyor. Buna paralel olarak pH yükselmiş.

Bu deney biraz eksik miktarda İlk Parlaticı kullanılarak yapılmıştır (daha ileride anlatılacak). Dolayısı ile kaplamanın zayıf ve nazik olmasının İLK PARLATICIDAN KAYNAKLANMADIĞI belli olur. (52 no.lu şekil ile karşılaştırınız.)

BİR NİKELAJ BANYOSUNDA PARLATICILAR

Parlaticıların etkileri üzerinde ciddi bir etüd, önceden hazırlanmış ve mükemmel temizlenmiş bir temel (stok) banyo ile çalışılarak yapılabilir.

Biz Wat tipinde bir Mat Nikelaj Banyosu hazırladık.

300 gr/lt Nikel Sülfat Mond.

60 gr/lt Nikel Klorür Mond.

40 gr/lt Asit Borik (p.a.)

Bunlar 800 ml. damıtılmış sıcak su içinde eritildikten sonra, elektrolit banyo şöyle temizlendi:

- Kısa süre kaynatmak
- pH 3 değerine asitleştirmek (sulandırılmış, p.a. H₂SO₄ ile)
- 60 °C ısıtarak (potasyum permanganat eriyiği ile) organik kirleticilerin oksitlenmesi temin edilir.

Bu işlemlerden sonra, elektrolit kirli yeşil bir renk alır. Bu muhtemelen potasyum permanganat fazlasından ileri gelir. İhtiyatlı olmak için oksijenli su ilave edersek eriyik tekrar berraklaşır.

Demirle kirlenme konusunda (4-5-6) eşitliklerinde anlatıldığı gibi, taze olarak nikel karbonat hazırladık ve bununla pH 6,4 e yükseltildi. Yeterli bir dinlendirme süresi geçtikten sonra elektrolit filtreden geçirilir. Damıtılmış su ile 1000 ml.ye tamamlanır ve sulandırılmış H₂SO₄ ile pH 4,5 a indirilir. Ondule sac üzerinde (5 A/h) ile seçme bir arıtım yapılır. Çalkalayanak, son olarak filtre edilir. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra elektrolit kusursuz mat nikelaj banyosu olarak çalışır. (Şekil.46)

Şimdi bu esas banyonun üzerinde parlaticıların etkilerini göstereceğiz. Prensip olarak parlaticıların ticari elde edilişi önemsizdir. Genellikle bu çeşit malzemenin satışı ile uğraşan bir ticarethaneden temin edilir.

2 çeşit parlaticı vardır:

İlk Parlaticı (B₁ ile gösterilir.)

Bu bir süper parlaticıdır. Yüksek akım yoğunlukları bölgesinde etkili olur.

İkincil Parlaticı (B₂ ile gösterilir.)

Parlaklığı zayıf akım yoğunlukları bölgesine genişletir ve diğer ek fonksiyonlara etkili olur. Modern elektrolitler ayrıca bir uyarıcı (ikinci bir etkisi olabilir) ihtiva ederler.

Mat nikelaj banyomuz yukarıdaki gibi hazırlandıktan sonra (Şekil.46), peşpeşe şunlar ilave edilir :

2 gr/lit B₂ (Şekil.47)

4 gr/lit B₂ (Şekil.48)

Alçak akım yoğunlukları bölgesinde kaplama parlaklaşır (düzgün olarak) ve B₂ konsantrasyonu yükseldikçe karşıt olarak yüksek akım yoğunlukları bölgesinde kaplama mat kalmaya devam eder. Şekil.48 bu ilavenin etkisinin büyüklüğünü gösteriyor. Hatta 10 A/dm² de yine de süper-parlak kaplama elde edilir. Bu tür parlaticılar denizaltı fiçilerinde ve çanlarda yarı-parlak, saten görünüşünde kaplama için kullanılır.

Şekil.49' dan 52' ye kadar B₂ yoğunluğu azar azar arttırılıyor. (Ni mat elektrolitle)

Parlaklık yüksek akım yoğunluklarında artıyor. 2gr/lit' den az yoğunluklarda etki ihmal edilebilir.

Şekil.49, 1 gr/lit : Yüksek akım yoğunlukları (mat)

Şekil.50, 1,5 gr/lit : Yüksek akım yoğunlukları (parlak, saten görünüşlü)

Şekil.51, 2 gr/lit : Bütün levha (süper parlak)

Buna karşıt olarak B₁ fazlalığı zararlıdır. (Şekil.52, 4 gr/lit B₁)

Yüksek akım yoğunluğunda kaplama kırılğan ve soyulğan, zayıf yoğunluklarda kaplama yok.

İki parlaticının birleşik etkisi Şekil.53 ... 58' de görülür. Ayrı ayrı kullanılırsa, düzgün parlak kaplama elde edilemez. Beraber kullanılıncaya parlak ve sağlam bir kaplama elde edilir.

53' ten 55' e kadar olan şekillerde B₂ 4 gr/lit

53' te B₁ çok az miktarda, yüksek yoğunluklarda bir gölge

54' te B₁ orta miktarda

55' te B₁ çok yüksek miktarda

56' da B₁ doğru miktarda, B₂ yetersiz. Zayıf ve orta yoğunluklar dumanlı.

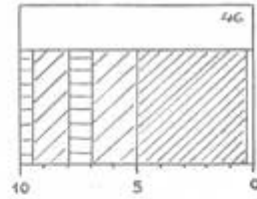
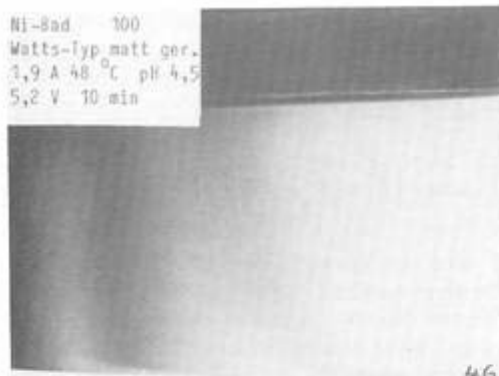
54 ve 57 eşitir. Her iki halde de parlaticılar (B₁ ve B₂) orta karardır.

Bu resimlerde Hull cihazının elektrolit üzerine eşit bilgi verdiği görülür (bu sonucu gerektiren sebepler ne olursa olsun).

Şekil.58' de B₂ yoğunluğu çok yüksektir. B₁ parlaticısının tersine olarak bu fazlalık kaplamanın görünüşünü etkilemez.

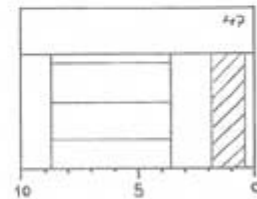
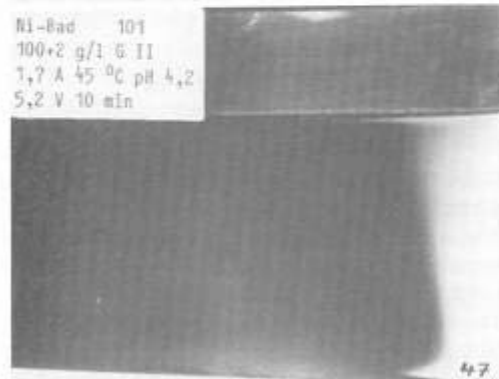
Seçilmiş olan parlaticıların etkisini böylece derinlemesine inceledikten sonra, levhadaki görünüşlere bakarak banyoya katılmış olan B₁ ve B₂ oranını doğru olarak tahmin mümkündür. Ancak deney levhalarını alelacele sonuç diye kabul etmekten kaçınılmalıdır.

Örnek : Şekil.23 ilk bakışta Şekil.56' ya benzer. Birinci halde Mn⁺⁺ ve Fe⁺⁺ ile kirlenme, ikinci halde ise B₂ eksikliği sözkonusudur. (Eğer B₂ ilavesi sütlü/dumanlı görünüşü yok ediyorsa B₂ eksikliği olduğu anlaşılır.) dolayısı ile, Hull cihazı levhalarını doğru teşhis etmek için kontrol deneylerinin yapılması gereklidir. Özellikle de bileşimi bilinmeyen elektrolitler kullanıldığı takdirde. Ayrıca yukarıda açıkladığımız gibi; her seferinde yeni hazırlanmış bir banyo kullanılmalıdır.



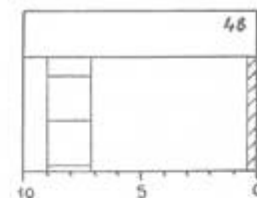
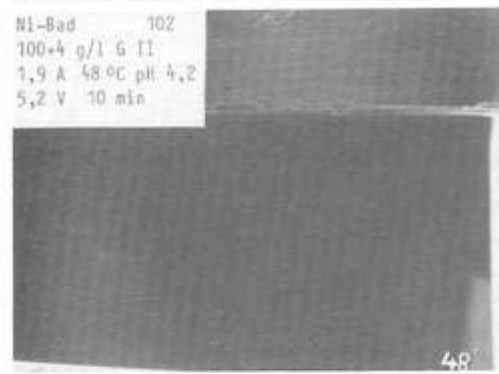
Nickelbad (100)
Watts-Typ, matt, gereinigt
1,9 Amp. 48° C pH 4,5
5,2 Volt 10 min

Şekil.46



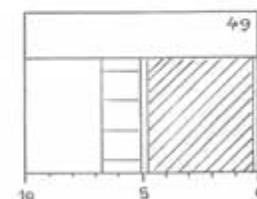
Nickelbad (101)
(100) + 2 g/l G II
1,7 Amp. 45° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.47



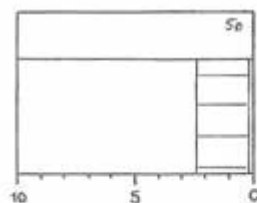
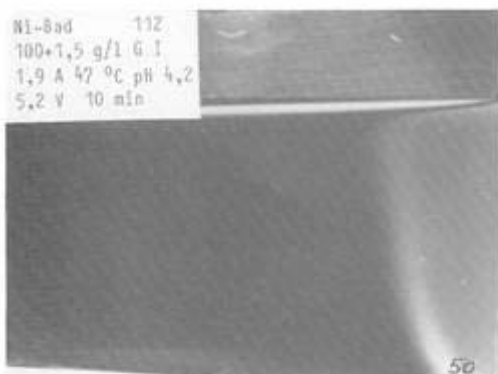
Nickelbad (102)
(100) + 4 g/l G II
1,9 Amp. 48° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.48



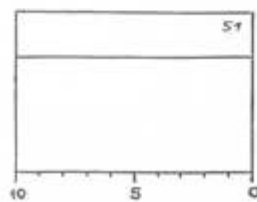
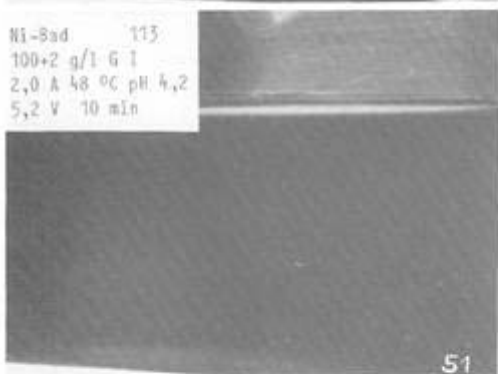
Nickelbad (111)
(100) + 1 g/l G I
2,0 Amp. 47° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.49



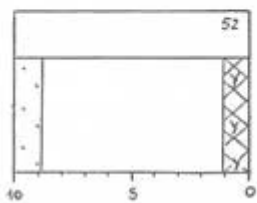
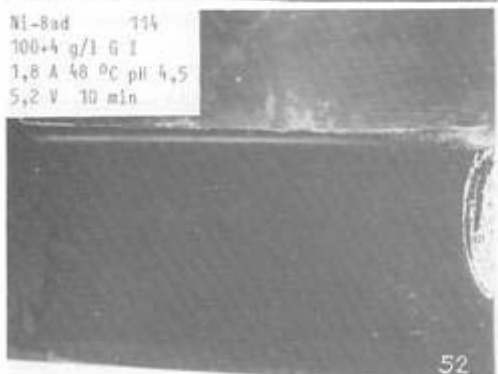
Nickelbad (112)
(100) + 1,5 g/l G I
1,9 Amp. 47° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.50



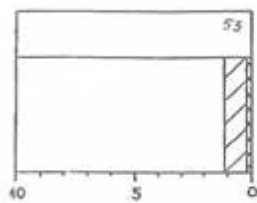
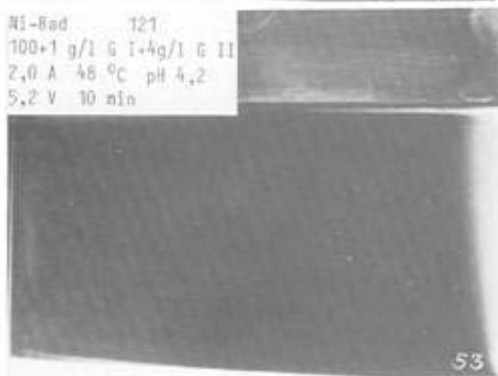
Nickelbad (113)
(100) + 2 g/l G I
2,0 Amp. 48° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.51



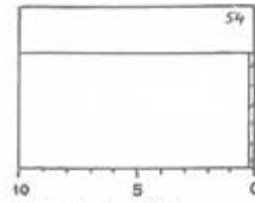
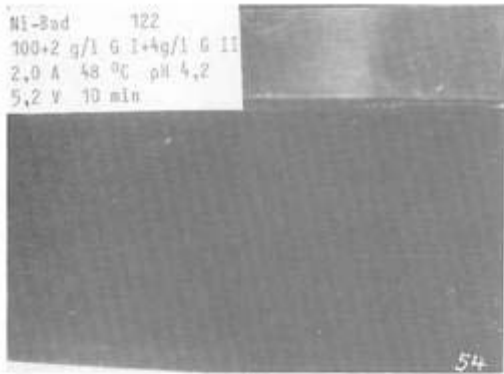
Nickelbad (114)
(100) + 4 g/l G I
1,8 Amp. 48° C pH 4,5
5,2 Volt 10 min

Şekil.52



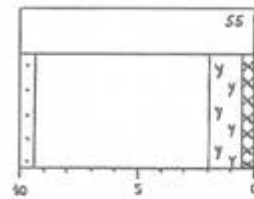
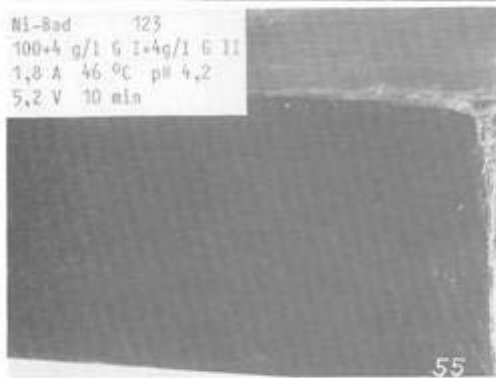
Nickelbad (121)
(100) + 1 g/l G I + 4 g/l G II
2,0 Amp. 48° C pH 4,2
5,2 Volt 10 min

Şekil.53



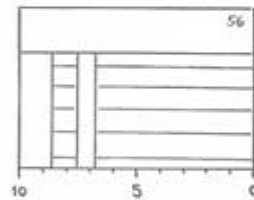
Nickelbad (122)
 (100) + 2 g/l G I + 4 g/l G II
 2,0 Amp. 48° C pH 4,2
 5,2 Volt 10 min

Şekil.54



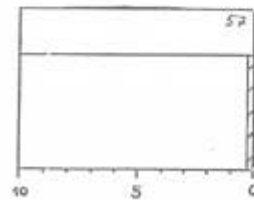
Nickelbad (123)
 (100) + 4 g/l G I + 4 g/l G II
 1,8 Amp. 46° C pH 4,2
 5,2 Volt 10 min

Şekil.55



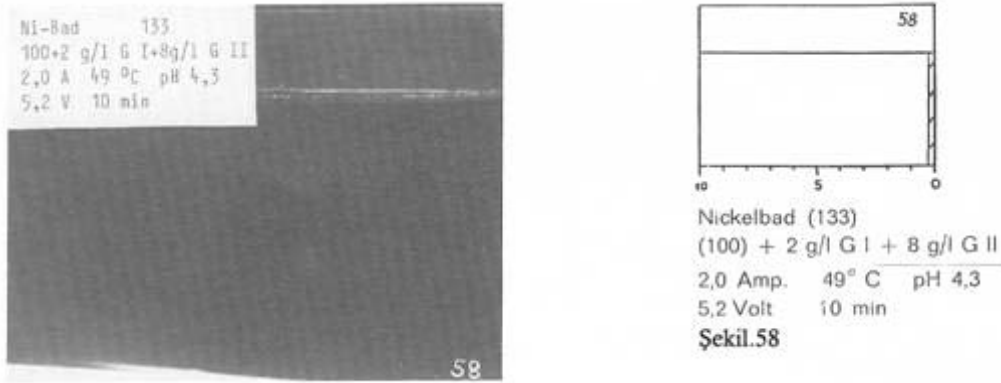
Nickelbad (131)
 (100) + 2 g/l G I + 2 g/l G II
 2,0 Amp. 48° C pH 4,5
 5,5 Volt 10 min

Şekil.56



Nickelbad (132)
 (100) + 2 g/l G I + 4 g/l G II
 2,0 Amp. 48° C pH 4,2
 5,3 Volt 10 min

Şekil.57

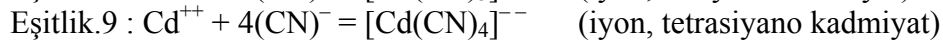
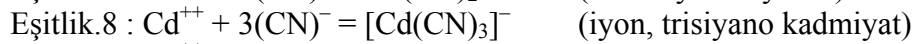
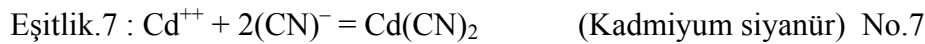


KADMIYUM KAPLAMA BANYOSUNUN KONTROLÜ

En çok kullanılanlar *siyanürlü kadmiyumlama banyolarıdır*. Kadmiyum miktarı 10–40 gr/lt, akım yoğunluğu 0,5 – 5 A/dm² arasındadır. 3 no.luy diyagrama bakarsak, akım yoğunluğu 1 A/dm²’ den başlarsa, istenen yoğunluk bölgesinde oluruz.

Ayrıntıya girmeden önce, siyanürlü yoğunluk tarifleri:

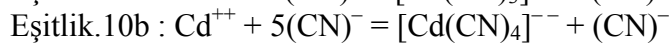
Bir kadmiyumlama banyosunda metal, siyanürlü bileşikler halinde aşağıdaki eşitliklerde olduğu şekilde belirir.



Şu ana kadar 8 ve 9’ dan hangisinin belirttiği veya beraberce belirttiği bulunamamıştır. Her ne kadar son iki bileşik mesela bakırın benzer bileşiklerinden çok daha etkisiz ise de banyo içerisinde serbest siyanürden bahsedilemez.

8 no.lu eşitliğe göre 39,3 gr. sodyum siyanür 30 gr. kadmiyumla reaksiyona girerek, sodyum ve kadmiyum siyanürü $\text{Na}[\text{Cd}(\text{CN})_3]^{-}$

Gerçekte, 65 gr. NaCN [(oksit, hidroksit veya karbonat)kadmiyum] bu da aşağıdaki eşitliklere getirir.



Sonuç olarak; serbest siyanürü tarif güçlüklerini yenmek için, sadece NaCN miktarı ile ilgileneceğiz. Kadmiyumlama banyosu için “tip banyo” yoktur. Bu hali, örnek araştırma olarak herhangi bir elektroliz banyosunun ideal çalışma şartlarını sistematik olarak ele alacağız. Aşağıdaki sonuçlar diğer kadmiyum banyolarına uygulanabilir.

Bu küçük eserde bütün denemelerimizin levhalarını teşhir etmek mümkün olmadığından sadece en aşikar belirtileri taşıyanları neşrediyoruz.

ÇALIŞMA ŞARTLARI

Katot : Traşlanmış parlak pirinç, Tip:MS72, Viyana kireci ile yağı giderilmiş, sulandırılmış hidroklorik asit eriyiğinde nötralize edilmiş, bol su ile yıkanmış.

Deneyden sonra yeniden yıkanmış, sonra 2 saniye %25 lik nitrik aside batırılmış, ardından kurutulmuş.

Anot : 4 mm. kalınlıkta Kadmiyum levhası, üzerine 4 mm. çapında delikler açılmış.

Akım : Deney boyunca 1 Amper değerinde sabit tutulur. Sabit kalması için önlem alınmalıdır.

Gerilim : Yukarıdaki amper değerini elde edene kadar ayarlanır.

Isı : 22 – 26 °C

Süre : 3 dakika

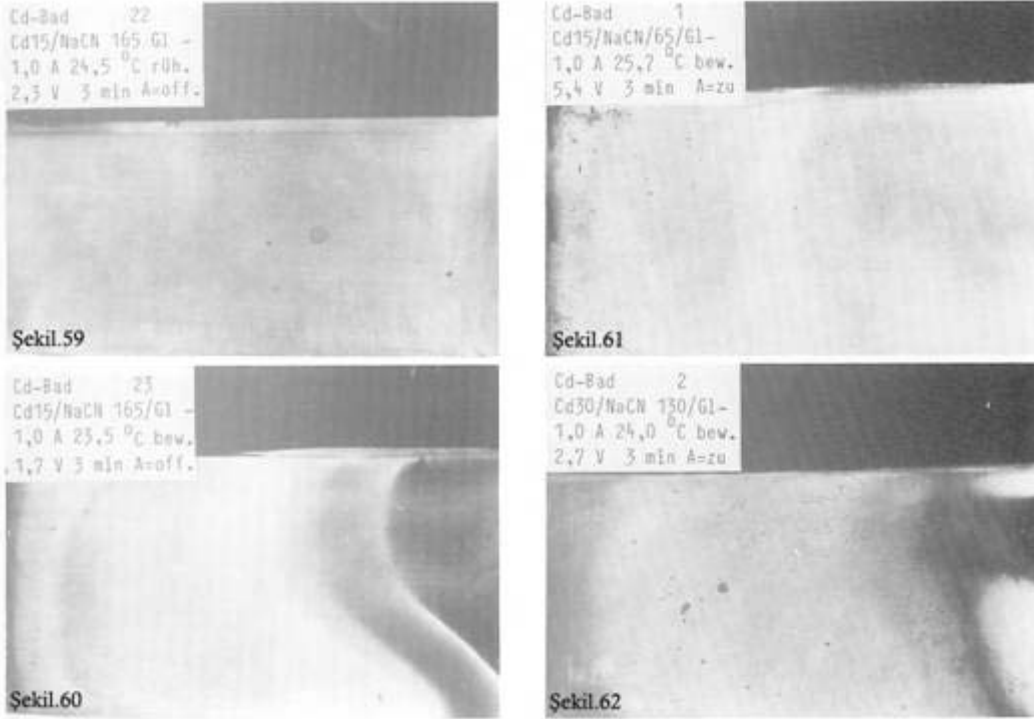
Karıştırma : İstenirse mekanik bir karıştırıcı kullanılabilir.

Bir ön deneyle ortalama çalışma şartlarını belirlemeye çalıştık.

Banyoyu mekanik bir karıştırıcı ile karıştırdığımızda, elektrolitin bileşimine göre değişik akım çizgileri belirlemektedir. Şekil.59 ve 60 aynı banyo ile ilgilidir.

TABLO 1

Gösterilim		Kaplama Banyosunun Bileşimi				Değişken Büyüklükler				Karıştırma
Şekil No	Deneme No	Cd gr/lt	NaCN toplam gr/lt	Na ₂ CO ₃ gr/lt	Parlatıcı gr/lt	Sıcaklık °C	Süre sn.	Amper	Volt	
61	1	15	65	15	—	25,7	3	1,0	5,4	var
62	2	30	130	30	—	24,0	3	1,0	2,7	var
63	3	15	90	15	—	24,5	3	1,0	4,1	yok
64	4	30	180	30	—	25,6	3	1,0	1,9	yok
65	5	15	65	15	—	24,0	3	0,6	>6,0	yok
66	6	15	85	15	—	24,5	3	1,0	4,1	yok
67	7	15	115	15	—	24,5	3	1,0	3,2	yok
68	8	15	165	15	—	24,5	3	1,0	2,3	yok
69	9	15	115	15	2,5	24,0	3	1,0	3,0	yok
70	10	15	115	15	5	23,8	3	1,0	3,0	yok
71	11	15	115	15	10	23,8	3	1,0	2,9	yok
72	12	15	115	15	20	23,8	3	1,0	3,0	yok
73	13	30	170	30	20	22,0	3	1,0	2,2	yok
74	14	25	142	25	16,7	22,0	3	1,0	2,3	yok
75	15	21,5	122	21,5	14,3	22,0	3	1,0	2,4	yok
76	16	19	107	19	12,5	22,0	3	1,0	2,6	yok
77	17	15	65	15	10	25,7	3	1,0	5,3	var
78	18	15	87	15	10	25,7	3	1,0	2,85	var
79	19	15	109	15	10	25,7	3	1,0	2,05	var
80	20	15	131	15	10	25,7	3	1,0	1,8	var
59	22	15	165	15	—	24,5	3	1,0	2,3	yok
60	23	15	165	15	—	23,5	3	1,0	1,7	var



Anodun önünde git-gel şeklinde hafif karıştırma bazı durumlarda önemli gerilim farkları meydana çıkarır. O halde, karıştırılan banyolar mümkün olduğu kadar zayıf bir gerilimle kullanılmalıdır.

Bütün deneylerimiz aynı tip anot ile yapılmıştır. Normal bir anot ile delikli anot arasında çok az bir fark olduğu görülmüştür. Anot her deneyden önce elektriğe bağlanarak elektrolite sokulmuştur. Böylece gerilim fırtınaları önlenmiştir. 1 no.lu tabloda deneylerin sınırları belirtilmiştir. İlgili resimler yeterli olduğu için ayrıca açıklama konmamıştır.

DENEYLERİN YAPILIŞI

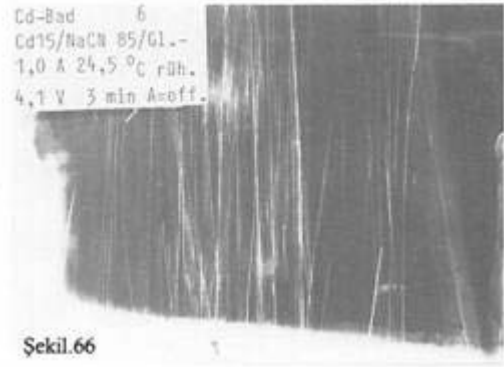
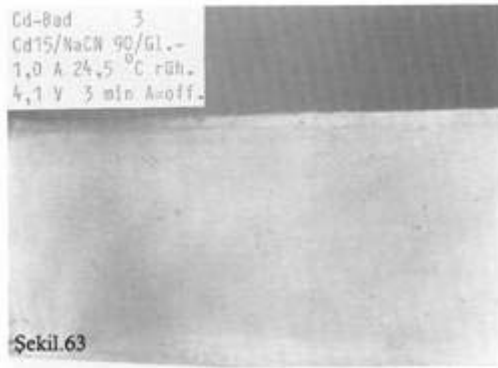
15 – 30 gr/lt kadmiyum (kadmiyum karbonat şeklinde), gerekli miktar NaCN' de eritildikten sonra Hull cihazında denendi.

Kuvvetli anodik polarizasyonu önlemek için bütün deneyler karıştırma ile yapıldı.

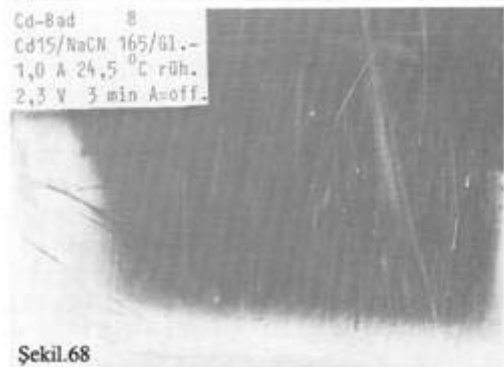
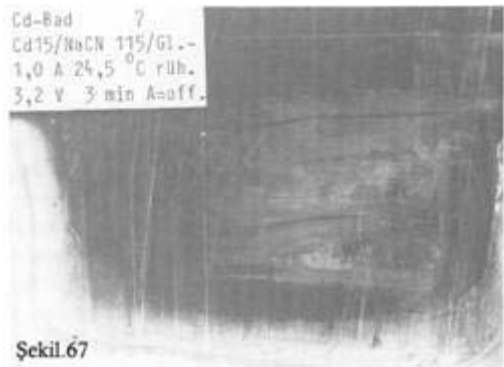
Şekil.61 15 gr/lt kadmiyum–metal, Şekil.62 30 gr/lt kadmiyum–metal

Metal miktarı arttıkça banyonun etkisi güçlenmektedir. 61 no.lu levhada zayıf akım yoğunlukları bölgesinde kaplama kesintilidir. Metal miktarı yükseldikçe gerilim azalıyor.

Müteakip deney NaCN ilave edilmiş banyonun etkisini gösteriyor. Her iki deneyde de Cd/NaCN oranı ağırlıkça 1/6 dır.fakat kadmiyum miktarı 63' te 15 gr/lt, 64' te 30 gr/lt. bu levhalardan anladığımız kadarıyla, metal miktarı fazla olursa alçak akım yoğunlukları bölgesi daha iyi örtülmektedir. (Şekil.62) Her iki halde de, lüzumsuz bulunduğundan banyo karıştırılmamıştır. 61' den 64' e kadar fotoğraflarda Cd/NaCN oranı sabit iken metal miktarı artarsa cihazın sınırları içinde gerilim azalmaktadır.



Sonraki tecrübeye metal miktarını sabit tutup NaCN miktarını arttırdık. Levhaların tersine bakıldığında etkileme gücünün arttığı görülmektedir. O halde bu deneyler süresince levhanın cihazın kenarına hep aynı şekilde konmasına dikkat etmek gereklidir. 65 ... 68 no.lu şekillerde, banyonun sınırları içinde akım yoğunluğu azaldıkça banyonun etkileme gücü de artmaktadır. NaCN miktarı arttıkça gaz çıkışı artmakta ve alçak akım yoğunlukları bölgesine bulaşmakta, gaz çıkışı arttıkça verim zayıflamaktadır.



O halde bu deneylere bakarak şu sonuçlara varıyoruz:

- 1) Dengeli bir oran için: $Cd/NaCN < 1/5$
 - * Etkileme fenadır.
 - * Anot polarizasyonu gerilimde oynaklıklar meydana getirir.
 - * Gaz çıkışı zayıftır. Dolayısı ile verim iyidir.

- 2) Dengeli bir oran için:
Cd/NaCN < 1/6
* Etkileme iyidir.
* Gerilim çok az değişir.
* Gaz çıkışı normaldir

- 3) Dengeli bir oran için:
Cd/NaCN < 1/7
* Etkileme iyidir.
* Gerilim düzenlidir.
* Gaz çıkışı yoğunlaşmaktadır.

Bu müşahadelere dayanarak 47nci sayfadaki 2 no.lu tabloyu düzenledik. Şimdi yeni bir seri ile parlaticıların etkilerini etüt edeceğiz.

Cd/NaCN oranını değişmez tutarak, azar azar parlaticı yoğunluğunu artırdık. Şekil.69 ... 72 alınan sonuçları gösteriyor.

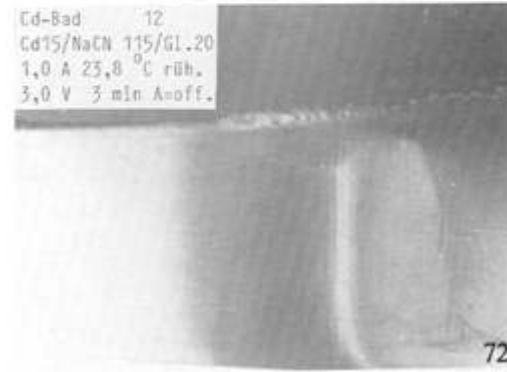
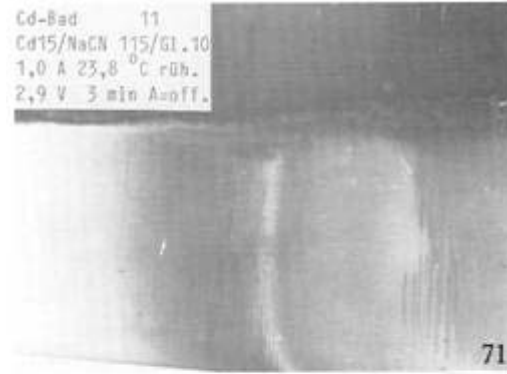
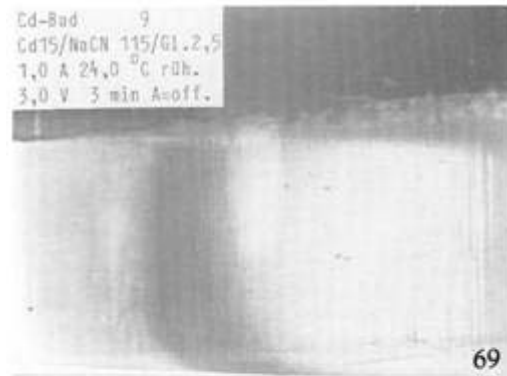
Şekil.69 : 2,5 gr/l'te parlak kısım
1 A/dm² altında

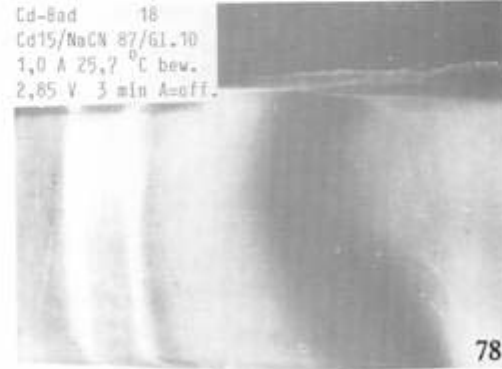
Şekil.70 : 5 gr/l'te parlak kısım
1 A/dm² ye kadar

Şekil.71 : 10 gr/l'te parlak kısım
0,75-2 A/dm²

Şekil.72 : 20 gr/l'te parlak kısım
0,75-2,5 A/dm²

Bu denemeleri litrede 25 gr. NaCN fazlalığı olan bir banyo ile yaptık. Gaz çıkışının sebep olduğu çizgiler açıkça görünüyor. Gerilim bu dört deney sırasında değişmedi. Bundan sonraki deney için hazırladığımız temel elektroliti sulandırmaya başladık. Bu yoğunluk azalışı parlaklığı alçak akım yoğunlukları bölgesine itti (Şekil.73 ... 76). Buna paralel olarak gerilimin gittikçe arttığını gördük.



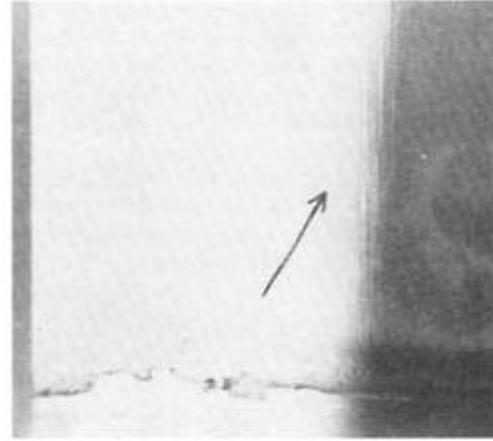


Kadmiyum metal miktarı ve parlatici sabit tutulup NaCN yoğunluğu arttırılırsa, parlaklık alanı yüksek akım yoğunlukları bölgesine yer değiştirir (Şekil.77 ... 80). Aynı zamanda alçak gerilim bölgesinde mat-çizgili alanlar parlak, hemen hemen üniform bir saten görünüşü alır.

Bu deneyler gerilim farklarını incelemek için karıştırılarak uygulanmalıdır. Tekrar akım çizgileri belirmeye başlıyor.

Bundan sonraki deney: Şekil.81

Bir levhada gaz oluşumu ne biçimdedir? Parlak nikelaj banyosu çinko ile kirlendiği zaman aynı görüntüyü verir. Fakat onun gibi kırılğan değil yalnızca çatlaklıdır. Bu resim ters ışıklandırılmıştır. (Şekil.81) Açık renk bölgeler parlak beyazdır.



Şekil.81

SUD KOSTİK İLAVESİNİN ETKİSİ :

- a- Gerilim alçalır.
- b- Parlaklık bölgesi büyür. (10 gr/lit kadar)

SODYUM KARBONAT YOĞUNLUĞU :

Her deneyde kadmiyum miktarına uygun düşer. Çünkü banyolar taze çökertilmiş kadmiyum karbonatla imal edilmişlerdir.

112 gr. Cd metal, 106 gr. kadar NaCO₃ uygun gelir.

TABLO.2

Gaz çıkışı	Gerilim (Volt)			Anodun durumu
	1,5 - 2,0	2,0 - 3,0	3,0 - 4,5	
zayıf	Cd derişimi çok yüksek NaCN çok düşük	Cd yüksek NaCN çok düşük	Cd orta NaCN çok düşük	pasif
normal	Cd yüksek NaCN normal	Cd orta NaCN normal	Cd düşük NaCN normal	hafif kapalı
yoğun	Cd orta NaCN çok yüksek	Cd düşük NaCN çok yüksek	Cd çok düşük NaCN çok yüksek	boşta

Aşağıda çeşitli değerler işaret edilmiştir.

Cd yoğunluğu;

Çok yüksek 40 gr/lit' den fazla

Yüksek 30-40 gr/lit

Orta 15-30 gr/lit

Zayıf 10-15 gr/lit

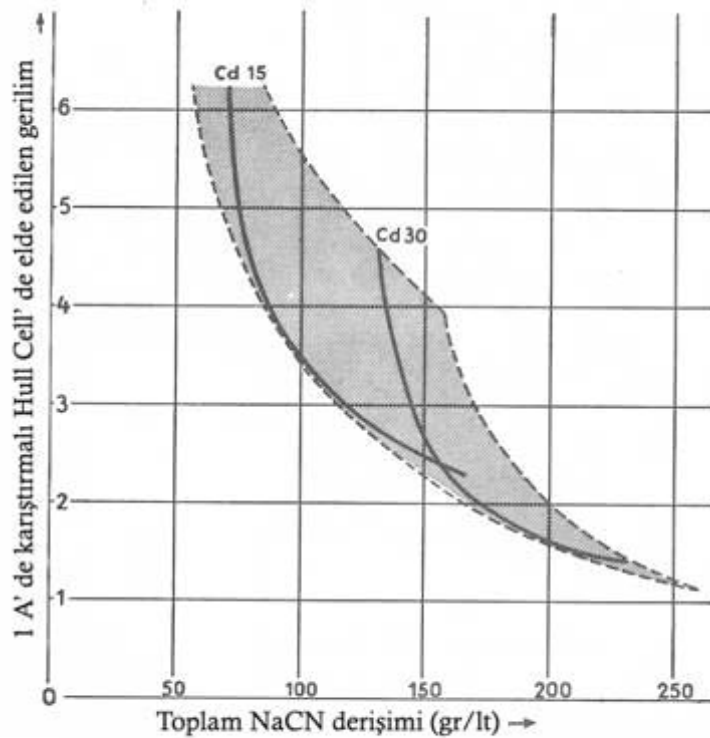
Çok zayıf < 10 gr/lit

Çeşitli deneylerimiz şu sonuçları gösteriyor:

- Kadmiyumlama banyolarının esas bileşenleri birbiri ile ilgilidir.
- Aynı sonuçlar değişik sebeplerden kaynaklanabilir.

Ortalama bir sonuç arıyorsak taze bir kadmiyumlama banyosu ile işe başlayın. En iyi çalışma şartlarını arayın, bunun için kadmiyum/NaCN yoğunluklarını değiştirerek ayarlayın.

Her cihazda 2 deney NaCN ve Cd miktarını bulmaya yeter. Önce 1 A/dm² için banyonun gerilimi ölçülür. Sonra 2. Deneyde 7,5 gr/lit NaCN (30 gr/lit eşdeğeri) aynı akım şiddeti için tekrar gerilim ölçülür. Bulunan sonuçlar 82 no.lu diyagramda Cd eğrisinin eğimini verir. Bu metot ile çok iyi sonuçlar aldık. Elektrolitlerimizin kimyasal analizine ihtiyaç kalmadı.



Şekil.82 : Kadmiyum Banyosunda NaCN derişiminin fonksiyonu olarak Cd miktarının değişimi.

ÇİNKO KAPLAMA BANYOLARININ KONTROLÜ :

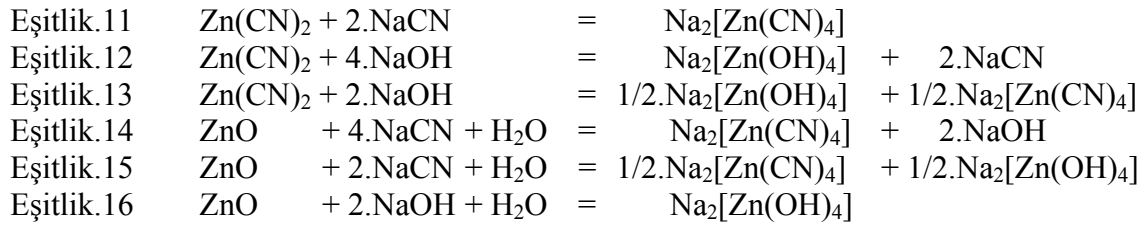
Çinko banyoları ile çok az tecrübe sahibi olduğumuz için, Hull cihazı ile bir dizi deneme yaparak derinliğine etüt ettik. Aldığımız sonuçlar çok öğretici idi. Yeni veya mevcut bileşimdeki bir banyo Hull cihazı yardımı ile bütün sırlarını bize açıyor.

Oda sıcaklığında; ince taneli bir kaplama, iyi bir girişim kuvveti, iyi bir katot randımanı. Böyle neticeler verebilen banyonun bileşimi ne olabilir?

Kadmiyumlama gibi çinkolamada da bilhassa siyanürlü banyolar kullanılır. Biliyoruz ki başlangıçta bu banyoların terkiibinde çinko siyanür (veya oksit), sodyum siyanür, sud kostik bulunabilir ve bunlara arıtıcı olarak çok defalar bir sülfür kullanılır.

Banyodaki Zn metal yoğunluğu 30-40 gr/lit

Normal olarak çinko siyanür veya oksit, NaCN içinde ya da sud kostik içinde şu denklemlere göre gerçekleştirilir.



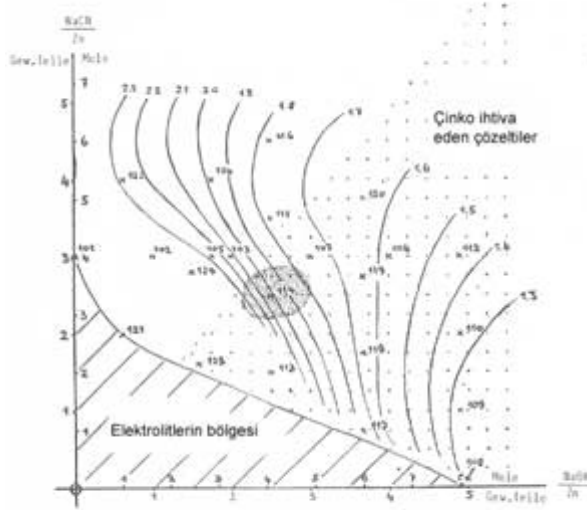
Neticede -çeşitli denemelerden sonra- yalnız 11 no.lu eşitliğin gerçeği ifade etmekte olduğu, diğerlerinin hayali ifadeler olduğu anlaşıldı. Bu sebeple banyo içinde bulunan bütün CN gruplanmalarını NaCN içine, bütün OH gruplanmalarını sud kostik içine, (aynı zamanda bir molekül-gram ZnO ayrışması esnasında oluşan OH gruplarını da) alırız. Kadmiyumlama banyosu için olduğu gibi, çinko için de serbest siyanür diye bir şey yoktur.

83 ve 84 no.lu resimlerde eriyiğe mutlaka katılması gereken siyanür miktarları görülecektir. Böylece bir limit çizgisi ortaya çıkar ki bunun ötesinde elektrolit bulunamaz.

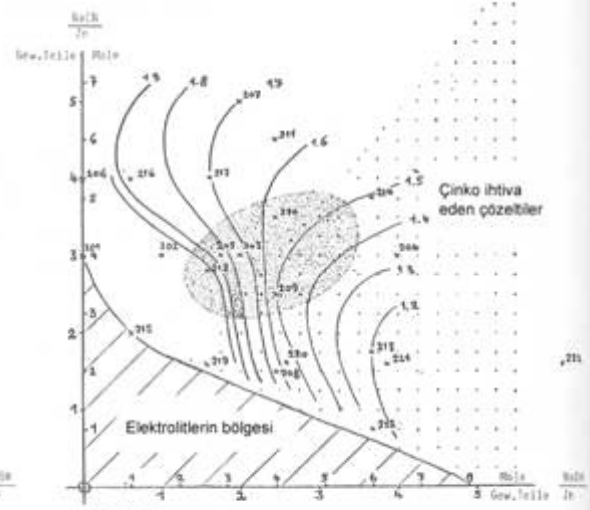
Bu tipte elektrolitler bulduk, deneylerimizin sonuçlarını kullanarak ve sodyum polisülfür ilave ederek çeşitli elektrolitler ayarladık. Zn/NaCN/NaOH ihtiva eden muhtemel elektrolitler bölgesi çok genişlemiştir.

83 no.lu şekildeki elektrolitlerde Zn 20 gr/lit'dir.

84 no.lu şekildeki elektrolitlerde Zn 35 gr/lit'dir. 84 için sadece asgari açıklamaları yapacağız. Bu deneylerin sınırları 3 no.lu tablodan görülebilir.



Şekil.83 : 20 gr/lt Zn ihtiva eden çinko banyosunun Hull kabında incelenmesi. (20 °C, toplam akım 1 A, karıştırmaz)



Şekil.84 : 35 gr/lt Zn ihtiva eden çinko banyosunun Hull kabında incelenmesi. (20 °C, toplam akım 1 A, karıştırmaz)

TABLO.3

Deney No.	Şekil No.		Bileşimin Dengesi					Değişkenler					Anotlar	Düşünceler
	Ön Yüz	Arka Yüz	Zn gr/lt	Zn	NaCN	NaOH	°C	dak.	Amper	Volt	Gaz Çıkışı			
201	35	86	35	1	3	0	20,5	5	0,05	>6.0		hafif dumanlı		
202	87	91	35	1	3	1	20,3	5	1,0	2,35	5	dumanlı		
203	89	93	35	1	3	2	20,3	5	1,0	1,75	4	dumanlı		
204	90	94	35	1	3	4	20,0	5	1,0	1,58	2	daima dumanlı		
204	106	110										dumanlı		
205	88	92	35	1	3	1,75	19,2	5	1,0	1,85	5	dumanlı		
206	95	98	35	1	4	0	20,5	5	0,72	5,0	(10)	net		
207	101	—	35	1	5	2	20,7	5	1,0	1,7	10	dumanlı		
208	112	116	35	1	1,5	2,45	20,3	5	1,0	1,6	0,5	hafif dumanlı		
209	113	117	35	1	2,5	2,45	20,0	5	1,0	1,5	2	dumanlı		
210	114	118	35	1	3,5	2,45	20,0	5	1,0	1,55	4	dumanlı		
211	115	119	35	1	4,5	2,45	20,0	5	1,0	1,65	8	hafif dumanlı		
211	102	—												
212	104	108	35	1	0,75	3,67	20,0	5	1,0	1,25	0	hafif dumanlı		
213	105	109	35	1	1,75	3,67	20,0	5	1,0	1,2	0	hafif dumanlı		
214	107	111	35	1	3,75	3,67	19,8	5	1,0	1,5	6	hafif dumanlı		
215	120	121	35	1	2	0,61	20,3	5	1,0	5,8	2	siyah		
216	96	99	35	1	4	0,61	20,6	5	1,0	1,85	10	hafif dumanlı		
217	97	100	35	1	4	1,61	20,7	5	1,0	1,7	10			
108	103	—	20	1	0	4,9	20,0	5	1,0	1,3	0	dumanlı		
301	122	—	31	1	3	2,0	20,0	5	1,0	1,67	2,5	dumanlı		
302	123	—	31	1	3	2,5	25,0	5	1,0	1,5	2,5	dumanlı		
303	124	—	31	1	3	2,5	30,0	5	1,0	1,37	1	daima dumanlı		
304	125	—	31	1	3	2,5	38,0	5	1,0	1,15	0	daima dumanlı		
305	126	—	31	1	3	2,5	33,5	5	2,0	2,35	3	siyah		
306	127	—	31	1	3	2,5	30,8	5	1,0	1,35	0,5	siyah	~ 1gr/lt Cu ve Cr ihtivası	
307	128	—	31	1	3	2,5	20,0	5	1,0	1,4	2	net	~ 2 gr/lt Cd	
308	129	—	31	1	3	2,5	19,5	5	1,0	1,7	2,5	hafif dumanlı	~ 0,2 gr/lt Ni ihtivası, Ag ₂ S	
309	130	—	31	1	3	2,5	19,5	5	1,0	1,6	10	siyah	oranı 0,11 gr/lt Ag++ olacak şekilde.	
310	131	—	31	1	3	2,5	20,0	5	1,0	1,25	0	hafif dumanlı		
311	132	—	31	1	3	2,5	21,0	5	1,0	1,45	0	siyah		

ÇALIŞMA ŞARTLARI

Katot : Traşlanmış parlak pirinç, Tip MS72, Viyana kireci ile yağı giderilmiş, sulandırılmış hidroklorik asit eriyiğinde nötralize edilmiş, bol su ile yıkanmış.

Deneyden sonra yeniden yıkanmış, sonra ilgili bölgenin yarısına kadar %25 lik nitrik aside batırılmış, ardından kurutulmuş. Bu işlem levhadaki dumanlı bölümü yok eder ve levhanın kolayca incelenebilmesini sağlar.

Anot : Çinko levha, %99,99 saf, deliksiz

Akım : Toplam akım şiddeti 1 A. Yalnız bazı nadir deneylerde deney esnasında gerekli görülünce ayarlandı.

Süre : 5 dakika

Gerilim : Yukarıdaki akım şiddetini elde edene kadar ayarlanır.

Isı : $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

Karıştırma : Yok.

DENEYLERİN YAPILIŞI

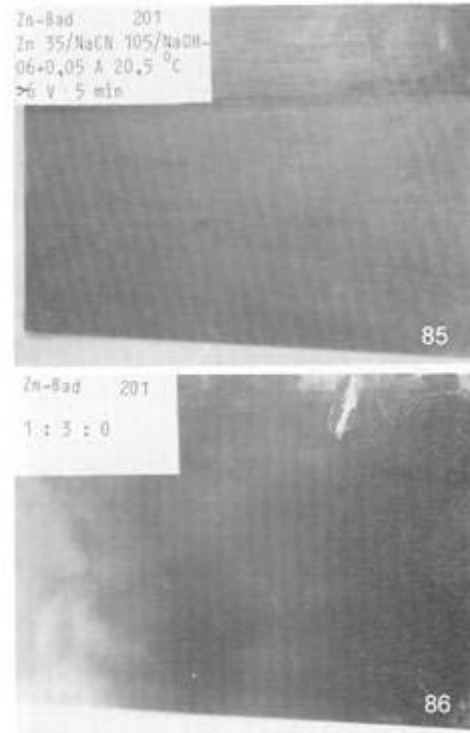
11 no.lu formüle göre hazırlanmış tetrasiyanozinkat eriyiği ile işe başladık (Şekil.85-86). Buna artan miktarlarda sud kostik ilave ettik.

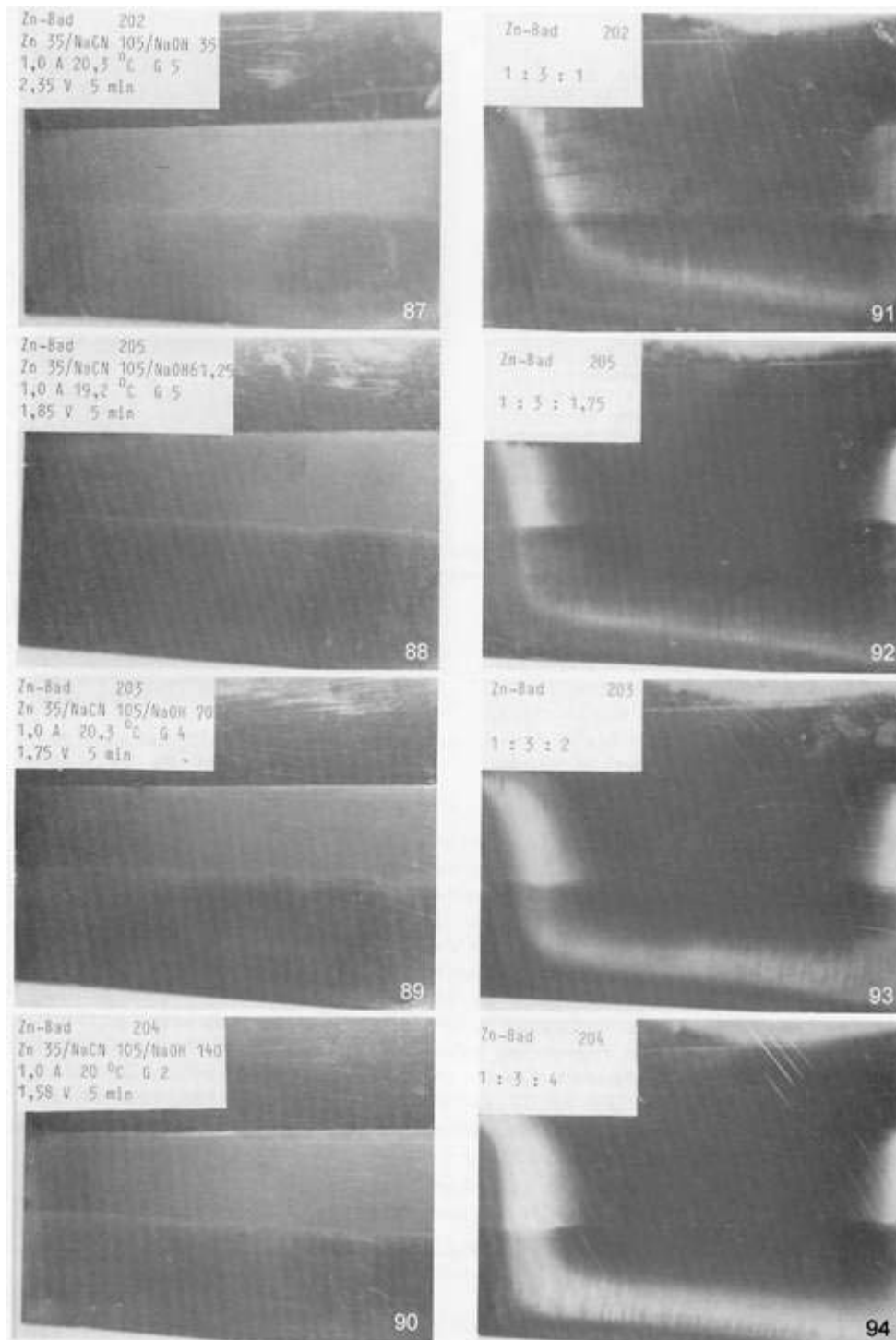
Şekil.87 : ağırlıkça 1 kısım, Şekil.88 : ağırlıkça 1,75 kısım,

Şekil.89 : ağırlıkça 2 kısım, Şekil.90 : ağırlıkça 4 kısım.

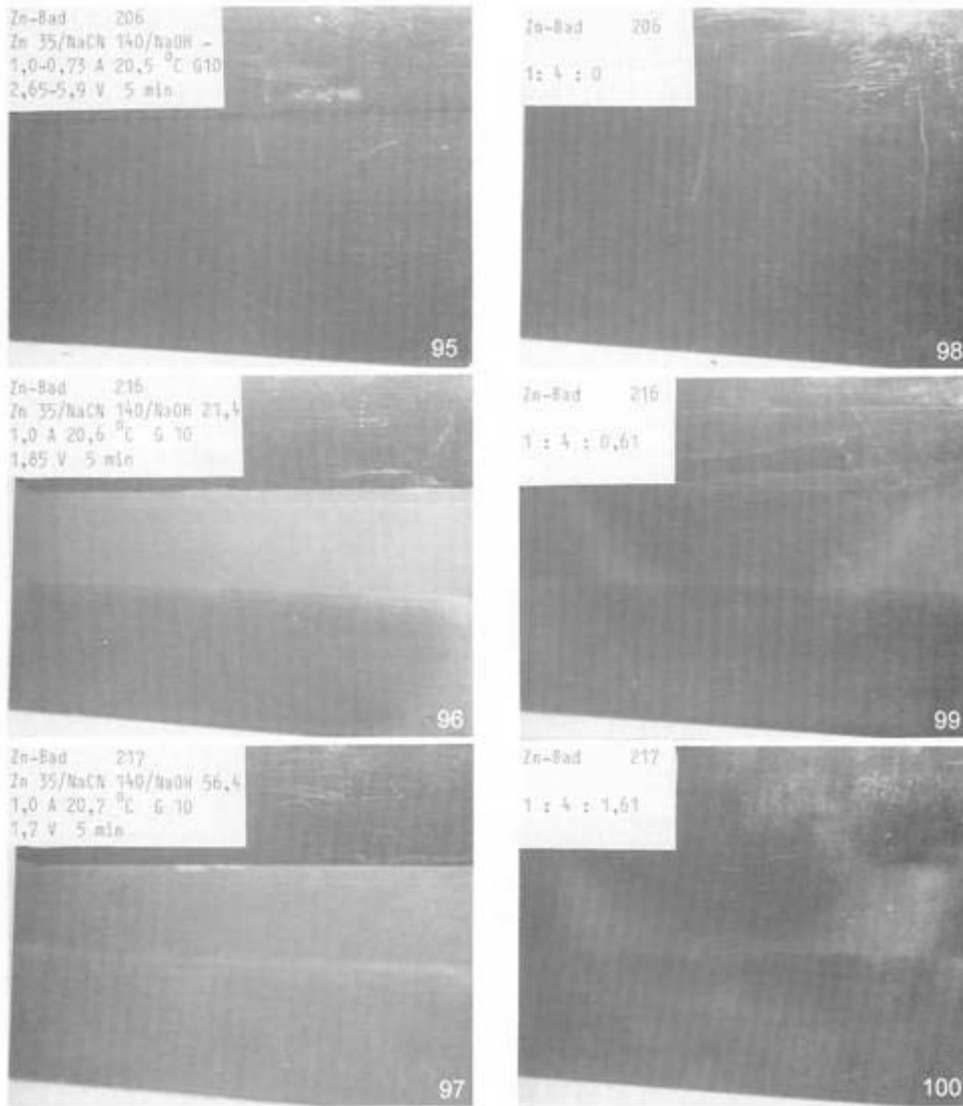
91 ... 94 no.lu resimler bu deneyde elde edilen levhaların tersini gösteriyor. Tamamen Na-tetrasiyanozinkat ile imal edilmiş elektrolit çözeltisi için akımı 1 A' de sabit tutmak mümkün olmadı. Çinko birikimi çok zayıf (Şekil.86) ve çok zayıflatılmış bir nitrik asit banyosu ile bozulmuş. Gerçekte bu deney süresince suyun elektrolitik ayrışmasından başka ek olarak hafif bir çinko birikimi oldu. Sud kostik yoğunluğu arttırıldığı zaman elektrolitin elektriksel direnci düştü ve gaz çıkışı azaldı. Banyodaki bileşim değişiklikleri levhaların yüzünde belirsiz, tersinde ise gerçekleşen değişiklikler açık olarak görülüyor. Etkileme gücü belirsiz farklar gösteriyor, yüzeydeki kaplamadan bunu anlayabilirsiniz. Fakat U biçimindeki beyaz bant (kaba bir kristalleşme birikimi), sud kostik yoğunluğu arttıkça genişlemektedir. Sadece geçiş bölgeleri nitrik asit ile parlaklaştırılabilir. Bu gözlemlerden aşağıdaki sonuçları çıkardık. Zn/NaCN sabit oranda tutulup NaOH yoğunluğu azar azar artarsa;

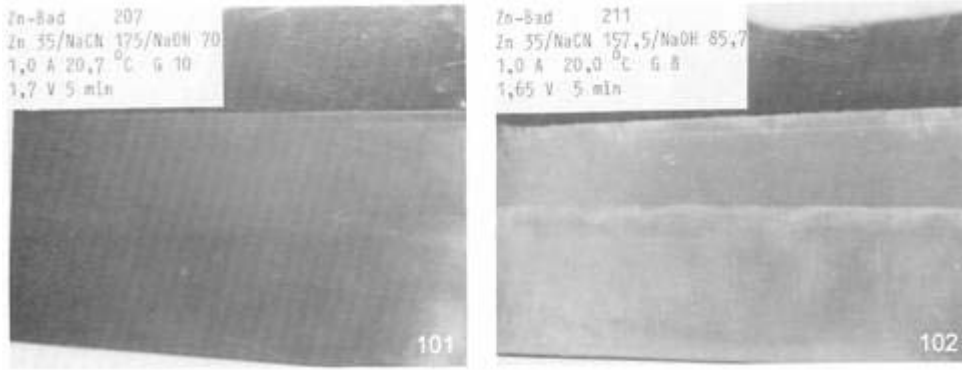
- Gerilim azaldıkça geçirgenlik büyüyor
- Gaz çıkışı azalınca katot randımanı artıyor.
- Nüfuz gücü değişmiyor.
- Zayıf akım yoğunluğu olan yerlerde çinko birikimi kaba bir kristalleşme gösterir.





Zn/NaCN banyosunun dengeli oranını M ile gösteriyoruz. Bu oran 85 ... 94 no.lu resimler için 3, 95 ... 100 no.lu resimler için 4' tür. M = 4 ve NaOH ilave edilmemiş olduğunda, kısaca (1:4:1) yazdık. Randıman o kadar zayıf ki, asit nitrik banyosu birikimi tamamen eritti (Şekil.95). Levhaların ters tarafları ön taraflarından daha iyi kaplanmış (Şekil.91 ... 94) Siyanür miktarının artması nüfuz gücünü arttırıyor.





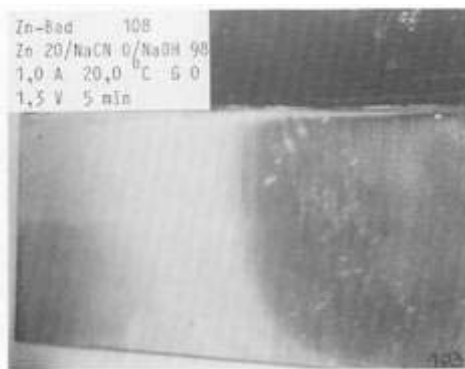
Mat şerit, sud kostik yoğunluğu henüz zayıf olduğu için bundan daha net beliremez. Gaz çıkışı levhanın bütün sathına yayılmıştır. Dolayısı ile önceki deneylere kıyasla katot randımanı daha düşüktür. Eğer CN yoğunluğunu artırmaya devam edersek (Şekil.101-102), kaplama esmer çizgilerle boyanmış katot randımanı, sud kostik fazlaşması ile düzelmeye başlar. Örtme gücü iyi fakat birikimin rengi bunu işe yaramaz kılıyor. Tesbitimize göre M sayısı asla 4' ten büyük olmamalıdır. Yalnızca zinkat ile yapılmış elektrolit banyolarında kaplamalar, kaba kristalleşme ve süngerleşme (yüksek akım yoğunluklarında) (Şekil.103)

Bundan sonraki deneylerde kullanacağımız banyoda NaOH yoğunluğu yüksek tutulup NaCN miktarı artmak üzere düzenledik. Deney no.204 bu test serisine katılmalıdır. (Diyagram.84' te 212-213-214)

Şekil.104 ... 107' de görülüyor ki, NaCN miktarı arttıkça, beyaz ve mat bölge düşük akım yoğunlukları bölgesine gerilemektedir. Levhanın tersini gösteren 108 ... 111 no.lu resimlerde de aynı olaylar görülüyor.

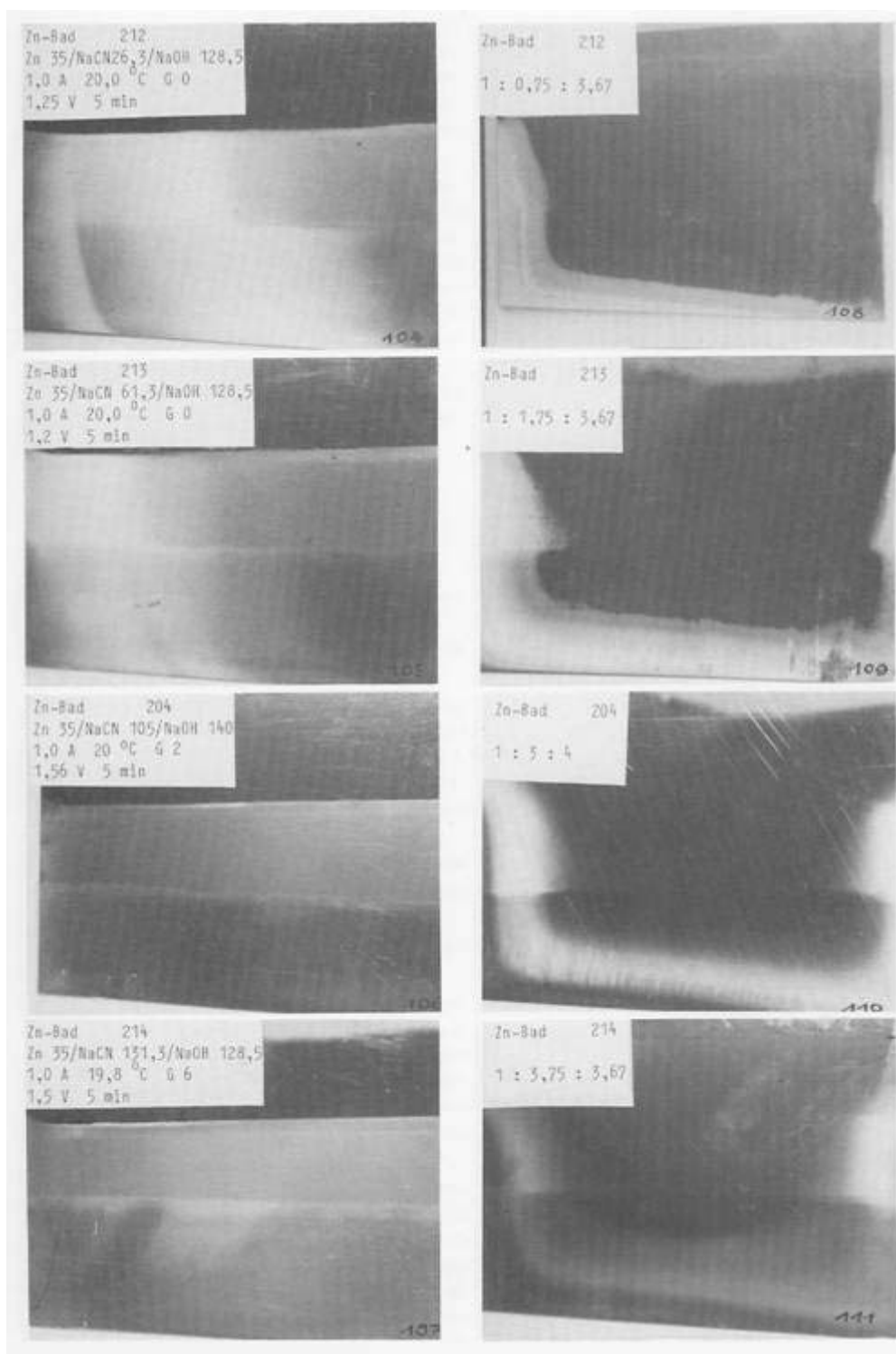
Aynı zamanda CN miktarı arttıkça örtme kuvveti iyileşiyor ve gaz çıkışı çoğalıyor. Gerilim biraz daha yükselmeye meyillidir.

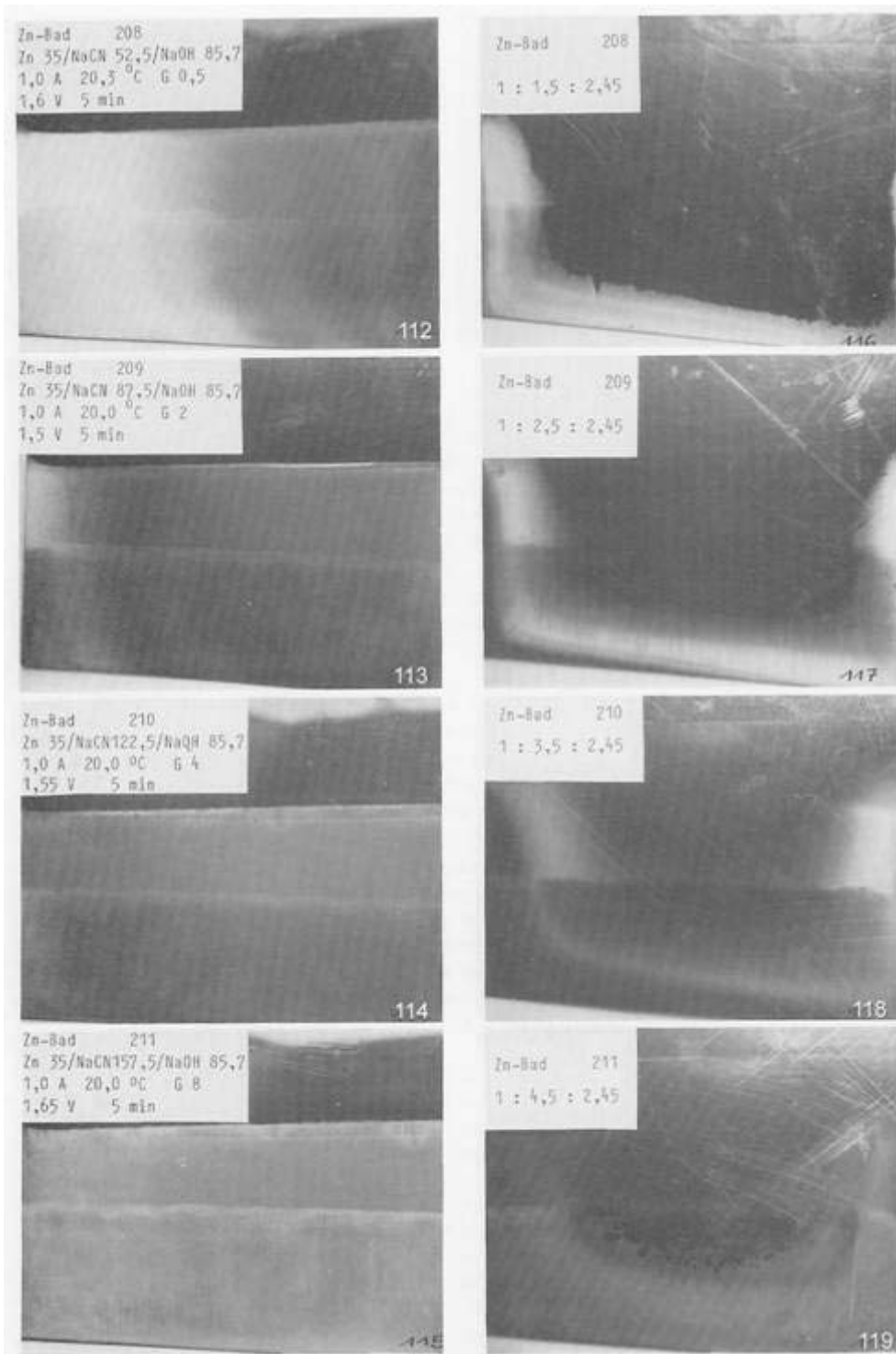
Önceki tecrübelerin doğru teşhis edildiğini kabul edersek, aynı olayları NaOH yoğunluğu daha zayıf olduğu durumlarda da belirleyebiliriz.



Bununla beraber yüksek akım yoğunlukları bölgesinde mat kısım 112 ... 115 no.lu resimlerde görüldüğü gibi azalmaktadır.

208' den 211' e kadar olan deneyler bir toplu örneklemedir. Önceki yapılan deneylerden çıkarılan neticeleri doğrulamaktadır. 112 no.lu resim (Tecrübe 208) zinkat esaslı banyo, NaCN yoğunluğu zayıf.





113 no.lu resim (Tecrübe.209)

NaCN < Sud Kostik (miktarca çok az fark)

Bu banyoya biraz daha NaCN katılırsa problemi çözmüş ve ideal bileşimi sağlamış oluruz.

Katot randımanı doğrudur fakat örtme gücü iyileşebilir.

114 no.lu resim (Tecrübe.210)

NaCN yoğunluğu ortalamayı biraz geçmiş

115 no.lu resim (Tecrübe.211)

CN miktarı çok fazla ise bu netice alınır.

Bu 4 deneme sırasında voltaj pek değişmedi. Levhaların ön yüzü, arkasından daha belirli bilgi veriyor. (Şekil 116 ... 119)

Son denemede sud kostik ve NaCN yoğunluğunun en küçük olduğu elektroliti aradık. Şekil.120 – ön yüz, Şekil.121 – arka yüz.

Siyanür fazlası olan elektrolitlerin mntıkasında olmakla beraber plaka zinkatlı bir tipik banyodur.

PRATİK SONUÇLAR

Varılan sonuçları özetlersek diyebiliriz ki,

- Metil yoğunluğunu arttırarak zinkat banyoları için faydalı alan genişletilir.
- Bileşimindeki elemanlar Zn/NaCN/NaOH = 1/3/2,5 oranında olan banyo iyi bir örtme gücüne sahiptir, iyi bir katot randımanı vardır ve 0,3–6 A/dm² arasında kaliteli kaplama sağlar.
- CN yoğunluğu artarsa, örtme gücü iyileşir,randıman azalır.
- Sud kostik miktarı artarsa, randıman iyileşir.
- Siyanür miktarının arttırılması “banyonun bileşimi doğru ise” az tesir eder. Karşit olarak sud kostik miktarının arttırılması, net olarak iyileştirici etki gösterir. (Bakınız Diyagram.83 ve 84)

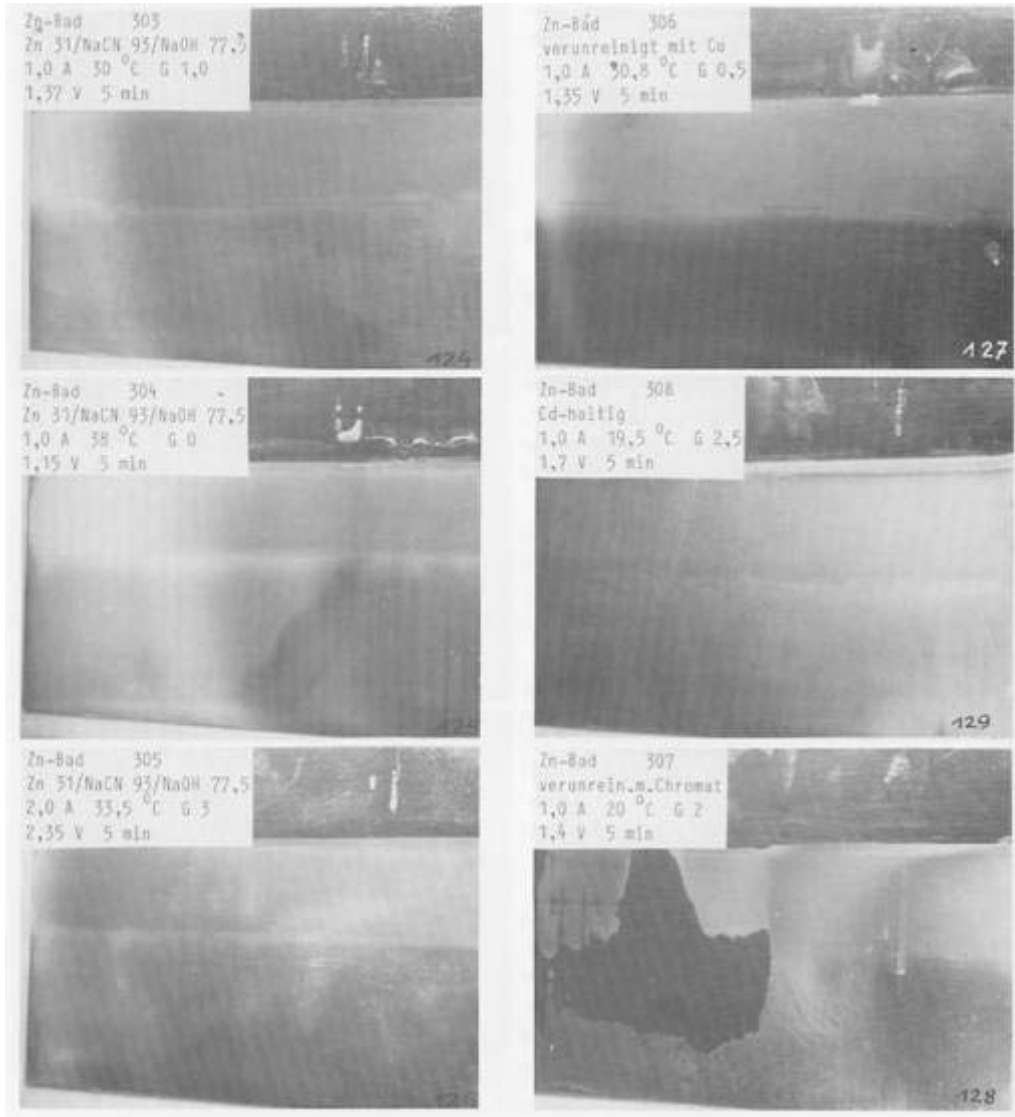


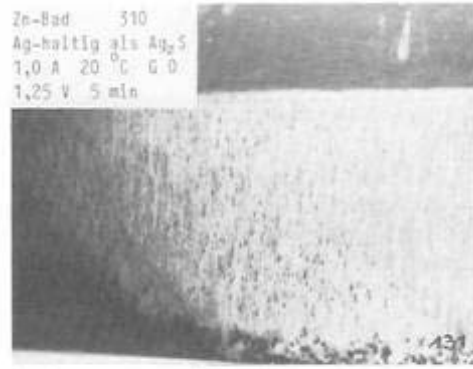
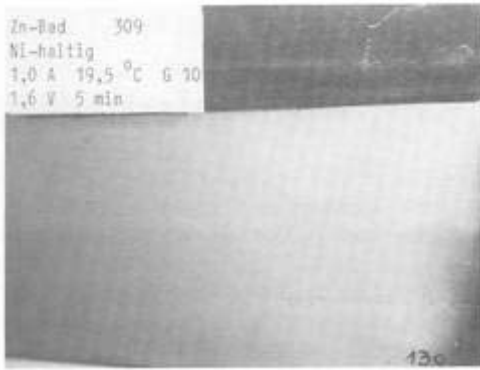
Doğru bileşimdeki bir banyonun ısısı arttırılırsa;

- Örtücü güç iyileşmez.
- Isı yükseldikçe banyo, zinkatlı bir banyo gibi iş görür.
- Mat bölümler yüksek akım yoğunluklarına kayar. (Şekil.122 ... 125)
- Randıman düzelir, çünkü gaz çıkışı azalır.
- Bütün bu olaylar gerilim yükselince hafifler (Şekil.126)

KİRLETİCİLER

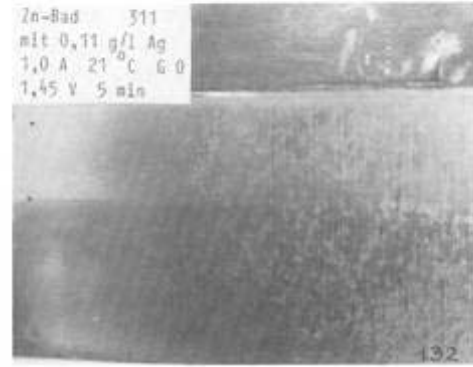
Şimdi Cu – Cd – Ag – Ni ve Cr VI bileşiklerinin etkilerini inceleyeceğiz.





BAKIR

Kadmiyumlama banyolarında bakırın etkisi çok zayıftır. Sebebi banyoda yüksek miktarda CN bulunmasıdır. Çinkolama banyolarında kırmızı-kahverengiden siyaha kadar renkler halinde belirir. (Şekil.127)



KROM VI

Bilhassa zayıf akım yoğunlukları bölgesinde belirli birikim olmasını engeller (Şekil.128). O halde bu kirleticinin çinkolama ve kromlama banyolarına bulaşmasından sakınmak lazımdır.

KADMIYUM

Kadmiyum eser halinde genellikle tamamen çökertilir (banyodaki sülfürlerin varlığından). Daha yüksek yoğunlukta çinko üzerine birikmesi daha fazladır. Bu, yüksek akım yoğunluklarında sarımsı birikimler halinde belirir. Nitrik asit banyosunda temizlenmesi güçtür (Şekil.129).

NİKEL

0,2 gr/lit nikel metali (sülfat şeklinde) morumsu birikimler, parlatılamaz (Şekil.130).

GÜMÜŞ

Bu serideki son iki resim gümüşün etkisini gösteriyor. Genellikle sülfür halinde çökeler. Orta ve yüksek akım yoğunluklarında yumakçıklar halinde görülür. 131 no.lu resimde bir çinkolama banyosu, biraz gümüşleme banyosu ile kirletilmiş. 132 no.lu resim banyoya AgNO₃ N/10 katılmasının sonucudur. Bu kitapta karbonatların ve parlaticıların etkilerini incelemedik.

SİYANÜRLÜ BAKIR KAPLAMA BANYOLARININ KONTROLÜ

Bakır kaplama banyolarının Hull cihazı ile incelenmesi esnasında büyük zorluklar ile karşılaşıldı. Birçok kereler elde ettiğimiz levhalardan genel prensipleri elde etmeye çalıştık. Birkaç özel hal dışında bu mümkün olmadı. Bunun sebebi muhtemelen şuydu: bu banyoların bileşimi çok geniş sınırlar içinde değişebilir. Buna rağmen birikimlerin görünüşünde belirli farklar olmaz. Herşeye rağmen tarif etmeye çalışarak fotoğraflar ve tesbitleri düzgün bir şekilde sunacağız.

Yüksek randımanlı modern bakır kaplama banyoları sıcakta çalışırlar ve bileşimleri esas olarak;

- Bakır (bakır siyanür)
- Sodyum siyanür (veya potasyum)
- Sud kostik (veya potas kostik)
- Seignette tuzu veya rochelle tuzudur.

Bu deney serisi için şu eriyikleri hazırladık:

- Bakır siyanür, sodyum siyanür içinde
- Sud (sud kostik)
- Sodyum siyanür
- Seignette tuzu

Bu eriyikler çeşitli oranlarda karıştırılarak gerekli banyolar hazırlandı. Kadmiyum kaplama ve çinkola kaplamada yaptığımız gibi, siyanür miktarını moleküler oran ile [(CN)] : [Cu] göstereceğiz.

Yaklaşık 3 litre su içinde 1040 gr. NaCN erittik (Teknik kalite: %96 NaCN). Bu eriyiği CuCN (Teknik kalite: %70,7 Cu) ile doyurduk. Kalan kırıntıları havanda toz edip erittik. Elde edilen eriyik filtreden geçirildi ve hacmi 5 litreye çıkarmak için su katıldı.

1040 gr. NaCN Teknik = 998 gr. %100 saf NaCN eder.

17 no.lu eşitliğe göre: $CuCN + 2.NaCN = Na_2[Cu(CN)_3]$

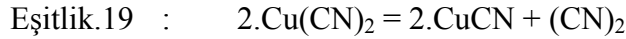
$$\frac{63,57}{x} \quad \frac{98,03}{998} \quad x = 648 \text{ gr. Cu}$$

O halde 648 gr. Cu eriyiğe giriyor. (Bakırın bir valanslı olarak CuCN içinde bulunduğu ve olayın bu formüldekine uygun olarak ilerlediği farzediliyor. Böyle elde edilmiş eriyiğin 1 litresinde 129,6 gr. bakır olması lazım. Analizde 128 gr. bulundu. Bu belki önceki teorilerimizi destekler diye düşünebilirsiniz. Ancak pratikte sık sık olduğu gibi CuCN içinde bi-valans şeklinde az miktarda Cu olduğu kabul edilirse formül şu şekli alır.

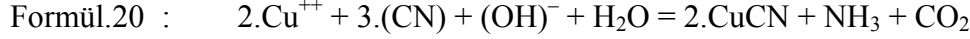
Formül.18 : $2.Cu(CN)_2 + H_2O = 2.CuCN + HCN + HCNO$

Burada serbest siyanür ortaya çıkıyor ve $[Cu(CN)_3]$ için bir molekül bile CN kalmıyor. Bu reaksiyon ancak alkali ortamda HCN ve HCNO' dan karbonat ve amonyak vererek doğru neticeye varır.

Alkalilik yeterli değilse çok zehirli bir bileşik oluşur. (CN)₂ – disiyanojen



Aksine olarak bi-valans bakır başka bir bileşikte, başka bir bileşimde bulunduğu zaman (yine alkali ortamda) CuCN ve amonyak ortaya çıkar fakat siyanür bağlanır.



Siyanürlü bakır banyolarında daima (OH)⁻ iyonları bulunur. (Sodyum siyanürün hidrolizinden)



[(CN)] ile [Cu] arasındaki moleküler oran 18 no.lu eşitlikten beklendiği gibi 3/1 değil fakat biraz daha yüksektir. 20 no.lu eşitliğe göre bu değerden biraz daha alçak olmalı idi. Amonyak kokusundan, bu reaksiyonların vuku bulmuş olduğu anlaşılır. Bundan başka, CuCN teorik olarak yeterli miktarda NaCN içinde eritilirse (yani; CuCN / NaCN = 1 / 1,09) Cu⁺⁺ iyonlarının varlığı banyonun hafif mavimsi renk alması ile anlaşılır.

Hesaplara göre eriyikte Na₂[Cu(CN)₃] bulunmalıdır. Yani [(CN)] / [Cu] = 3 / 1 oranı tutturulmuş olacaktır.

Bununla beraber gerçek böyle olmak zorunda değildir. İşte bunun için moleküler oran yerine “esas banyoya ilave edilen CuCN miktarı” olarak tarif etmeyi seçtik. Bakırlama için elimizde tartışılmaz biçimde siyanür/bakır oranını belirtecek veriler olmadan cihaz ile sistematik araştırmalar yapmak düşünülemez.

TABLO.4

Deney No	Şekil No	Elektrolitin Bileşimi (gr/lt)					Değişkenler			
		Cu	NaCN	NaOH	Seignette	°C	dak.	Amper	Volt	pH
111	133	64	0	0	0	63	5	2.0	3.75	10.5
112		64	4,93	0	0	63	5	2.0	3.7	11.0
113		64	9,86	0	0	63	5	2.0	3.7	11.2
114		64	14,79	0	0	61	5	2.0	3.8	11.2
115		64	19,72	0	0	61	5	2.0	3.8	11.3
116		64	24,65	0	0	60	5	2.0	3.65	11.5
22	134	64	4,93	5	0	63	5	2.0	3.5	12.5
23		64	9,86	5	0	63	5	2.0	3.2	12.5
32	135	64	4,93	12,5	0	62	5	2.0	3.3	13
33		64	9,86	12,5	0	63	5	2.0	3.3	
34		64	14,79	12,5	0	63	5	2.0	3.25	
35		64	19,72	12,5	0	63,5	5	2.0	3.1	
201		136	64	3,02	10,0	30	64,2	5	2.0	
202	137	64	6,08	10,0	30	63,1	5	2.0	3.55	
203	138	64	19,2	10,0	30	63,5	5	2.0	3.35	
204	139	64	23,2	10,0	30	64,5	5	2.0	3.15	
205	140	64	27,2	10,0	30	64	5	2.0	3.10	
206		64	30,4	10,0	30	63,5	5	2.0	3.05	

1) Galvanotechnik, Heft 12 / 1955.

2) Metal Finishing, Heft 2 / 1954.

NOHSE ve *LASS* (Galvanotechnique, s.12/1955) bir bakırlama banyosunda dakik bir dozajla serbest siyanür belirlemenin güçlüklerinden bahsetti.

GABRIELSON (Metal Finishing, s.2/1954) bakırın çeşitli alkali siyanürlü eriyiklerinde karmaşık bileşiklerinin derecesinin etüd etti.

DENEY ŞARTLARI

Katot : Traşlanmış parlak pirinç, Tip: MS-72, Viyana kireci ile yağı giderilmiş, sulandırılmış hidroklorik asit eriyiğinde nötralize edilmiş, bol su ile yıkanmış. Deneyden sonra %5 lik potasyum bikromat eriyiğine batırılarak her türlü kararmanın önüne geçilmiş oldu.

Anot : Elektrolitik bakır teller ile Şekil.144' te görüldüğü gibi bir kafes yapıldı. (Bu kuvvetli bir polarizasyonu engeller ve sabit gerilim ile çalışılabilir.)

Akım-Gerilim : 2 Amper – (0,05 Volt \pm tesbit edilmiş değer)

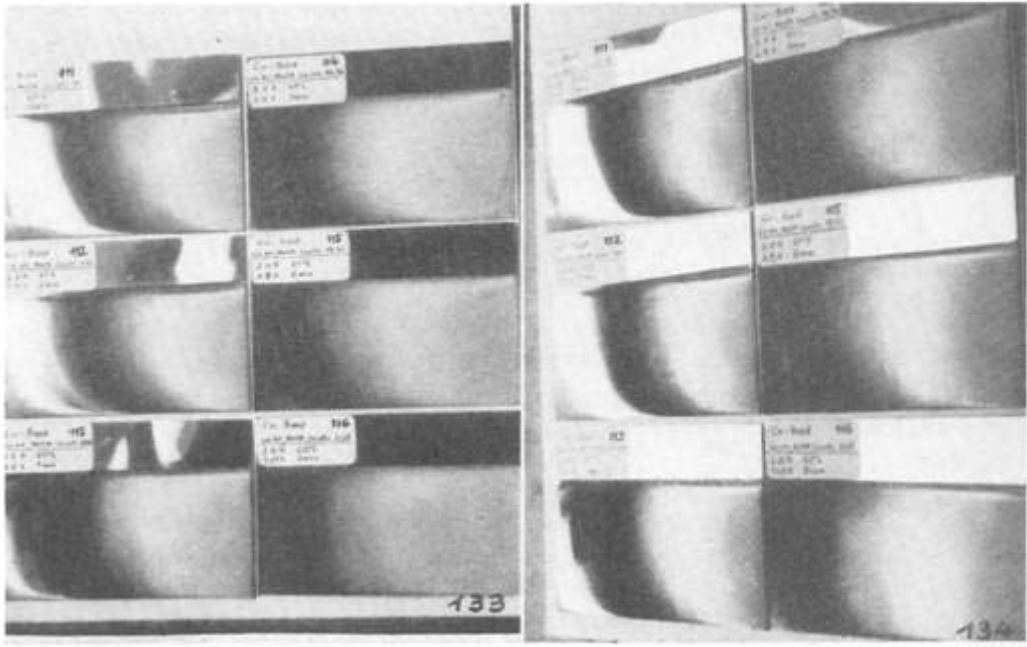
Isı : 63°C \pm 3°C

Deney sınırları için *Tablo.4'* e bakınız.

1. Deney : Yukarıda bahsedilen “*temel banyo*”ya gitgide artan miktarlarda NaCN eklendiğinde (Deney.111 – 116) bakır birikimleri aşağıdaki gibi değişiyor:

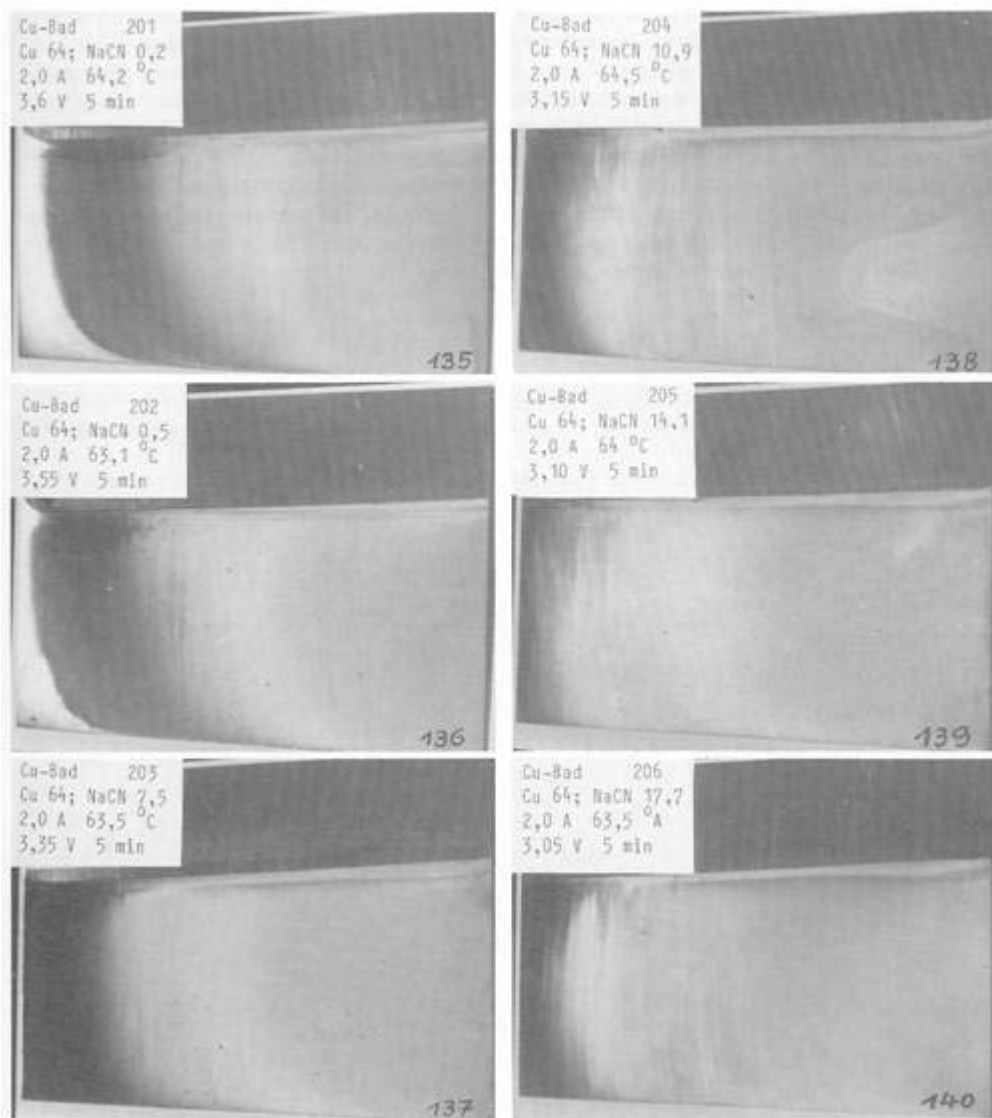
- Yüksek akım yoğunlukları : kaplama mat, açık pembe
- Orta akım yoğunlukları : kaplama açık pembe fakat hafifçe parlak
- Düşük akım yoğunlukları: Levha kenarlarında birikim gölgeli ve mat, sonra açık ve parlak bir bölge.

Daha fazla miktarlarda NaCN ilave edildiğinde mat-açık renk bölgeler yüksek akım yoğunluklarından alçak akım yoğunluklarına doğru yer değiştirirken, gaz çıkaran bölgeler de aynı biçimde yüksek yoğunluktan alçak yoğunluğa doğru yer değiştiriyor. Levhaların görünüşü ışığa göre farklı oluyor.



133 no.lu resimde 111 ... 116 levhalar karşıdan bir ışıkla görülürken 134 no.lu resim aynı levhaları kuvvetli eğimde bir ışıklandırma ile gösteriyor. Şimdiye kadar gösterdiğimiz resimlerin tersine, parlak bölgeler açık renk görülüyor. Çeşitli tipte bakır kaplamaları net olarak görülüyor ve aynı zamanda artan hidrojen tarafından bırakılan yollar, çizgiler de görülüyor.

Banyoya NaCN ilave edilmesi banyonun elektrik gerilimini değiştirmiyor. Dolayısı ile NaCN elektriksel geçirgenliği arttıran bir tuz değil. Elektrik gerilimi, sud kostik ve seignette tuzu bulunan eriyiklerde farklı oluyor. NaCN ilavesinde alçalıyor, aynı zamanda 201 ... 206 no.lu deneyler (Şekil.135 ... 140) görülen olaylar aynen 133 – 134 no.lu resimlerdeki gibidir.

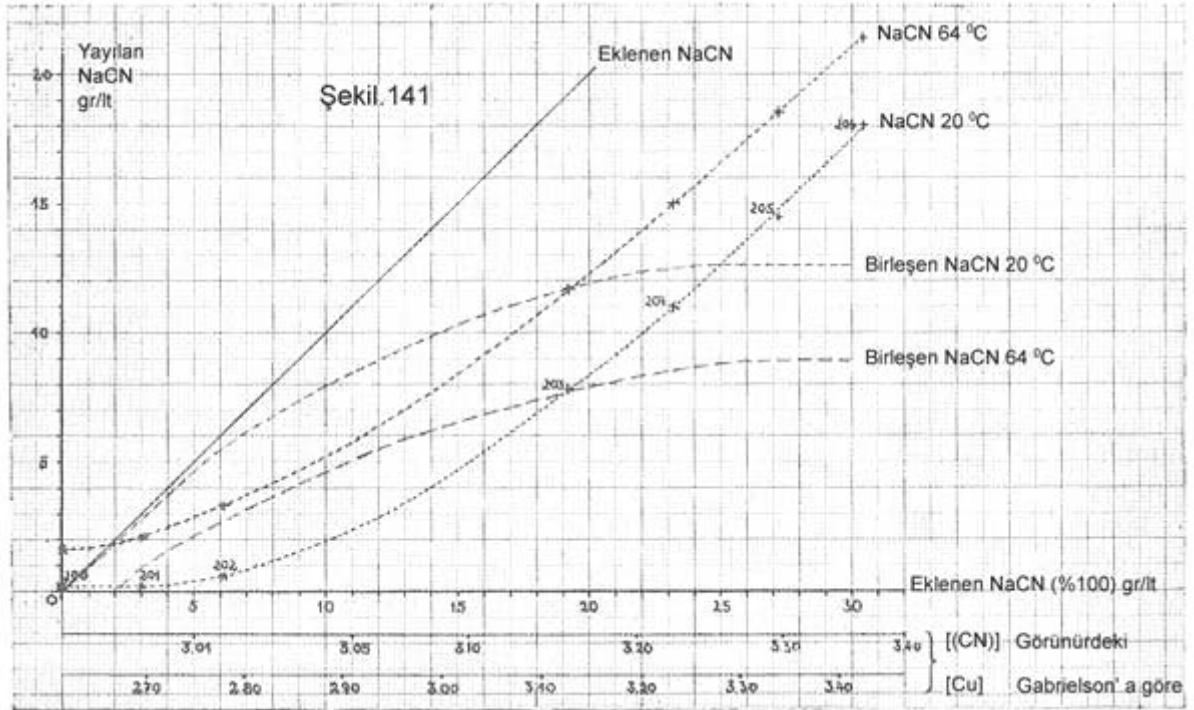


Sud kostik ve seignette tuzunun ayrı ayrı veya beraber ilavesi, muhtelif tip bakır kaplamalarını azaltır. Bu deneyler ile ilgili resimler birbirine benzediği için ilgi çekici değildir. 141 no.lu resim bu bakımdan çok ilginçtir. Grafiğin apsisinde %100 NaCN cinsinden, NaCN teknik ilavelerini ifade ettik. Mükemmel şekilde homojenleştirdikten sonra serbest siyanürü (NaCN eğrisi 20 °C başlıklı) ile işaretledik. Böyle teşkil edilmiş olan elektrolitin bir kısmı ısıtıldı ve banyonun kullanma ısısında (64 °C) tutuldu. (Eğri NaCN ... 64°C)

Görülüyor ki bu iki eğri (20°C ve 65°C' de serbest NaCN miktarı) yaklaşık olarak paraleldir. İki eğri de 15 gr/lt NaCN' den başlayarak dümdüz gidiyor. Bu işaret ilave edilen siyanürün serbest kaldığını gösteriyor.

Öyle görünüyor ki siyanür ihtiva eden bütün bakır çeşitleri önce $[Cu(CN)_3]^-$ şeklinde bileşik bulunuyor ve muhtemeldir ki farklı biçimdeki bakır birikimleri, levhaların üstünde görülen farklı derecelerde karmaşık bakır bileşiklerine işaret ediyor.

201' den 206' ya kadar deneylerde kullanılan karışımlar soğukken daima mavi bir renktedir (Şekil.135 ... 140). Bu renk ısı yükselince kayboluyor, soğuyunca tekrar ortaya çıkıyor. Isı yüksek olduğu zamanki serbest siyanür miktarı, soğuk olduğu zamankine eşittir. Sonuç olarak siyanürlü bakırlama banyolarını cihazda etüde başlamadan önce her tip banyoda bulunan bakırın ne çeşit bileşikler halinde olduğu bilinmelidir.



HULL CİHAZININ KULLANIMI İLE İLGİLİ DİĞER GÖZLEMLER

Sözü bağlamak için şimdi de başka türlü kontrol şekillerinden ve Hull cihazının diğer özelliklerinden bahsedeceğiz (bazıları önceki bölümlerde anıldı).

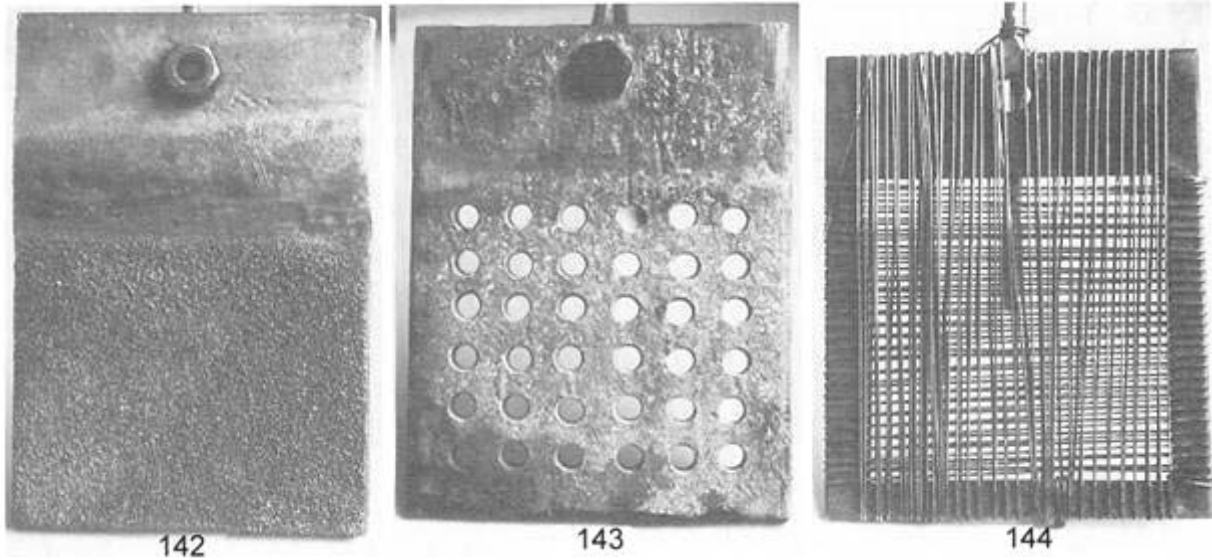
ÇEŞİTLİ ANOT TIPLERİ

Yukarıda anlattığımız kromaj, nikelaj ve çinkolama deneylerinde basit, düz levhaları anot olarak kullandık.

Şekil.142' de kullanmış olduğumuz nikel anot, Şekil.143' te kadmiyum kaplama için kullandığımız delikli anot, Şekil.144' te ise bakır kaplama için kullandığımız 3 mm. kalınlıkta paslanmaz çelikten çerçeve üzerine bakır teller sararak yapılmış anot görülüyor ki, bu şekilde düz plakaya oranla %60 daha fazla yüzey alanı elde edildi.

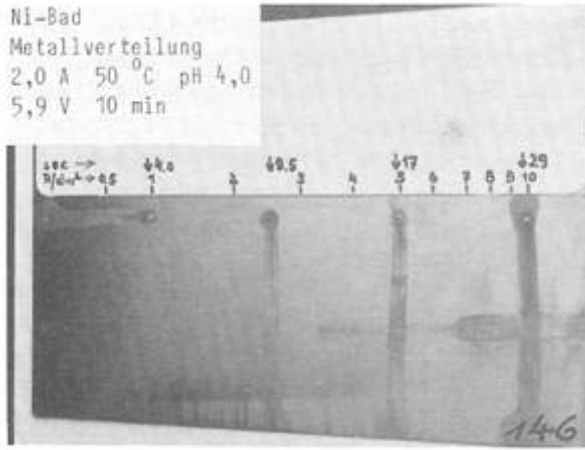
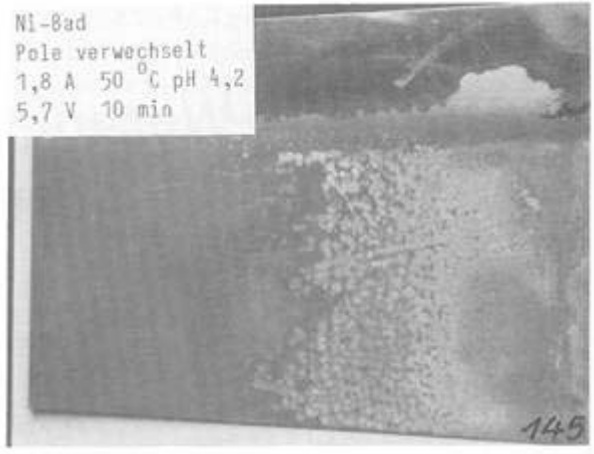
DENEY DÜZENEKLERİNDE BAĞLANTI HATALARI

Kazara, deney sırasında kutuplar ters bağlanabilir. 145 no.lu resim bir parlak nikelaj banyosunda pirinç levha kazara anoda bağlanınca tamamen çinkosuzlaşmış ve zayıf akım yoğunlukları bölgesinde kırmızı bakır görünüşü arz etmektedir. Yüksek akım yoğunlukları bölgesinde metalde çukurlar belirmiş ve levha beyaz görünümlüdür. Şu halde bu metotla akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak bir anodun eriyebilirliği kontrol altına alınabilir.

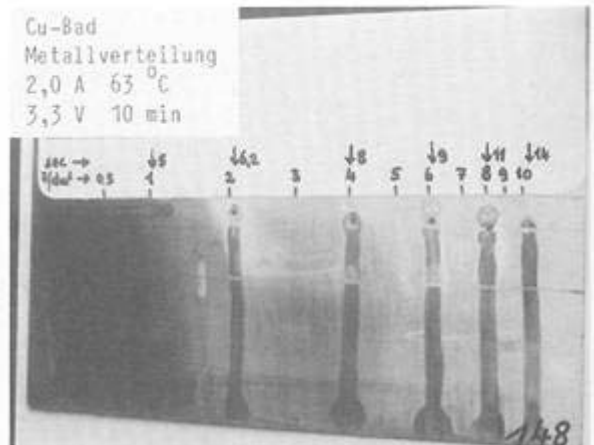
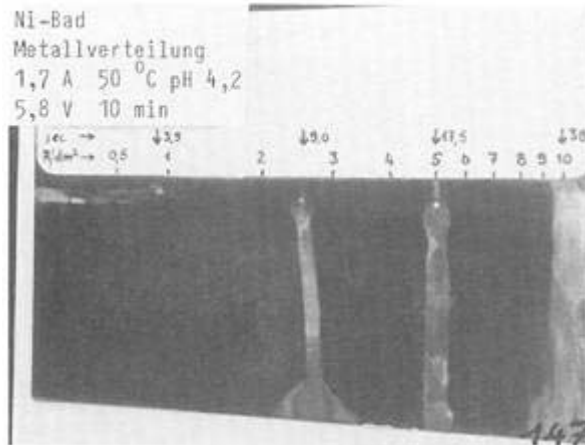


KAPLAMANIN SÖKÜLMESİ

Elektrolitik kaplamamın sökülmesini kontrol etmek için jet adı verilen metot kullanılır. (Norm, DIN 50.591)



16. sayfadaki 3 no.lu diyagramı kullanarak inceleme bölgesinde kullandığımız akım şiddetine göre çeşitli akım yoğunlukları ile ilgili noktaları belirleyerek, uygun bir eritici sıvı kullanarak o noktada kaplamayı delmeye çalışılır. 146 no.lu resimde bir tür deneysel parlak nikelaj banyosu görülüyor (parlatıcı az ve akım 2 Amperin altındadır.

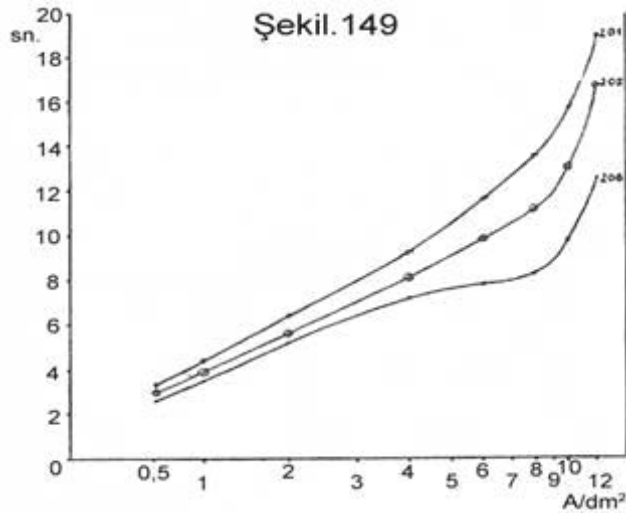


Bu deneyler için DIN 50.951' de tarif edilmiş olan eritici çözeltilerden esinlenerek hazırladığımız çözeltileri kullandık.

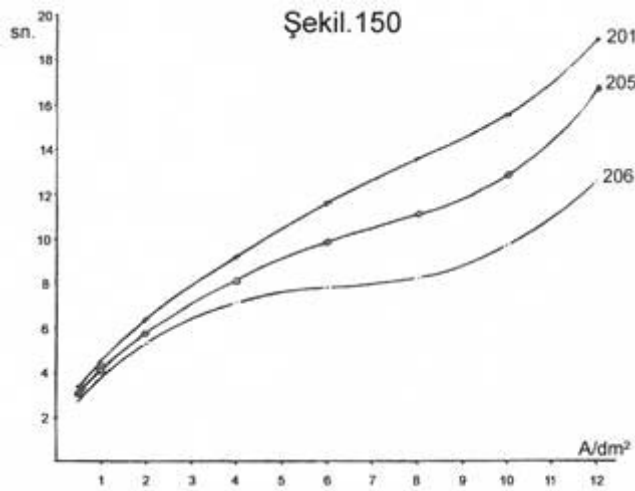
149 no.lu resimdeki grafik üzerinde 201, 205 ve 206 no.lu deneylerin (62-64 sayfa) sonuçları siyanürlü bakırlama üzerindeki kaplamayı delme sonuçları gösteriliyor. 202, 203, 204 no.lu deneylere ait eğriler, 210 ve 205 deneylerinin eğrileri arasında bulunuyor. Açıkça görülüyor ki siyanür yoğunluğu arttıkça randıman azalmaktadır.

Eğer kaplamayı delme süresi yerine kaplanan bölgelerin değişik yerlerinden, randımanı bulmak için kalınlık ölçümleri yapılırsa ayarlı çözeltiler kullanmak şarttır. Kaplamanın ayrılması eğrileri, eğer akım yoğunluklarını logaritmik değil de doğrusal olarak gösterirsek, bütünü değişik bir görünüm kazanır (Şekil.150). Eğer elektrolitik kaplama kutuplar değiştirilmeden gerçekleştirilirse yatık bir doğru elde edilir. Katot kutuplaşması ne kadar kuvvetli ise, kaplamanın sökülmesi eğrisi o kadar bu eğriden uzaklaşır.

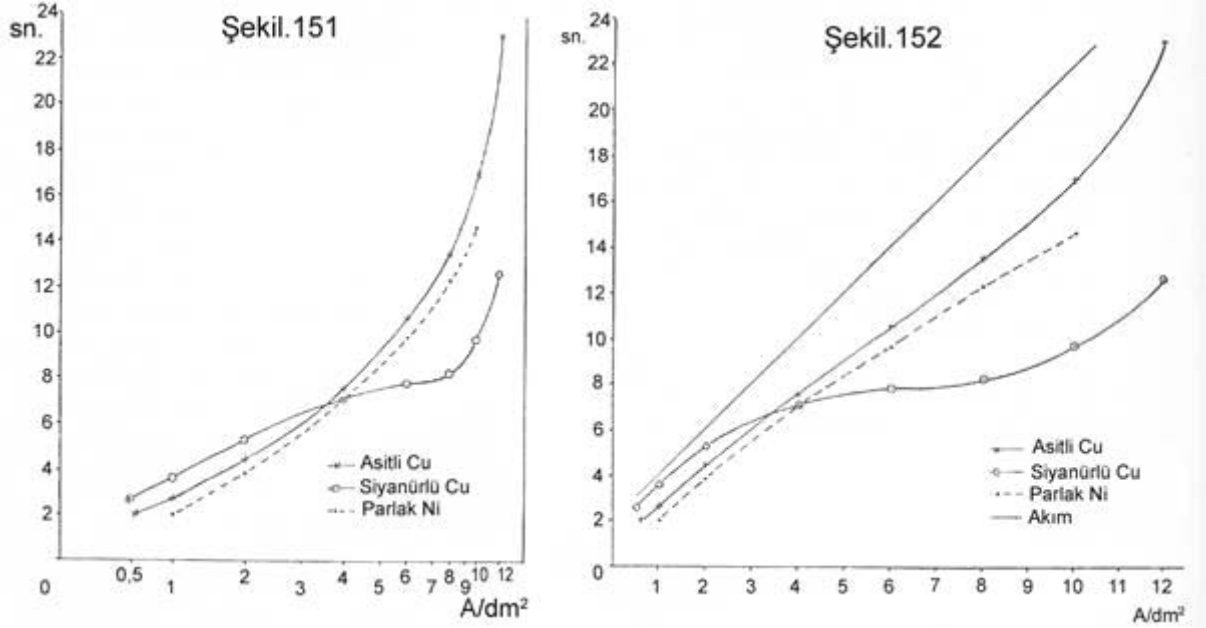
Bu tesbit; katodik polarizasyon, siyanürlü bakırlama banyolarında siyanür miktarı arttıkça büyüyor ve bu özellikle 4 – 9 A/dm² bölgesinde oluyor.



Şekil.149 : Sıcak bakır kaplama banyosu, cihazda deney. Kaplamanın bir levhadan sökülmesi. (Ölçü için eritici bir sıvı tecrübe ile hazırlandı. Siyanür miktarına göre 2 Amper)



Şekil.150 : Sıcak bakır kaplama banyosu, cihazda deney. Kaplamanın delinme zamanları. Eritici sıvı (DIN 50.9512 i takip ederek), A/dm² min. siyanür miktarına olan oranı, akım 2 Amper.



Şekil.151 ve 152 aynı şartları temsil ediyor. Kaplamaların levha üzerine dağılımı:

Bir asitli bakır banyosu ve bir parlak nikel banyosu ile başladık. Bu banyolardan hiçbirinde makul polarizasyon görülmedi.

Zayıf akım yoğunlukları bölgesinde siyanürlü bakır banyoları asitli banyolara nazaran daha kalın kaplama sağlıyor. Yüksek akım yoğunlukları bölgesinde ise durum tersinedir.

Eritici çözelti : Asitli bakır banyosunda elde edilen kaplama ile, siyanürlü bakır banyosunda elde edilen kaplamayı aynı hızla ve aynı sürede delmektedir. Nikelaj banyosunda elde edilen kaplama ile iki çeşit bakır banyosunda elde edilen kaplamalar arasında ne kalınlık, ne de delinme süresi açısından karşılaştırma yapılamaz. Bunun sebepleri:

- Gösterilen zamanlar daha net olması için ikiye bölünmüştür.
- Eş kalınlıkta bakır ve nikel arasında, aynı eritici eriyikle nikeli delmek bakırdan çok daha fazla zaman alır. O halde 151 ve 152' deki eğrilerden anlam çıkarmaya çalışırken aceleci davranmamak gerekir.

Bununla beraber bizim düşüncemize göre; söz konusu eğrilerin çizimi yaklaşık olarak doğrudur.

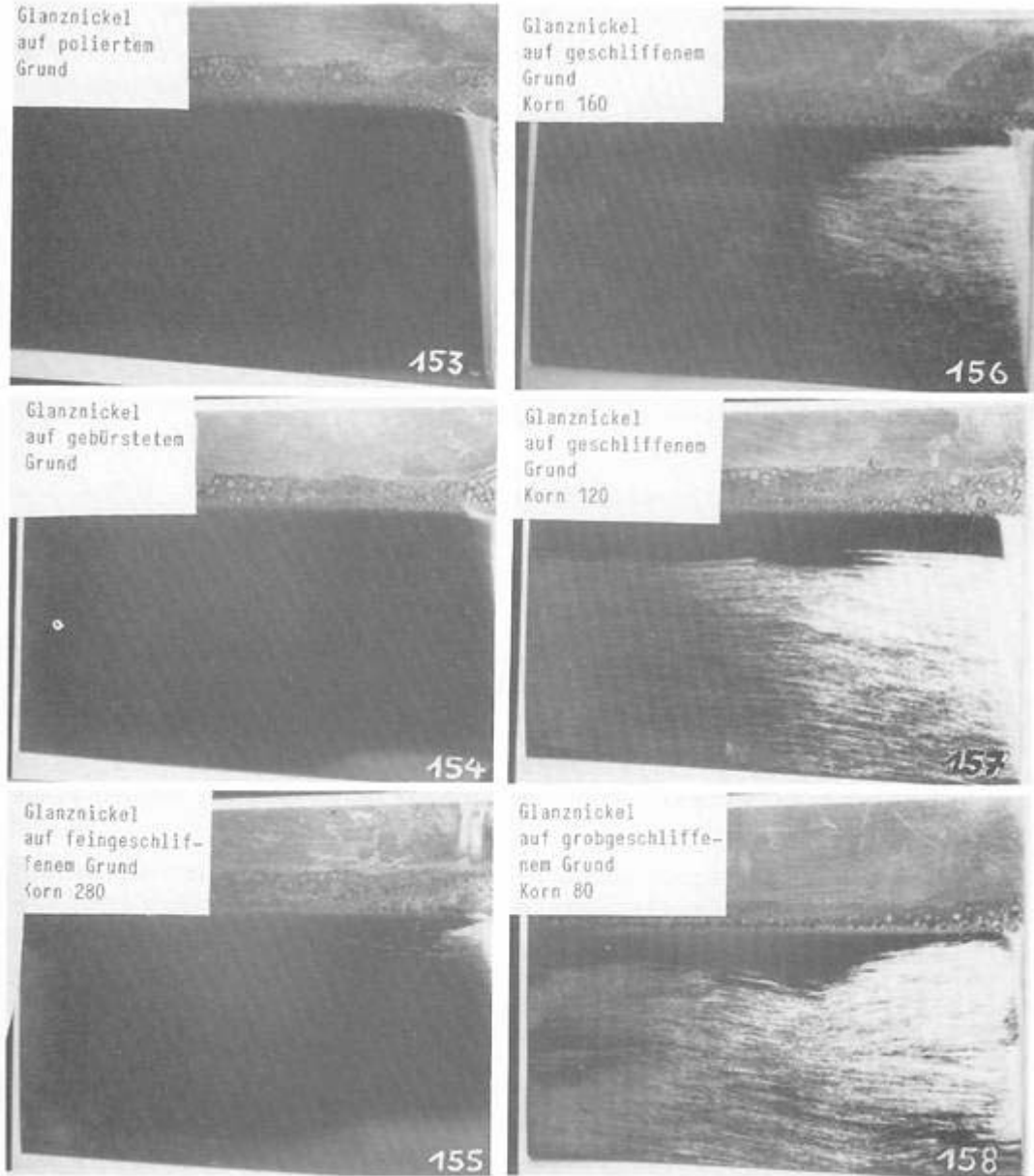
BİR METALİN YÜZEY KALİTESİNE GÖRE ELEKTROLİTİK KAPLAMA DENEMELERİ

Yukarıda anlattığımız gibi, Hull cihazı ile herhangi bir metalin, özellikle yüzey pürüzlüğüne göre, herhangi başka bir metal ile kaplanması deneyle bulunabilir.

Pirinçten levhalar önceden cilalanmış, fırçalanmış, çeşitli sertliklerde zımpara diskleri ile ovulmuş ve parlak nikel ile kaplanmış olarak 155-158 no.lu resimlerde görülüyor. Bu resimler yeterince açık olup ayrıca açıklama yapmaya gerek yoktur.

SONUÇ

Bu eserde size sunduğumuz deneyler Hull cihazı ile belli başlı elektroliz banyolarında yapılanlardır. Sunulan resimler, cihazla elde edilen sonuçların karşılaştırması imkanını verir. Ümit ediyoruz ki bu gözlemler araştırmacıların önünde ilerlemek için yeni yollar bulmalarına yardımcı olur. Hull cihazının elektroliz banyolarını hem laboratuvarında hem de endüstride kontrol edebileceğini açıkça gösterdik.



HULL CİHAZININ YARDIMI İLE NİKEL TUZLARININ KONTROLÜ

Müh.W. NOHSE ve Müh.G. WAGENBLAST

Nikel tuzlarının bileşimi ve saflığı kaliteli kaplama elde edilmesinin en önemli şartlarından biridir. DIN 50.970 bu tuzlar için saflık derecelerini ve genellikle rastlanan kirlilik konusunda lüzumlu toleransları sıralamaktadır.

Not : DIN 50.970' te açıklanan metot, eser halindeki kirleticileri, nikel tuzları içinde keşfetme, belirleme imkanını ya vermiyor ya da çok az veriyor. Bu eserde açıklanan metot ile cihaz sayesinde, nikel tuzları içinde eser halinde kirleticileri emin bir şekilde keşfedip, kirleticilerin miktarını verebilir.

Burada Hull cihazı ile nikel tuzları üzerinde yaptığımız bir seri denemeyi ve alınan sonuçları karşılaştıracamız.

İŞLEM ŞEKLİ VE SONUÇLAR

Cihaz ile şu tuzlar üzerinde sistemli deneyler yaptık:

- a) Nikel klorür (analiz için saf) ve nikel klorür (teknik)
- b) Nikel sülfat (analiz için saf) ve nikel sülfat (teknik)

Bu farklı tuzlar çeşitli yönlerden incelendi:

- a) Erimeyenler
- b) Analiz
- c) Hull cihazındaki sonuç

İşlem Şekli:

- 1) İncelenecek tuzdan alınan 100 gr., iyonları giderilmiş suda eritilir ve 1000 cc. hacmine getirilerek balon jojeye konup dinlendirilir. Erimeyen kısımların dibe çökmesi (süspansiyon haline gelmesi) beklenir.
- 2) Ni^{++} veya Cl^{-} tayini için, eriyikten bir kısım alınıp katlı filtreden geçirilir. Bir pipet ile süzölmüş eriyikten 10 cc. başka bir balon jojeye konarak 100 cc. olana kadar sulandırılır.

Her deney için bu sonuncu hazırlanan sıvıdan 10 cc. alınır. Analiz normal usullere göre yapılır. Belirli miktarlarda Fe, Cu, Pb, Zn ile bulaştırdık. Sonuçlar ekli tablolarda belirtilmiştir.

2.1 Nikelklorür Analizi

Tablo.1 : Nikelklorür, (analiz için saf)

Metal iyonları (%)	Tuz Oluşumu (%)	max. kirlilik (%)
Ni ⁺⁺ 25,0	30,0 Cl ⁻	
Fe ⁺⁺ 0,0017	0,0063 FeCl ₂ · 4 H ₂ O	0,005
Cu ⁺⁺ 0,0007	0,0015 CuCl ₂	0,005
Pb ⁺⁺ 0,0002	0,0003 PbCl ₂	0,001
Zn ⁺⁺ 0,0006	0,0015 ZnCl ₂ · 1½ H ₂ O	0,005

Tablo.2 : Nikelklorür, (teknik)

Metal iyonları (%)	Tuz Oluşumu (%)	Saflik derecesi (%) Nikelklorür	
		Hc 50970	Nc 50970
Ni ⁺⁺ 24,5	29,1 Cl ⁻		
Fe ⁺⁺ 0,0031	0,0110 FeCl ₂ · 4 H ₂ O	0,010	0,05
Cu ⁺⁺ 0,0008	0,0017 CuCl ₂	0,002	0,01
Pb ⁺⁺ 0,0005	0,0007 PbCl ₂	0,002	0,01
Zn ⁺⁺ 0,0120	0,0300 ZnCl ₂ · 1½ H ₂ O	0,010	0,01

2.2 Nikelsülfat Analizi

Tablo.3 : Nikelsülfat, (analiz için saf)

Metal iyonları (%)	Tuz Oluşumu (%)	max. kirlilik (%)
Ni ⁺⁺ 20,85		
Fe ⁺⁺ 0,0008	0,0049 FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,001
Cu ⁺⁺ 0,0010	0,0039 CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,005
Pb ⁺⁺ 0,0001	0,0002 PbSO ₄	0,001
Zn ⁺⁺ 0,0110	0,0440 ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	0,050

Tablo.4 : Nikelsülfat, (teknik)

Metal iyonları (%)	Tuz Oluşumu (%)	Saflik derecesi (%) Nikelklorür	
		Hc 50970	Nc 50970
Ni ⁺⁺ 22,1			
Fe ⁺⁺ 0,0014	0,0069 FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,005	0,03
Cu ⁺⁺ 0,0035	0,0136 CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,002	0,01
Pb ⁺⁺ 0,0005	0,0007 PbSO ₄	0,002	0,02
Zn ⁺⁺ 0,0080	0,0352 ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	0,010	0,01

3) Cihazda deney için balon jojeye 250 cc. eriyik konur ve önceden parlatılıp yağı giderilmiş bir pirinç plaka aşağıdaki şartlarla muamele edilir.

- Akım şiddeti : 0,25 A/dm²
- Sıcaklık : 50 °C
- Süre : 10 dakika
- Gerilim : 0,25 A elde edecek kadar
- pH : Banyonun bileşimine göre

Anot : Daha önce nikelsizleştirme banyosunda aktifleştirilmiş, yüksek akım geçirgenliğine sahip nikel bir plaka.

Kullandığımız cihazda, yüksek akım yoğunlukları bölgesi plakanın SOLUNDA yer alıyor.

NİKEL KLORÜRLERİN KONTROLÜ

Önce nikel klorürlerini cihazda inceledik. (Şekil.1 ... 5)

Başlangıç eriyiği nikel klorür (saf, analiz için) pH 3,9

Halbuki, nikel klorür (teknik) ile pH 5,8 ve hafif kaplama elde ediliyor. Sulandırılmış hidroklorik asit ile pH 3,9' a getirdik, pH kağıdı ile kontrol edildi. Sonra da her iki banyoyu da aynı akım şiddeti ile cihazdan geçirdik.

Sonuçlar : 1 ve 2 no.lu resimlerde görüldüğü üzere büyük farklar var.

- Nikel klorür (teknik) ile elde edilen levhanın ikinci yarısında kaplama yok.
- Kaplamanın üstünde [Ni(OH)₂] tuzlarının kristalleştirmesi yüksek akım yoğunluğundadır.

1 no.lu resimde ise yüzey tamamen kaplanmıştır ve 0,5 A/dm² bölgesinde metalik kirlilikler yığılmıştır. Nikel kaplamanın görünüşü “mat”tan “hafif parlak koyu”ya doğru gitmektedir.

Şekillerdeki kısaltmaların anlamları :

p.a.: *Analiz için, saf* galv. Prdkt.: *Teknik.*



Banyodan 250 cc.lık yeni bir örnek olarak pH ayarını 5,8 e getirdik ve bir levhayı işleme koyduk.

3 no.lu resim, analiz için saf nikel klorürden elde edilen levhanın görünüşüdür.

4 no.lu resim, teknik nikel klorürden elde edilen levhanın görünüşüdür. Zayıf akım yoğunlukları bölgesi parlak, yüksek akım yoğunlukları bölgesinde ise metalik kirleticiler levhanın ortasına birikmişler.

1 no.lu resimle 3 no.lu resim karşılaştırılınca bilhassa 3' te zayıf akım yoğunlukları bölgesinde parlaklık yükseliyor. 1 no.ya nazaran 3 no.da zayıf akım yoğunluğu bölgesinde kaplamanın daha kalın olduğu gözlenmiştir. O halde en iyi kaplamalar için mümkün olan en saf nikel tuzları kullanılmalıdır. 1 ve 2 no.lu tabloları karşılaştırınız.

Bir başka deneyde ise, analiz için saf nikel klorür banyosuna makul miktarlarda, DIN 50.970 normuna göre, klorür şeklinde kirleticiler (Fe, Cu, Pb, Zn) ilave ettik. pH 5,8' e ayarladık. Tablo.5' e bakınız. (Bu deneylerin yapıldığı zamanlarda DIN 50.970 henüz kesinleşmemiştir.)

Tablo.5 : DIN 50.970 normu projesine göre metalik kirletici ilavesi.

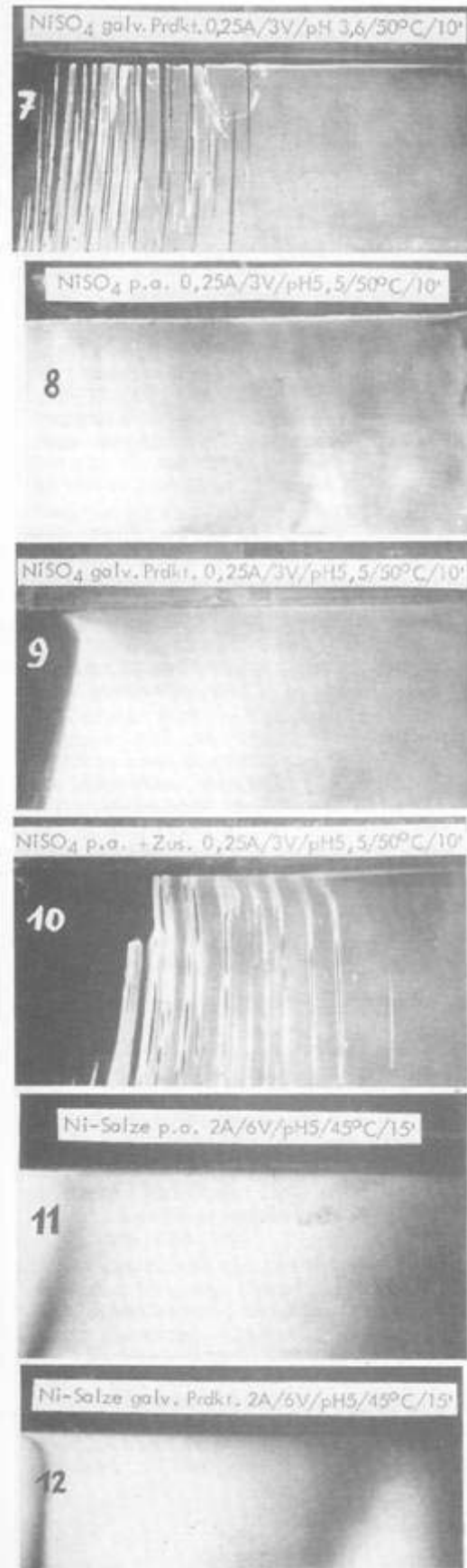
max. Metalik kirlenme Me ⁺⁺ (%)	Tuz Oluşumu (gr)	100 gr.a eklenen tuz
Fe ⁺⁺ 0,05	0,1780—00,063	0,1717 g FeCl ₂ · 4 H ₂ O
Cu ⁺⁺ 0,01	0,0210—0,0015	0,0195 g CuCl ₂
Pb ⁺⁺ 0,02	0,0270—0,0003	0,0267 g PbCl ₂
Zn ⁺⁺ 0,05	0,1250—0,0015	0,1235 g ZnCl ₂ · 1½ H ₂ O

Demir kısmen hidroksit şeklinde çöktü. 5 no.lu resime bakınız. Büyük bir kısmı yarı parlaktır. Yüksek akım yoğunlukları bölgesinde koyu bir şerit beliriyor. Alçak akım yoğunluklarında nikel birikimi pek ince.

NİKEL SÜLFATLARIN KONTROLÜ

Aynen nikel klorürler için yapılan işlemler, nikel sülfatlar için de yapıldı. Analiz için saf sülfat banyosunun pH' ı 3,6' dır. Teknik sülfat banyosunun pH' ı ise 5,5 bulundu. Bu sonuncunun pH derecesini, sulandırılmış H₂SO₄ ilavesi ile 3,6' ya ayarladık. Sonra 2 adet levha muamele edildi. 6 ve 7 no.lu resimler bu banyolardan alınan sonuçları gösteriyor. Analiz için saf sülfat banyosu (Resim.6) parlak bir kaplama veriyor. Özellikle yüksek akım yoğunlukları bölgesinde siyah çizgiler görünüyor. Bu çizgiler 7 no.lu resimde daha net olarak görülüyor. Ayrıca kaplama yüzeyinde ufak esmer çukurcuklar serpilmiş durumda.

Bundan sonra yapılan deneyler için pH değeri, %10 sulandırılmış sud kostik ilavesi ile 5,5 değerine ayarlandı.



Analiz için saf kalitede nikel sülfat ile hazırlanmış banyo ile elde edilen levhanın verdiği görüntü Resim.8’ de verilmiştir. Hemen hemen bütün yüzey parlak, sadece birkaç matlaşmış bölgeden başka kirlilik belirtisi görülmedi. Karşıt olarak Resim.9’ da aynı şartlar altında kirleticiler birikmiştir. Şu halde saf nikel sülfat banyosu ile en iyi kaplama, yüksek pH ile mümkündür. (Tablo.3 ile Tablo.4’ ü karşılaştırınız.)

Resim.10 analiz için saf bir nikel sülfat eriyiği ile Fe, Cu, Pb, Zn kirleticilerinin bileşimi Tablo.6’ da görülür (norm HS DIN 50.970). Cihazda bu deneyi yapınca (pH 5,5), Fe hidroksit çökeltisi oluştu. Madeni kirleticiler yüksek akım yoğunluklarında geniş siyah bir şerit halinde ve daha dar şeritler ile takip edilmiştir.

9 ve 10 no.lu resimleri özetlersek; kaplama kalitesi doğrudan doğruya kullanılan metal tuzlarının saflık derecesi ile birebir ilgilidir.

Bitirmek için, 2 çeşit nikel tuzunu norm DIN 50.970’ te gösterilen metot ile teste tabi tuttuk.

Banyonun bileşimi :

240 gr/lit	NiSO ₄
45 gr/lit	NiCl ₂
30 gr/lit	H ₃ BO ₃

İki deneyin yapılaş şartları :

Akım	: 2 A
Isı	: 45 °C
Süre	: 15 dakika
pH	: 5
Gerilim	: Yukarıdaki akımı verecek kadar.

Resim.11 ve 12' de iki deney arasında çok az fark görülebiliyor. Her ikisinde de alçak akım yoğunluklarında parlak kaplamalar elde edildi.

Tablo.6 : DIN 50.970 normuna göre metalik kirletici ilavesi

max. metalik kirlenme Me ⁺⁺ (%)	Tuz Oluşumu (gr)	100 gr.a eklenen tuz
Fe ⁺⁺ 0,005	0,0250—0,0049	0,0196 g FeSO ₄ · 7 H ₂ O
Cu ⁺⁺ 0,002	0,0078—0,0039	0,0039 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O
Pb ⁺⁺ 0,002	0,0029	0,0029 g PbSO ₄
Zn ⁺⁺ 0,010	0,0440—0,0440	0 g ZnSO ₄ · 7 H ₂ O

DIN 50.970' e göre hazırlanmış bir nikel tuzları banyosu içinden alınmış bir levhada (Resim.12) yüksek akım yoğunlukları bölgesinde gözeneklerin kaplamayı lekelediği görülüyor.

SONUÇ

Nikel tuzlarında bulunan metalik kirleticilerin etkisi 0,5 A/dm² akım yoğunluğu bölgesinde belirmektedir.

Cihaz elde bulunan bir tuzun kalitesini ve kaplanma etkisini değerlendirmek imkanını veriyor. pH değeri elde edilen kaplamaların çok etkili bir ayarlayıcısıdır.

METAL KAPLAMANIN SÖKÜLEBİLİRLİK ÖLÇÜSÜ

Dr. Joseph HEYES

Biliniyor ki elektrolitik kaplama, kaplanmış olan parçadan düzgün bir şekilde ayrılmaz. Değişiklikler bazen çok önemlidir.

Kaplama kalınlığı şu bilgilere bağlıdır :

- Katoda nazaran anodun durumu.
- Kullanılan banyo tipi (ısı, bileşim, pH)
- Ve diğer bir seri ölçüler

Kaplama kalınlığı korozyona (kimyasal aşınma) ve sürtünme ile aşınmaya karşı işlem gören cismin nihai duruşunu belirler. Aynı zamanda parlaklık, cila gibi yüzey görünüşünü de tayin eder. Bu sebeple parçaların üstündeki kaplama kalınlığını ölçebilmek için birçok yöntem geliştirilmiş, ama bunlar yeterli dakiklikte olmadıkları için biz de kaplamanın ayrılabilme ölçülerini araştırmaya başladık.

Nüfuz kuvveti, bir banyonun kaplama için verilmiş bir cismin en çukur yerlerine bile metal biriktirebilme kabiliyetine denir. *Raub* ve *Muller*, bir banyonun nüfuz kuvvetini şöyle tarif ediyorlar. Akımın yoğun olduğu bir nokta ile akımın zayıf olduğu bir nokta arasındaki kaplama birikimi farkı.

Aynı kişiler örtme kuvveti diye metalik bir kaplamanın normalleştirilmiş bir katot üzerine muayyen bir akım yoğunluğu ile örtülmesine verilen isimdir.

Biz sadece nüfuz kuvvetinden yani bir kaplamanın farklı noktaları arasında ki kalınlıkların birbirine oranından bahsedeceğiz. Bunu çeşitli usullerle değerlendirebiliriz. Bu usullerin en çok tanınanı *Haring ve Blum Metodu*' dur. Bu usulde anodun karşısına katotlardan biri diğerinden 5 kez daha yakın bir mesafede olacak şekilde iki katot konuyor. nüfuz kuvvetini aşağıdaki formül ile gösteriyoruz.

$$S = \frac{K - (M_n / M_f)}{K} \cdot \%100$$

K : İki katodun anoda olan mesafeleri oranı

M_n : Yakın katoda biriken metal miktarı

M_f : Uzak katoda biriken metal miktarı

Eğer iki katoda da aynı miktar metal kaplanmış olursa ;

$$S = \frac{5 - (1)}{5} \cdot \%100 = \%80$$

Böyle bir elektrolit eşsiz bir sokulma kuvvetine sahiptir.

Yakın katot üzerindeki kaplama uzak olanından daha fazla olduğu zaman S değeri için negatif rakamlar bulunur. Kromaj banyolarının çoğu bu tipte olur.

Raub ve *Muller* tarafından ileri sürülen ölçü sistemi, bir taraftan nüfuz kuvveti, akım yoğunluğu, katot potansiyeli, diğer taraftan banyolar üzerine konan ölçüler bu banyolarda (akım yoğunluğu – katot potansiyeli eğrisi) ilk eğri tesbitinden sonra akım yoğunluğunu azaltmak için bir cam tüp konması şeklindedir.

Aşağıdaki hallerde yoğunluk – potansiyel eğrisi değişik değerler gösterir :

Elektrotlar çıplak veya örtülü

Sonuçlar, çeşitli banyolar için tesbit edilmiş yoğunluk – potansiyel eğrileri ile nüfuz kuvveti arasında sıkı bir bağ olduğunu gösteriyor. Fakat bu usül pratikte kullanılmadı.

Hull cihazının laboratuvarlarda ve endüstride günden güne artan kullanımını bizi nüfuz kuvvetini belirtecek bir yöntem aramaya sevketti.

Bu eserin birinci bölümünde, Hull cihazının esas avantajlarından birinin çok az elektrolit kullanması ve hemen kaplamanın oluşumunu gösteren bir resim vermesi, aynı zamanda akım yoğunluklarını da göstermesidir.

Cihazın yanlış çalışması halinde ise, levhanın incelenmesi ile görülen kusurların neden kaynaklandığı, kirleticiden mi yoksa banyo elemanlarında bir fazlalıktan mı kaynaklandığı kolayca bulunur.

Rousselot ve *Watson* Hull cihazını araştırmalarında kullandılar. Konu banyoların nüfuz gücü idi.

Mesela *Rousselot* akım yoğunluğunun, ısının, sülfürik asit miktarının ve diğerlerinin etkilerini elektrikli kromaj banyosunun başlangıcında inceledi, bunun için elemanlara ayrılmış elektrotlar kullandı. Bir eleman elektroda potansiyelini değiştirerek bütün elemanlar birarada iken verdiği kadar cereyan verdi. Böylece bu elektrodun devresine ne kadar direnç koymak gerektiğini buldu. Bu direncin değeri, toplam elektrotların zıt emk' ya (elektro motor kuvveti) oranından (Akım şiddeti / elektrotların alanı) bulunur.

Watson, Hull cihazındaki levhaları çeşitli elektrolitik banyolarda denedi. Sonra bu levhaları parçalara keserek metalografik mikroskopla çeşitli bölgesel (lokal) kaplama kalınlıklarını ölçtü.

Ancak onun usulü eziyetli mikrografik polisajlarını icap ettiriyor. Bizler şahsem akımın dağılmasını analiz etmeye çalıştık. Elemanlara bölünmüş elektrotlar kullanmamıza rağmen işe yarar neticeler elde edemedik.

Ta 1930' da *Mantzell* benzer değerlere girişmişti. Fakat fazla elemanlı elektrot devresine ampermetre ilavesi elde edilen sonuçlarda beklenmedik dalgalanmalara neden olmuştu.

Çeşitli devrelerde direncin değişmesine sebep olan ampermetre, hatalı sonuçlar alınmasına sebep olmuştur ki bu sonuçları hesapla düzeltmek te mümkün olmamıştır.

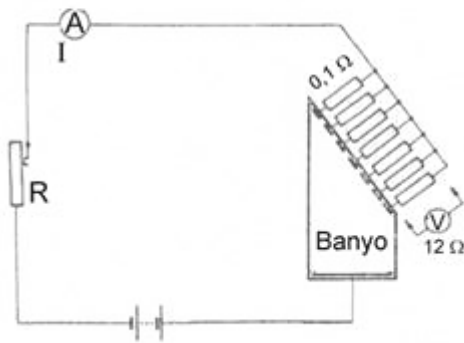
Akımın Hull cihazında ilk dağılımı Hull kabının geometrik şekline belirtilir. Cihazın her noktasında elektrik alanını belirten budur.

Bölgesel akım yoğunluğuna gelince bu da elektrik alanının etkisiyle hasıl olan ikinci akım ki polarizasyonun fonksiyonudur.

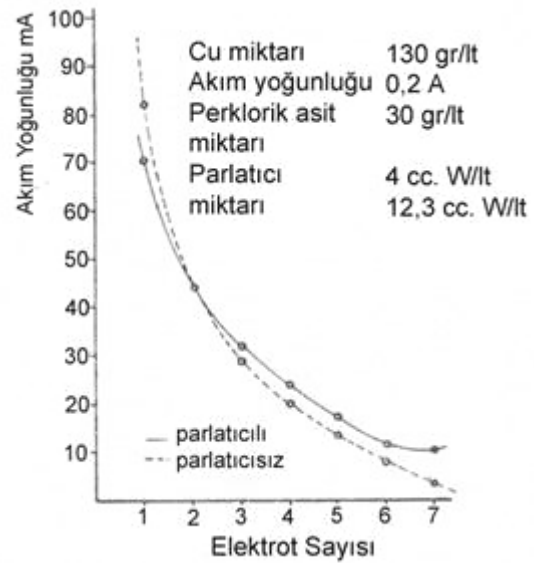
Polarizasyonun sebebi :

- Çözeltinin metalik iyonunun metalin kristal dokusuna geçişi esnasında hasıl olan *yavaşlama*
- Metal – çözelti birleşim düzleminin metal iyonlarınca *fakirleşmesidir*.

Polarizasyon miktarı metal yüzeyine konacak bir direnç ile eşdeğerdir.



Şekil.1 : Hull cell elektrik bağlantı şeması ve elektrotlar.



Şekil.2 : Asitli bakır banyosunda akımın elektrot sayısına göre dağılma özelliği.

Akım ölçmek için 1 no.lu şemadaki tertibi kullandık. Bu tertiple *Rousselot* ve *Watson*' un belirttikleri zorluklar yoktur.

Katot 7 elemana ayrılmıştır. Herbirinin arkasında $0,1 \Omega$ direnç vardır. Bu direnç elektrolitin direncine nisbetle çok zayıftır. Bu $0,1 \Omega$ ohmluk dirençle paralel bir voltmetre bağlanırsa (voltmetrenin dış direncinin çok daha yüksek olması şartı ile) akımda hissedilir bir değişiklik olmaz.

Her elemanın arkasındaki dirençte akımın düşüşünü ölçerek her elemana gerekli kısmi akım bulunabilir. Toplam değer A galvanometresi ile ölçülür.

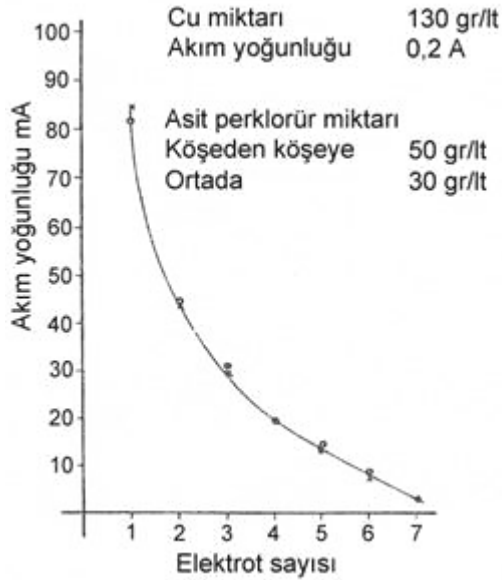
Şekil.2' de perklorik asit esaslı bir bakır kaplama banyosunda akımın elektrot elemanları sayısına göre dağılım özelliği görülüyor.

Noktalı çizgi : (0,2 A akım yoğunluğu) Parlaticı konmamış.
Düz çizgi : (0,2 A akım yoğunluğu) Parlaticı ile.

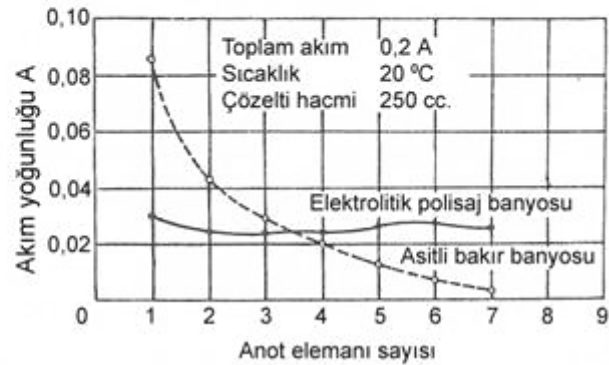
Banyoda bakır yoğunluğu : 130 gr/lt
Banyoda perklorik asit yoğunluğu : 30 gr/lt

Görülüyor ki parlaticıların ilavesi olumlu etkiler yapıyor. Belki de polarizasyonun artması sonucudur.

İşaret edilen değerler iki ölçünün ortalamasıdır. Her elemana düşen gerilim miktarı toplamı, toplam gerilime eşittir. Toplam gerilimi sabit tutarak asit miktarını arttırmak durumu hiç etkilemiyor. (Şekil.3)



Şekil.3 : Asit perklorür miktarının akım yoğunluğuna etkisi.



Şekil.4 : Asit perklorürlü banyoda anot elemanı sayısına göre akım dağılımı.

Bu usulü anot olaylarına uygulamak imkanı Şekil.4 ile doğrulanmıştır. Bu durumda uygulanan gerilim, katot olaylarına uygulanandan çok daha yüksek olduğu için, elektrodun yüzeyine nakledilen enerji miktarı eşit, hatta yüksektir. Bunun için elektrotların alanını küçülttük. Böylece banyonun ihtiyaçtan fazla ısınmasını önledik.

Anodun farklı parçalarına dağılan elektrik akımı bu değişiklikten hiç etkilenmedi. Akımın dağılışını gösteren eğri çizgi bu durumda daha düz bir gidiş gösterir. Elektrodun farklı elemanları üzerinde ölçülen kısmi gerilim, anot-katot arası uzaklığa az bağlıdır. Anot üzerinde yüksek bir direnç gösteren bir film oluşur. Bu filmin direnci eş kalınlıktaki elektrolitin direncinden aşikar olarak büyüktür. Bu filmin varlığı, anot cilalanması esnasında cilalamayı ve düzeltmeyi mümkün kılar.

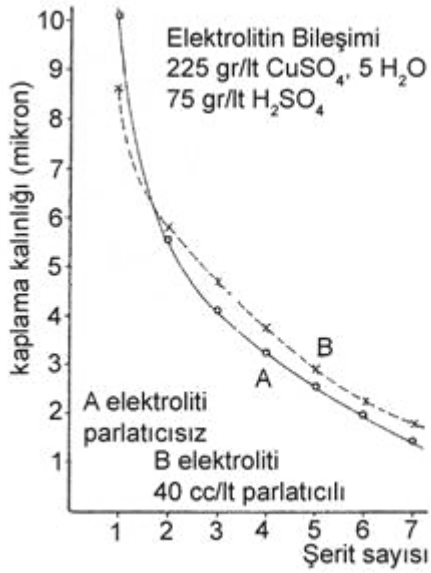
Anot ve katotların üzerinde elektriğin dağılışı ilginç olan tek şey değildir. Birikmiş ya da erimiş metal kalınlıkları daha az meraklı bir konu değildir. Bir banyodan başlayarak birikmiş metal kalınlığı, yalnız yerel akım yoğunluğuna değil, bahsin başında açıkladığımız gibi işlemin randımanına ki bu da diğer yerel elektrotların kaplanması şartları ile ilgilidir.

Bunun için yeni bir seri deney yapmaya giriştik : Metalin dağılması deneyleri ve aynı zamanda akımın dağılması deneyleri.

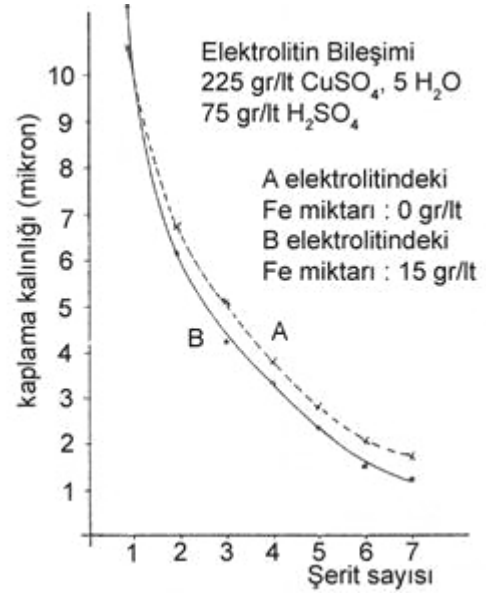
Hull cihazında elektrolitik kaplama yapıldı. Paslanmaz çelikten bir levha kaplanıp üzerine uygun bir vernik sürüldü. Kuruduktan sonra bu vernik tabakası koparıldı, vernik elektrolitik kaplamayı paslanmaz çelikten katot levhasından ayırarak katodu temiz bıraktı. Bu verniğe yapışık metal birikimi aynı genişlikte 7 şeride ayrıldıktan sonra verniği eritecek bir eriticiye daldırılır. Vernik eriyince istenen şerit metaller ele geçer. Bunlar tartılır ve ölçülerine oranla kaplamanın ortalama kalınlığı bulunur. Bu yöntem çok net sonuçlar verir.

Belli bir banyoda bazı ilavelerin veya parlaticıların etkisini etüt icabederse, en iyi yöntem aynı elektroliti ihtiva eden birkaç tane birbirinin eşi Hull cihazını seri bağlayıp, levhaların da aynı ebatta ve aynı elektrolit seviyesinde olmasına dikkat ederek, ilave edilecek maddeler her bir cihaza birer tane olarak konur. Devreye bir ölçme aleti koyularak ortalama akım kontrol altında tutulur.

Elde edilen sonuçlar Şekil.5 ve Şekil.6' da görülebilir.



Şekil.5 : Asitli bakır banyosunda parlaticının kaplamaya etkisi.



Şekil.6 : Asitli bakır banyosunda Fe kirlenmesinin kaplamaya etkisi.

Şekil.5 bir asitli bakır banyosunda, bir parlaticı ilavesinin kaplama kalınlığına iyileştirici etkisi gösteriyor. Anodun en uzak noktalarında kaplama artış yüzdesi %15 tahmin edilmiştir.

Şekil.6 bir asitli bakır banyosunda demir ilavesi (15 gr/lt) kaplamayı uzak noktalarda 1/3 azaltmıştır. O halde asitli bakır banyosunda demir birikmesi zararlıdır.

Şu halde bu yöntemin etkinliğini açıkça ve basit bir şekilde kirliliklerin kaplamaya etkisini tahmin mümkün oluyor. Nikelajda kullanılan parlaticılar hafif olumlu bir etki yapıyor. (Şekil.7)

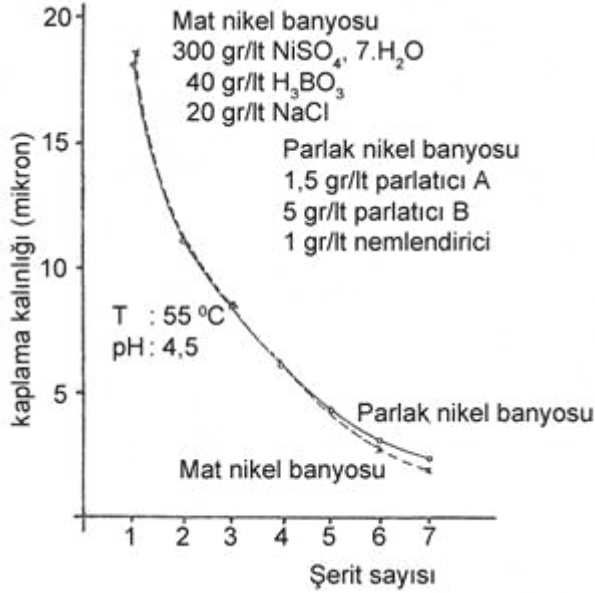
Bilakis pH değişirse parlaticıların etkisi kuvvetlenir. (Şekil.8)

Klor iyonları kötü bir etki yapar. NaCl miktarı 32 gr/lt' den 44 gr/lt' ye yükselince, katot levhasının uzak noktasında kalınlık azalmıştır. (Şekil.9)

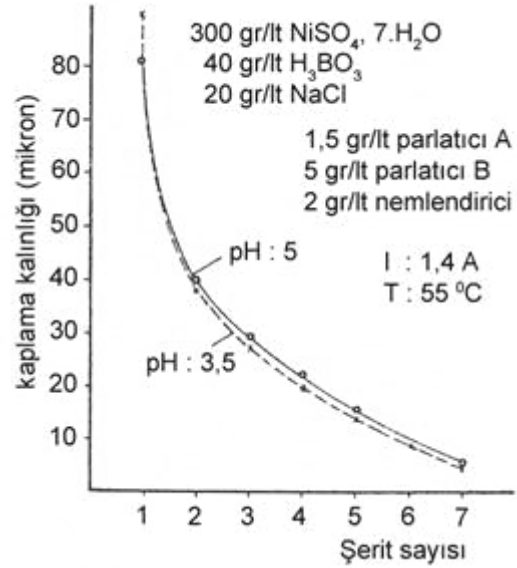
Kaplamanın cinsi ve kalitesi vernikle koparılmaya uygun değilse, kullanılan elektriğin miktarını değerlendirmek, elektrot elemanlarında kaplanan metalin kalınlığını bulmaya yarar.

Şekil.1’ de görülen elektrot elemanları deneyden önce ve sonra tartılır. Elektroliz esnasında her elemana gelen akım yoğunluğu ölçülür.

Şekil.10’ da bu yöntemle elde edilen sonuçlar görülüyor. Kromaj banyosu 5 – 7 no elektrotlar kaplanmamış.



Şekil.7 : Mat nikel banyosunda parlaticının kaplamaya etkisi.



Şekil.8 : Parlak nikel banyosunda pH' kaplamaya etkisi.

Çok iyi biliniyor ki kromaj banyolarının nüfuz kuvveti azdır. Akım dağılmasının ölçümünden, kaplanmayan 5-7 elemanların akım yoğunluğunun diğerlerinden yüksek olduğu ve bu durumun ancak hidrojen çıkmasına yaradığı anlaşılmıştır.

