

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**NİKEL İÇERMEYEN PARLAK SİYAH KAPLAMALARDA KALAY VE KOBALT İÇEREN  
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ**

**MERVE KANDEMİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NİKEL İÇERMEYEN PARLAK SİYAH KAPLAMALARDA KALAY  
VE KOBALT İÇEREN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ**

**MERVE KANDEMİR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SAMSUN  
2020**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Merve KANDEMİR tarafından hazırlanan “Nikel İçermeyen Parlak Siyah Kaplamalarda Kalay ve Kobalt İçeren Koordinasyon Bileşiklerinin Etkisi” adlı tez çalışması 21/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Prof. Dr. Ömer ANDAÇ  
Kimya Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Prof. Dr. Ender BİÇER  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Üye** Prof. Dr. Ömer ANDAÇ  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Üye** Doç. Dr. Saim TOPÇU  
Giresun Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. /2020**

**Prof. Dr. Ali BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

 Mart 2020

Merve KANDEMİR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### NİKEL İÇERMEYEN PARLAK SİYAH KAPLAMALARDA KALAY VE KOBALT İÇEREN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ

Merve Kandemir

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimler Fakültesi  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer Andaç

Kaplama, metal yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebilir ve çeşitli görünümlemlerle sonuçlanabilir. İstenen özellikleri elde etmek için farklı metaller ve bunların alaşımları kaplanmaktadır. Siyah kaplamalar güneş panelleri, mücevherler ve dekoratif objelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Rutenyum kaplama parlak siyah rengi nedeniyle popülerdir. Ancak çok pahalıdır. Siyah nikel kaplama uygun maliyetli bir alternatif olarak kullanılır, ancak birçok kişinin nikel alerjisi vardır. Bu nedenle, nikel içermeyen siyah kalay kobalt alaşımlı kaplama yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alaşım elektrobiriktirme işleminin gerçekleştirilebileceği potansiyel aralıkları, kompleksleştirici ajan olarak glukonat, EDTA, sitrat ve tartarat, metal iyonu olarak Co(II) ve Sn(II), iletken tuz olarak sodyum sülfat, karartıcı ajanlar olarak tiyosiyanat ve glisin içeren çözeltilerde dönüşümlü voltametri ve lineer tarama voltametrisi ile belirlendi. SEM ve EDS kullanılarak yüzey topografisi ve kaplama bileşimi analiz edildi. Kaplamaların kristal yapısı toz X-Işını kırınım verilerinden belirlendi. Glisin ilavesi siyah renk oluşumunu artırır iken kaplamadaki kobalt miktarının artmasına neden oldu. Parlak siyah kaplama için poliamin ve epiklorohidrin polimerinin gerekli olduğu görüldü. Potentiostat ve Hull-hücre testi, kalay-kobalt alaşımı için banyo bileşiminin en iyi durumunu belirlemek için kullanılmıştır

Mart 2020, 101 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nikel içermeyen siyah kaplama, Elektrobiriktirme, Kalay-kobalt alaşımları

## **ABSTRACT**

Master's Thesis

### **THE EFFECT OF TIN AND COBALT COORDINATION COMPOUNDS ON NICKEL FREE BRIGHT BLACK COATINGS**

Merve Kandemir

Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ömer Andaç

Plating can alter the chemical and physical properties of metal surface. In order to obtain desired properties different metals and their alloys are being plated. Black coatings are widely used in solar panels, jewellery and decorative objects. Ruthenium plating is popular because of its shiny black color. But it is too expensive. Black nickel coating is used as cost effective alternative, but many people are allergic to nickel. Therefore, nickel-free black tin cobalt alloy plating are being used widely.

The potential ranges in which the alloy electrodeposition process can be realized in a solution containing Co(II) and Sn(II) as metal ions, sodium sulphate as a conductive salt, gluconate, citrate, EDTA and tartrate as a complexing agents, thiocyanate and glycine as blacking agents were determined by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. Surface topography and coating composition were analyzed using SEM and EDS. The crystal structures of coatings were determined from powder X-Işını diffraction data. The addition of glycine has improved black color formation but lead to increase in cobalt concentration in the coating. However, polymer of polyamine and epichlorohydrine is necessary for bright black color formation. Potentiostat and Hull-cell test were used to determine the best condition of the bath composition for tin-cobalt alloy.

March 2020, 101 pages

Key Words: Nickel-free black coating, Electroplating, Tin-cobalt alloy

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik eğitim sürecimin bir üst noktası olan yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer Andaç ve Prof. Dr. Müberra Andaç hocalarıma ve kaplama konusundaki bilgi ve tecrübesini aktaran Metin Balcı'ya (Metin Ustama) teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getirmek için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan anneme, babama, abime, yengeme ve yeğenim Beril'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen İbrahim Atay ve Hüseyin Alış'a (Timay Çıt Çıt Rivet ve Perçin Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yönetim Kurulu üyeleri) teşekkür ederim.

Timay Çıt Çıt Rivet ve Perçin Sanayi ve Ticaret A.Ş. Merzifon İşletmesi çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkürü kendime bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.19.015 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Mart 2020, Samsun

Merve Kandemir

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. METAL AKSESUARLAR VE YÜZEY KAPLAMALARI .....	2
2.1. Tekstil Metal Aksesuarları.....	2
2.2. Metal Aksesuar Hammaddeleri.....	3
2.2.1. Zamak.....	4
2.2.2. Pirinç .....	4
2.3. Yüzey Kaplama.....	5
2.4. Elektrolitik Metal Kaplama Sistemleri .....	6
2.4.1. Askı sistemi .....	6
2.4.2. Dolap sistemi.....	7
2.4.3. Otomatik Kaplama Sistemleri .....	8
2.5. Elektrolitik Metal Kaplama.....	9
2.5.1. Voltametrik teknikler .....	11
2.5.2. Voltametrik yöntemler .....	12
2.5.3. Elektrolit.....	14
2.5.4. Anot .....	16
2.5.5. Katot.....	16
2.5.6. Akım yoğunluğu.....	16
2.5.7. Hull hücre testi .....	17
2.6. Yüzey Hazırlama ve Yüzey İşlemleri .....	18
2.6.1. Sıcak yağ alma .....	20
2.6.2. Asidik temizlik (Asidik piklaj).....	20
2.6.3. Elektrolitik yağ alma .....	21
2.6.4. Ultrasonik temizleme .....	21
2.6.5. Durulamalar.....	22
2.7. Kaplama Sonrası Ürünlere Uygulanan İşlemler ve Testler .....	22
2.7.1. Lak kaplama-laklama .....	22
2.7.2. Korozyon testleri .....	23
2.7.3. Kaplama yüzeyi morfolojisi .....	24
2.8. Metallerin Elektrobiriktirilmesi .....	25
2.8.1. Hidrojen çıkışı .....	27
2.8.2. Organik katkıların elektrobiriktirmeye etkisi .....	30
2.8.3. Yaygın metal kaplamalar.....	30
2.9. Alaşımların Elektrobiriktirilmesi .....	37
2.9.1. Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımlar.....	38
2.9.2. Alaşım biriktirmesinde etki eden faktörler.....	39
2.10. Kalay-Kobalt Alaşımları.....	42
2.11. Çalışmanın Amacı.....	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler .....	47



3.2. Kullanılan Cihazlar .....	48
3.3. Elektrokimyasal Testler .....	50
3.4. Çözelti Bileşimleri ve Kodları .....	50
3.4.1. Glukonat temelli elektrolit .....	51
3.4.2. EDTA temelli elektrolit.....	55
3.4.3. Tartarat temelli elektrolit.....	58
3.4.4. Sitrat temelli elektrolit.....	61
3.5. Kaplama Çalışmaları.....	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1. Voltametrik Çalışmalar .....	65
4.1.1. Glukonat çözeltileri .....	65
4.1.2. EDTA çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi.....	71
4.1.3. Tartarat çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi... 76	
4.1.4. Sitrat çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi.....	78
4.2. Yüzey Morfolojisi ve Kimyasal Analiz .....	79
4.2.1. 8 Numaralı kaplama .....	80
4.2.2. 24 Numaralı kaplama .....	83
4.2.3. 29 Numaralı kaplama .....	85
4.2.4. 31 Numaralı kaplama .....	87
4.2.5. 32 Numaralı kaplama .....	88
4.2.6. 33 Numaralı kaplama .....	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
6. KAYNAKLAR .....	96

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### SİMGELER

V	Volt
mV	Milivolt
mM	Milimolar
mMol	Milimol
°C	Santigrat
A	Amper
I	Akım
E	Potansiyel

### KISALTMALAR

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Elektron Dağılımlı X-Ray
NTA	Nitriloasetik Asit
EDTA	Etilen Diamin Tetraasetik Asit
NHE	Normal Hidrojen Elektrodu
HER	Hidrojen Çıkışı Reaksiyonu
GC	Camsı Karbon
DV	Dönüşümlü Voltametri
DTV	Doğrusal Taramalı Voltametri
EDS	Enerji Saçılımlı Spektrometre
SE	İkincil Elektron
BSE	Geriden Yansımali Elektron
XRD	X-Işını Toz Kırınım Cihazı
GLU	Glukonat
TAR	Tartarat
SIT	Sitrat
SA	Sitrik Asit
EKH	Epiklorohidrin
TYSN	Tiyosiyanat

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tekstilde kullanılan metal ürün örnekleri .....	2
Şekil 2.2. Tokalar (Anonim, 2019e).....	3
Şekil 2.3. Perçin, çivi, etiket ve düğme çeşitleri (Anonim, 2019b) .....	3
Şekil 2.4. Pirinç rulo ve plakalar (Anonim, 2019d) .....	4
Şekil 2.5. Cu-Zn ikili faz diyagramı (Konečná ve Fintová, 2012).....	5
Şekil 2.6. Askı kaplama banyosu (Dikici, 2009) .....	7
Şekil 2.7 Askı aparatı .....	7
Şekil 2.8. Dolap kaplama banyosu .....	8
Şekil 2.9. Otomatik kaplama sistemi.....	8
Şekil 2.10. Otomatik kaplama sistemi.....	9
Şekil 2.11. Bakırın elektrolitik kaplanması.....	10
Şekil 2.12. Üç elektrotlu bir hücre şeması (Düzgün, 2007) .....	11
Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametri .....	13
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisi.....	13
Şekil 2.15. Kare dalga voltametrisi .....	14
Şekil 2.16. Doğrusal taramalı voltametri .....	14
Şekil 2.17. Ortalama akım yoğunluğu düz parça (a), şekilli parça (b).....	17
Şekil 2.18 Hull hücresi .....	17
Şekil 2.19 Elektrolitik metal kaplama prosesi için akış diyagramı.....	19
Şekil 2.20 Sıcak yağ alma (Timay A.Ş).....	20
Şekil 2.21 Asidik temizlik.....	21
Şekil 2.22. Ultrasonik yağ alma (Timay A.Ş.).....	22
Şekil 2.23. Lak kaplama (Timay A.Ş.).....	23
Şekil 2.24. Tuz testi cihazı .....	24
Şekil 2.25. Meallerin katodik biriktirilmesindeki aşamalar (Sobha, 2012) .....	26

Şekil 2.26. pH'ya bağlı olarak oksijenin ve hidrojenin açığa çıkma potansiyeli (Anonim, 2017).....	28
Şekil 2.27. Pd/Pt(poly) ve Rh/Pt(poly) üzerinde DTV(Smiljanic vd, 2014) .....	28
Şekil 2.28. 550 mV (a), 650 mV (b), 850 mV (c, d), ve 1000 mV (e, f) aşırı gerilimde elde edilen bakır elektrobirikirmelerin morfolojileri (Popov vd, 2016) 29	
Şekil 2.29. Bakır kaplanmış metal aksesuarlar .....	30
Şekil 2.30. Nikel kaplamanın kullanım alanları (Sahoo ve Das, 2011) .....	33
Şekil 2.31. Dekoratif amaçlı Nikel kaplanmış araba jantı .....	34
Şekil 2.32. Glukonat-klorür çözeltisinde Sn(II) türleri (Rudnik ve Włoch, 2013) ....	35
Şekil 2.33. Klorür-glukonat çözeltisi DV'si, GC ve Sn-kaplanmış GC (Rudnik ve Włoch, 2013).....	36
Şekil 2.34. 0,2 M glukonat çözeltisinde Sn(II) DV'si (Rudnik ve Włoch, 2013).....	37
Şekil 2.35.Co-Sn sisteminin termodinamik değerlendirilmesi(Jiang vd, 2004) .....	43
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan elektrotlar .....	47
Şekil 3.2. Gamry marka Reference 600 model potansiyostat .....	48
Şekil 3.3. Gamry marka Ag/AgCl referans elektrot.....	48
Şekil 3.4. Sabit akım kaynağı Dps-5005 0-50V 5A modülü.....	48
Şekil 3.5. JEOL JSM-7001F taramalı elektron mikroskobu .....	49
Şekil 3.6. Atomik kuvvet mikroskobu .....	49
Şekil 3.7. RIGAKU Smartlab X-Işını Toz kırınım cihazı.....	50
Şekil 4.1. GK100, GK200, GK300, GK400 ve GK500'ün DTV'leri.....	66
Şekil 4.2. 100-500 mM Glukonat da 1-8 g/L Sn(II) DTV'leri.....	67
Şekil 4.3. 100-500 mM Glukonat da 1-8 g/L Co(II) DTV'leri .....	67
Şekil 4.4. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Sn(II) DTV'leri	68
Şekil 4.5. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Co(II) DTV'leri	69
Şekil 4.6. 500 mM Glukonat, pH=8 ve 9'da 1 ve 2 g/L Co(II) çözeltilerin DTV karşılaştırması.....	70
Şekil 4.7. 500 mM Glukonatta pH=8 ve 9'da Sn(II) ve Co(II)'in indirgenme davranışı .....	70

Şekil 4.8. 50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltilerinin pH=7, 8 ve 9'da DTV'leri .....	71
Şekil 4.9. 50 mM EDTA çözeltisinde pH=7,8 ve 9'da 1 ve 4 g/L Sn(II)'nin elektrokimyasal davranışı.....	72
Şekil 4.10. 50 mM EDTA çözeltisinde pH=7,8 ve 9'da 1, 2 ve 4 g/L Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı.....	72
Şekil 4.11. pH=7, 8 ve 9'da 125 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) çözeltilerinin DTV'leri.....	73
Şekil 4.12. pH=7, 8 ve 9'da 125 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) çözeltilerinin DTV'leri.....	74
Şekil 4.13. 125 mM EDTA, pH=7, 8 ve 9'da 2 ve 4 g/L Sn(II) ve Co(II) DTV'leri.	74
Şekil 4.14. pH=7'de 250 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) DTV'leri .....	75
Şekil 4.15. pH=7'de 250 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) DTV'leri.....	75
Şekil 4.16. EDTA250C2P7, EDTA250C4P7, EDTA250S4P7 ve EDTA250S2P7 DTV'leri.....	76
Şekil 4.17. Farklı pH'de 200 ve 300 mM Tartarat çözeltilerin elektrokimyasal davranışı .....	77
Şekil 4.18. 200 mM Tartarat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)'nin elektrokimyasal davranışı .....	77
Şekil 4.19. 200 mM Tartarat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı .....	78
Şekil 4.20. 300 mM Sitrat çözeltisinde 1 ve 2 g/L Sn(II) ve Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı.....	79
Şekil 4.21. Kaplama örnekleri.....	80
Şekil 4.22. 8 Numaralı kaplamanın 500X ve 600X büyütmede SEM SE görüntüsü.	81
Şekil 4.23. 8 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu ve element haritası .....	81
Şekil 4.24. 8 Numaralı kaplamada homojen olmayan yüzey.....	82
Şekil 4.25. 8 Numaralı kaplamanın AFM görünüşü.....	82
Şekil 4.26. 8 Numaralı kaplamanın toz XRD deseni .....	83
Şekil 4.27. 24 Numaralı kaplamanın 350X SEM SE görüntüsü .....	83
Şekil 4.28. 24 Numaralı kaplamanın 15000X SEM SE ve EDS görüntüsü.....	84
Şekil 4.29. 24 Numaralı kaplamanın AFM görüntüsü .....	84

Şekil 4.30. 24 Numaralı kaplamanın toz XRD deseni .....	85
Şekil 4.31. 29 Numaralı kaplamanın 300X ve 6000X büyütmede SEM SE görüntüsü .....	85
Şekil 4.32. 29 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu ve element haritası .....	86
Şekil 4.33. 29 Numaralı kaplamada EDS ile alan analizi .....	86
Şekil 4.34. 31 Numaralı kaplamanın 1000X ve 5000X büyütmede SEM SE görüntüsü .....	87
Şekil 4.35. 31 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu .....	87
Şekil 4.36. 31 Numaralı kaplaya ait toz XRD deseni .....	88
Şekil 4.37. 32 Numaralı kaplamanın 1000X ve 5000X büyütmede SEM SE görüntüsü .....	88
Şekil 4.38. 32 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu .....	89
Şekil 4.39. 32 Numaralı kaplamanın AFM görüntüsü .....	89
Şekil 4.40. 32 Numaralı kaplanın toz XRD deseni .....	90
Şekil 4.41. 33 Numaralı kaplamanın 100X ve 10000X büyütmede SEM SE görüntüsü .....	90
Şekil 4.42. 33 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu .....	91
Şekil 4.43. 33 Numaralı kaplamaya ait 3D görüntü .....	91
Şekil 4.44. 33 Numaralı kaplama bileşime ait Hull hücre testi .....	92

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sn(II) bileşikleri denge katsayıları.....	36
Çizelge 3.1. Doğrusal taramalı voltametri parametreleri.....	50
Çizelge 3.2. Elektrolit Bileşimi.....	51
Çizelge 3.3. 100-500 mM glukonat içinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II).....	52
Çizelge 3.4. 100-500 mM glukonat içinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II).....	53
Çizelge 3.5. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Sn(II).....	54
Çizelge 3.6. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II).....	54
Çizelge 3.7. pH=7, 8 ve 9'da 50, 125 ve 250 mM EDTA.....	55
Çizelge 3.8. 50, 125 ve 250 mM EDTA pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II).....	56
Çizelge 3.9. 50, 125 ve 250 mM EDTA'da pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II).....	57
Çizelge 3.10. pH=7, 8 ve 9 olan 200 ve 300 mM tartarat çözelti kodlaması.....	59
Çizelge 3.11. pH=7, 8 ve 9 olan 200 ve 300 mM tartarat 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II).....	59
Çizelge 3.12. pH=7, 8 ve 9'da 200 ve 300 mM tartaratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II).....	60
Çizelge 3.13. pH=7, 8 ve 9'da 300 mM sitratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II).....	61
Çizelge 3.14. pH=7, 8 ve 9'da 300 mM sitratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II).....	62
Çizelge 3.15. 500 mM Glukonat, 500 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve EDTA çözeltileri karışımında Sn(II) ve Co(II) içeren banyo kaplamaları.....	63

## 1. GİRİŞ

Günümüzde, metal kaplama uygulaması geniş bir alana yayılmıştır. Metal ürünlerin korozyona ve aşınmaya karşı koruma amaçlı yapılan metal kaplama dekoratif amaçlarla da birçok sektörde kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe metal kaplama korozyona ve aşınmaya karşı yapılmasının yanı sıra büyük oranda dekoratif amaçla yapılmaktadır. Metal ürünleri kaplama işleminde istenen dekoratif görünüme göre farklı kaplama malzemeleri kullanılmaktadır.

Metal kaplama yöntemlerinden bir tanesi olan elektrolitik metal kaplama mühendislik hizmetlerine kolaylık sunmuştur. Elektrolitik metal kaplama; metal iyonlarından oluşan elektrolit, genellikle kaplama metalinden yapılan bir anot ve kaplama yapılacak metal olan katottan meydana gelir. Elektrolitik metal kaplama sistemine elektrik akımı verildiğinde pozitif kutupta bulunan anottan çözünen metaller negatif kutupta bulunan katot üzerine çökelirler. Metal ürünler kaplama çözeltisine gelmeden önce ise kaplanacak metallerin yüzey hazırlama işlemlerinden geçmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada parlak siyah renkli kaplama elde edebilmek için kullanılan kalay ve kobalt alaşımlarının oranlarının ve kullanılan organik bileşiklerin kaplamaya etkileri araştırıldı. Kaplama işlemi sırasında banyo parametrelerinin (pH, sıcaklık gibi) kaplamaya etkileri de Hull hücre testi ile kontrol edilerek sonuca ulaşıldı.



## 2. METAL AKSESUARLAR VE YÜZEY KAPLAMALARI

Metal düğmeler, perçinler ve aksesuarlar dekoratif nedenlerle kullanılırsa da, fonksiyonel etkileri çok daha önemlidir ve bu nedenle güçlü ve uzun ömürlü olmaları beklenir. Genellikle hazır giyimdeki bazı stresli parçaların yapıştırılmasında, düğmelerinde veya sabitlenmesinde kullanılırlar. Buna ek olarak, görsel bir katkı sağlarlar (Anonim, 2019a).

Tekstil sektöründe kullanım alanlarına göre farklı tipte aksesuarlar kullanılmaktadır. Günlük hayatımızda kullandığımız metal aksesuarlar süs amacı ile kullanılabilir gibi işlevsel olarak da kullanılmaktadır. Kot pantolonlarda sağlamlık ön plandadır ve metal düğme kullanımı yaygındır. Bayan montlarında ve ceketlerde estetik görünüm açısından farklı renklerde parlak metal düğme ve broş tercih edilmektedir. Bu metal malzemelerin istenilen özelliğe sahip olabilmeleri için kaplama metodu kullanılmaktadır (Anonim, 2019a, 2019b, 2019e).

### 2.1. Tekstil Metal Aksesuarları

Tekstilde; Şekil 2.1’de görüldüğü gibi fermuar, düğme, perçin, elcik, rozet gibi metal ürünler kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Tekstilde kullanılan metal ürün örnekleri

Şekil 2.3 ve Şekil 2.2’de yer alan düğme, perçin-çivi, etiketler, elcikler, tokalar, pantolon kancaları en yaygın kullanılan metal aksesuar ve süslemelerdir.



Şekil 2.2. Tokalar (Anonim, 2019e)



Şekil 2.3. Perçin, çivi, etiket ve düğme çeşitleri (Anonim, 2019b)

## 2.2. Metal Aksesuar Hammaddeleri

Tekstil sektöründe kullanılan metal ürünlerin hammaddeleri isteğe göre farklılık göstermektedir. Zamak, pirinç, bakır, sac ve paslanmaz kullanılan hammaddelerden bazılarıdır. Pirinç ve zamak en çok tercih edilen hammaddelerdir (Anonim, 2019b).

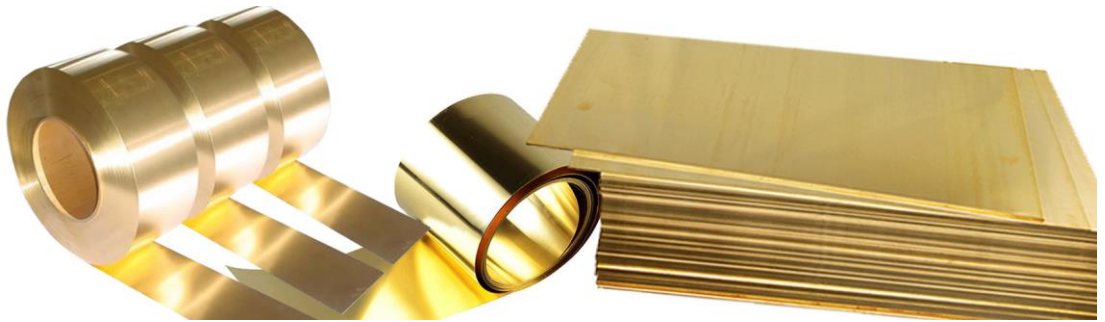
### 2.2.1. Zamak

Zamak, saf çinkoya alüminyum ve bakır ilavesi ile elde edilen alaşımın genel ismidir. Zamak alaşımları yüksek mekanik özellikleri, korozyon ve aşınma dirençleri ve işlenebilirlikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Seri üretime uygun olması, düşük boyutsal toleransı, yüksek korozyon direnci, düşük döküm sıcaklıklarında sergilediği yüksek metalik akışkanlığı, uzun kalıp ömrü ve üstün şekil alabilme özellikleri sebebi ile tercih edilmektedir. Bu nedenle başta otomotiv, yapı sektörleri olmak üzere spor aletleri, oyuncaklar, hırdavat, dekoratif parçalar, beyaz eşya parçaları, ara bağlantı elemanları gibi farklı amaçlı malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Zamak 2, zamak 3, zamak 5 ve zamak 7 yaygın olarak kullanılmasına rağmen alaşım ailesinde zamak 8, zamak 12 ve zamak 27 gibi farklı zamak alaşımları da bulunmaktadır (Anonim, 2011, 2012; Wanhill ve Hattenberg, 2005).

### 2.2.2. Pirinç

Pirinç, bakır-çinko alaşımıdır. Kolay işlenebilen alaşım olması sebebi ile geniş kullanım alanı vardır. Bileşiminde %60'a kadar çinko yer alabilir. Ancak %50'den fazla çinko içeren alaşımlar kırılmandır. Dövülebilirliği çinko miktarına bağlı olup 450 C de %39'a kadar çinko içeriği olan alaşım saf bakır ile aynı yapıya sahiptir (Konečná ve Fintová, 2012). Cu-Zn ikili faz diyagramı Şekil 2.5'de verilmektedir.

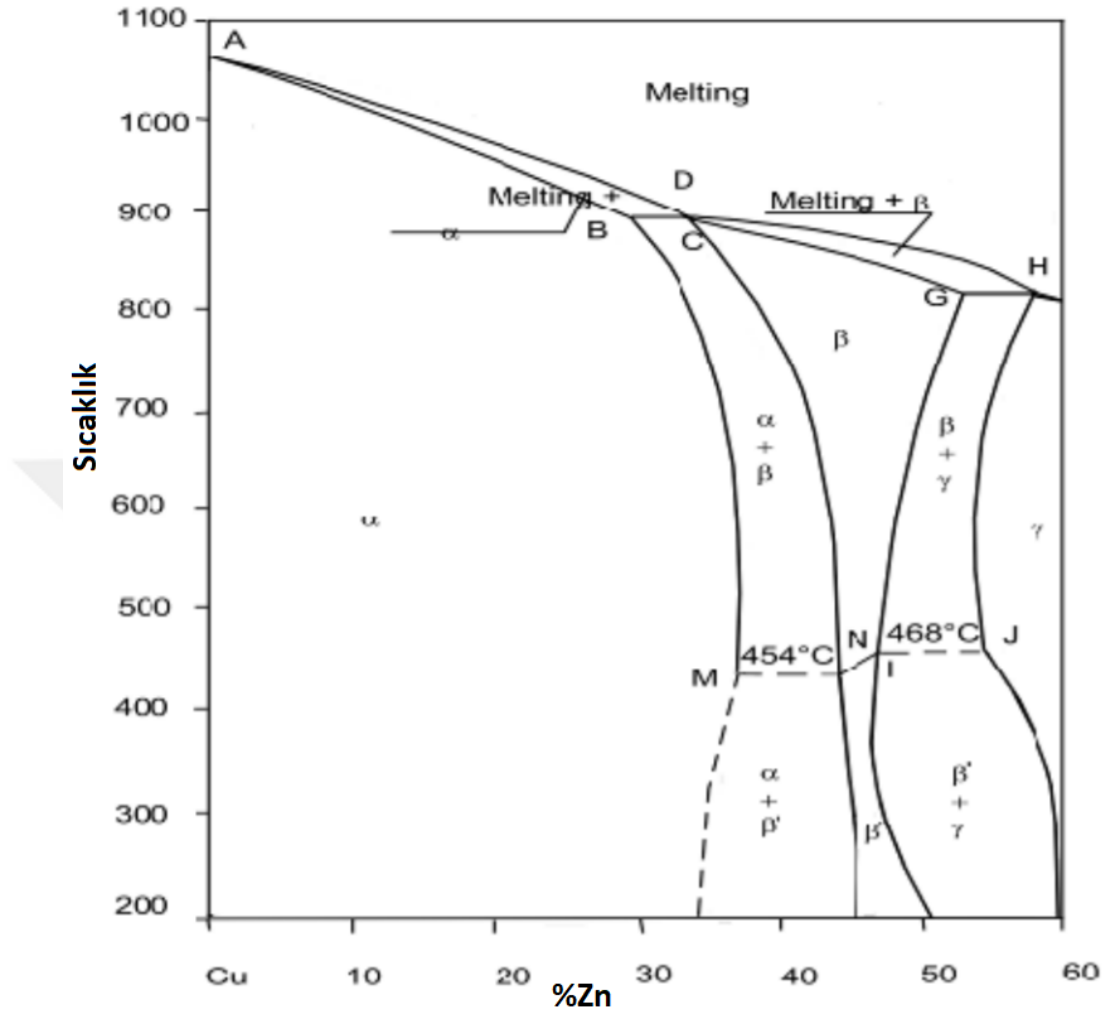
Pirinç alaşımlarında çinko miktarı arttıkça, rengi açılarak kırmızıdan altın sarısına doğru değişir. Pirincin renginden çinko miktarı tahmin edilebilir, Şekil 2.4.



Şekil 2.4. Pirinç rulo ve plakalar (Anonim, 2019d)

Pirinç alaşımlarında genel olarak Cu ve Zn yer alsa da çinkosuzlaşma tepkimesinin oluşumunu engellemek amacı ile %1 Sn eklenen %30 çinko içeren amiral

pirinç ve korozyonu önlemek için Al katkılı pirinç gibi kalay ve alüminyum içeren pirinçler mevcuttur (Anonim, 2019c).



Şekil 2.5. Cu-Zn ikili faz diyagramı (Konečná ve Fintová, 2012)

### 2.3. Yüzey Kaplama

Yüzey kaplama; korozyona, yıpranmaya ve aşınmaya karşı dayanıklılığın dirençli malzemelerin ekonomik olarak elde etme yöntemidir. Ayrıca dekoratif amaçlı (parlak, mat, farklı renk, antik görünüm vb.) isteğe bağlı yüzeylerin elde edilmesi ve elektrik iletkenliğinin artırılması için yüzey kaplama yapılmaktadır. Bu amaçla metaller, metal alaşımları, seramikler, polimerler ve işlenmiş plastikler kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Fotovvati vd, 2019; Shibe ve Chawla, 2013).

Farklı alanlardaki uygulamaların gereksinimlerinin de farklı olması sebebi ile değişik kaplama teknikleri uygulanmaktadır. Fiziksel/kimyasal buhar biriktirme,

mikro-ark yükseltgenmesi, sol-jel, termal buharlaştırma ve elektrokimyasal biriktirme yaygın kullanılan tekniklerdir (Fotovvati vd, 2019). Bu tekniklerin her biri farklı biriktirme metotları, farklı malzemeler, ikincil fazlar, biyoyumluluk ve özgün malzemelerin geliştirilmesi için uygundur (Thakare vd, 2007).

Metalik kaplama esas olarak metalin yüzey özelliklerini değiştirme ve korozyon direnci kazandırma amacı ile yapılmaktadır. Metalik kaplamalar sıcak daldırma, elektrik ark püskürtme, elektrokimyasal biriktirme, vakum, gaz, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile yapılmaktadır. Çinko araçlarda korozyon direncinin artırılması amacı ile sıcak daldırma galvanizleme, püskürtme ve elektro kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmaktadır. Kalay ve kalay alaşımları korozyon direncinin artırılması yanında kolay lehmlenebilme ve düşük toksiteleri (bakır kapların kalay kaplanması) sebebi kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Taylor, 2001). Kalay kaplamaları sıcak daldırma, galvanik elektro biriktirme, püskürtme yöntemlerinin yanı sıra, galvanik olmayan akımın kullanılmadığı; formaldehit, hidrazin ve hidroksilamin gibi indirgeyiciler varlığında da yapılabilmektedir (Szunerits ve Thouin, 2007).

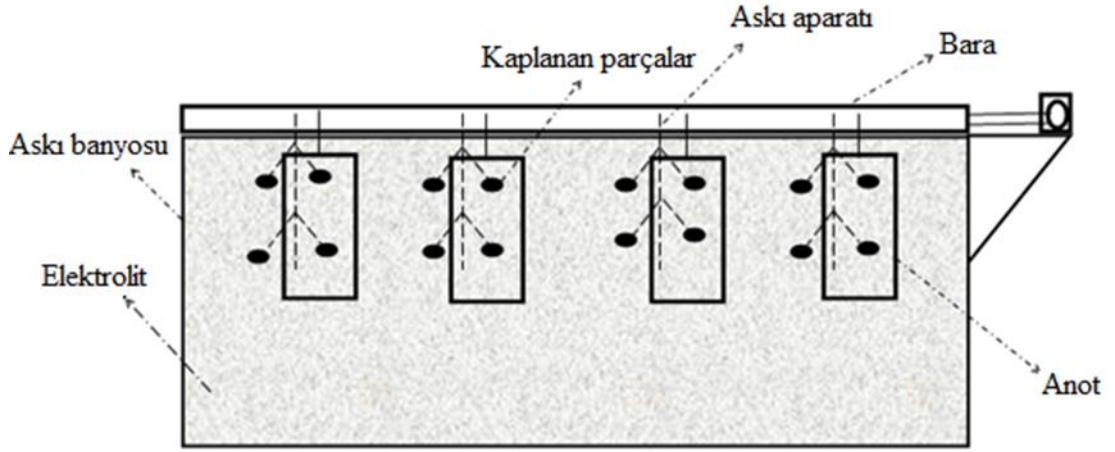
#### **2.4. Elektrolitik Metal Kaplama Sistemleri**

Hemen hemen tüm ticari elektrokaplama işlemleri sulu (genellikle kuvvetli asidik veya bazik) çözeltilerde yapılmaktadır. Ancak bazı özel uygulamalar organik çözücüler gerektirmektedir (Abbott vd, 2009).

##### **2.4.1. Askı sistemi**

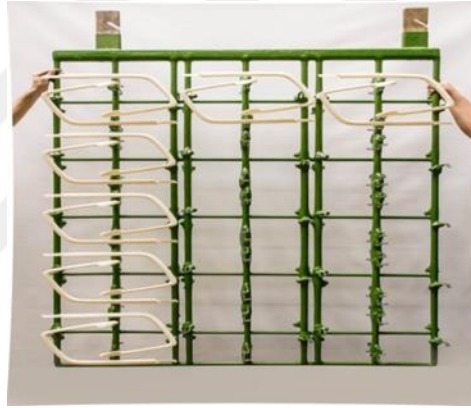
Askı kaplama sistemi genellikle ürünlerin yüzeyinin daha güzel ve parlak çıkması istenildiğinde tercih edilir. Çünkü daha sonrada anlatılacak olan dolap kaplama sisteminde ürünler dolap içerisinde birbirlerine temas edeceğinden dolayı ürün yüzeyinde çizikler olabilir ve yüzey tam anlamı ile parlak görünmeyebilir (Dikici, 2009).

Askı kaplama sisteminde, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi banyoların ortasında bulunan hareketli lamaya ürünlerin dizildiği askılar takılır. Burada ufak bir dikkat edilecek nokta vardır bu da lamanın sık sık temizlenmesidir. Çünkü lamalar oksitlenebilir ve askılara akım iletilmesinde sıkıntılar yaşanabilir.



Şekil 2.6. Askı kaplama banyosu (Dikici, 2009)

Ürün şekline göre askı aparatları da değişmektedir, Şekil 2.7.



Şekil 2.7 Askı aparatı

#### 2.4.2. Dolap sistemi

Dolap kaplama sistemi silindirik bir tambur ve bir de tanktan meydana gelir. Bu sistemde anotlar bir önceki askı sistemindeki gibi tankın çevresindeki lamalara takılır. Tambur içerisinde bulunan bakır kablolar ise katot ile temas halindedir. Kaplama yapılacak ürünler tambur içerisinde yerleştirilir, tankın içerisine girecek şekilde ayarlanır ve redüktör yardımı ile tambur dönmeye başlar (Dikici, 2009).

Dolap kaplama sisteminde, tambur, elektrolit tankı genellikle polipropilen malzemeden yapılır. Genellikle dolap kaplama sistemi küçük parçaların kaplanması için zamandan tasarruf için tercih edilir, Şekil 2.8.

Dolap kaplamada aynı tambur içerisinde birden fazla ürün kaplanacak ise ürünlerin birbirini içerisine girmeyecek ürünler olması, tamburun içinin çok ağır

yüklenmemesi ve hafif ürünler ile ağır ürünlerin aynı tamburda kaplanmaması (ürünlerin birbirine çarpması sonucu ürün yüzeylerinde ezilmeler meydana gelmemesi için) gerekmektedir.

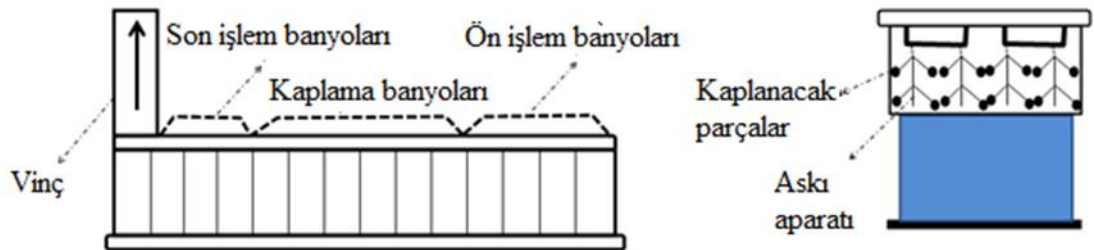


Şekil 2.8. Dolap kaplama banyosu

### 2.4.3. Otomatik Kaplama Sistemleri

Kaplama sektöründe teknolojik gelişmeler olmakta ve kaplama sistemlerinde yarı otomatik ve otomatik kaplama sistemlerine geçiş yapılmaya başlanmıştır. Otomatik kaplama sisteminde iş akışı çok kontrollü, verimli ve hızlı gerçekleşmektedir (Dikici, 2009).

Otomatik kaplama sisteminde süre ayarlanır, ürünlerin sırası ile hangi banyolara gireceği ayarlanır böylelikle zaman verimli kullanılmış ve insan gücü azaltılmış olur, Şekil 2.9.



Şekil 2.9. Otomatik kaplama sistemi

Şekil 2.10’da yer alan sistem elektronik bileşenlere bağlı olduğundan sistemin sık sık kontrol edilmesi, bakımlarının eksiksiz yapılması gerekir aksi takdirde sistemde oluşan arıza kaplama işleminin durmasına sebep olur.



Şekil 2.10. Otomatik kaplama sistemi

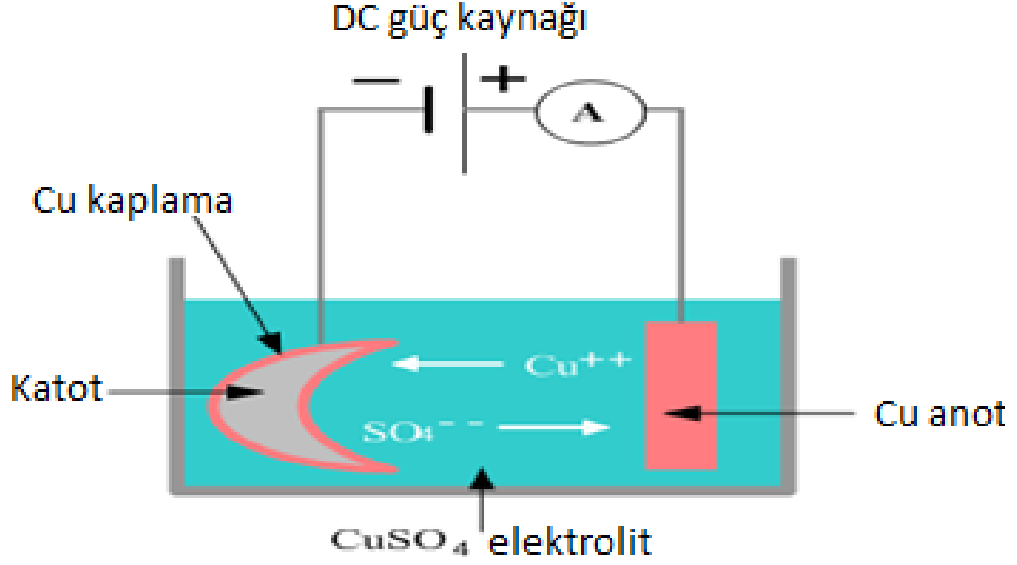
## 2.5. Elektrolitik Metal Kaplama

Elektrolitik metal kaplama ya da elektrobiriktirme genellikle bir metal yüzeyine elektroliz yoluyla ince bir metal tabakanın biriktirme işlemidir (TS10172, 1992). Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı elektrolitik kaplamadır (Saraç, 1995). Bu sayede metal yüzeyinin kimyasal ve fiziksel özellikleri değiştirilir ve değişik görünümde ürünler elde edilir. İstenen özellikleri elde edebilmek için farklı metaller ve alaşımlar kaplanmaktadır (Alp, 2006; Oriňáková vd, 2006). Şekil 2.11’de bakırın elektrolitik kaplamasına ilişkin banyo gösterilmektedir. Anotta yükseltgenen bakır katoda geçerek indirgenmekte ve elektrolitik kaplama yapılmaktadır.

Elektrolitik kaplama metal iyonları içeren bir çözeltide yapılır. Biriken metal iyonları, çözünen anotlu sistemde anot olarak kullanılan metal plakadan yükseltgenerek elektrolite geçebilir ya da çözünmez anotlu sistemde elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilirler (Çetinkaya, 2006). Erimiş haldeki



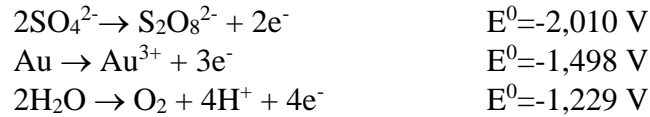
tuzların elektrolit olarak kullanıldığı kaplama sistemleri de bulunmaktadır (Popov vd, 2002a).



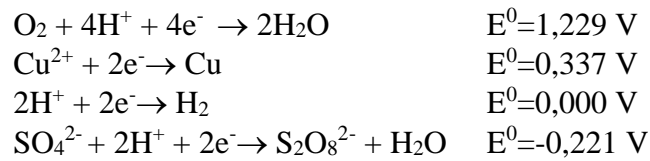
Şekil 2.11. Bakırın elektrolitik kaplanması

Eğer elektrokimyasal hücrede iki ya da daha fazla anodik ve katodik reaksiyon mümkün ise düşük denge potansiyeli farkına sahip reaksiyonlar ilk önce olur. Bu, ilk önce güç kaynağının negatif terminaline bağlı olduğu ve indirgemenin gerçekleştiği katotta en pozitif denge potansiyeline sahip reaksiyonun ve yükseltgenmenin gerçekleştiği ve güç kaynağının pozitif terminaline bağlı elektrot olan anot üzerindeki en negatif denge potansiyeline sahip reaksiyonun gerçekleşeceği anlamına gelir.

(-)Cu|CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O|Au(+) hücresinde anotta:



Katotta ise



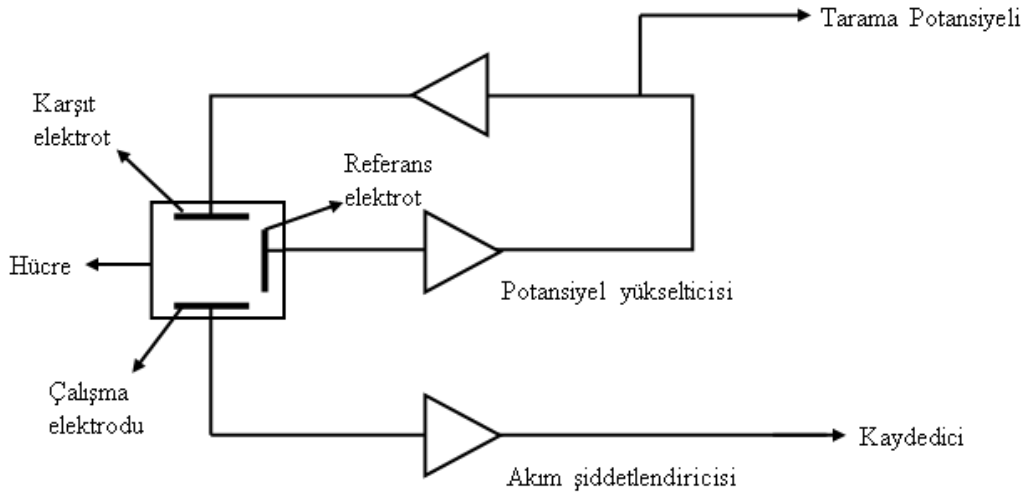
reaksiyonları mümkündür. Ancak anotta oksijen açığa çıkar ve katotta da Cu(II) indirgenir.

(-)Au|CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O|Cu(+) hücresinde ise anotta bakır yükseltgenir iken katotta Cu(II) indirgenir (Popov vd, 2002c).

### 2.5.1. Voltametrik teknikler

Elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektrokimyasal metotlara voltametri denilmektedir. Hücreye uygulanan potansiyel farkları gittikçe artırılarak hücreden geçen akım değeri okunarak elde edilen eğriye kullanılan elektrodun cinsine göre voltamogram veya polarogram denir. Deneyde kullanılan elektrot civa elektrot ise yöntem polarografi, kullanılan elektrot katı elektrot ise yöntem voltametri adı verilir (Düzgün, 2007).

Voltametrizde kullanılan elektrokimyasal hücreler; referans elektrot, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot olarak üç elektrotludur, Şekil 2.12. Bir hücreden akım geçtiğinde iki elektrotlu sistemler kullanılamaz. Bunun sebebi ise elektrokimyasal hücredeki akım referans elektrotun potansiyelini etkiler. Bu sorun üç elektrotlu sistemler kullanılarak çözülür ve üçüncü elektrot bu sistemlerde karşıt elektrottur. Karşıt elektrotun görevi kaynaktan çözeltiye, çözülden de çalışma elektrotuna akımın geçmesini sağlamaktır. Bu sistem ile de referans elektrot akımdan etkilenmez ve potansiyeli sabit kalır (Westbroek, 2005).



Şekil 2.12. Üç elektrotlu bir hücre şeması (Düzgün, 2007)

Referans elektrotlar elektrokimyasal uygulama işlemleri sırasında çözelti bileşiminden bağımsız kalarak, dış ortamlardan etkilenmeyen sabit elektrot

potansiyeline sahiptir (Donald vd, 1995). Referans elektrotlar, kolayca hazırlanabilmeli, sıcaklık değişiminden etkilenmemeli ve az miktarda akım aldıktan sonra bile gerilimi sabit kalmalı yani tersinir olmalıdır. En çok kullanılan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür, doğun kalomel elektrot ve standart hidrojen elektrottur (Donald vd, 1995).

Çalışma elektrodu elektrokimyasal reaksiyoların meydana geldiği yani yüzeyinde analitin indirgenediği veya yükseltgenediği elektrottur. Çalışma elektrotu çeşitli büyüklük ve şekillerde olup tayinler sırasında potansiyeli zamana bağlı olarak değiştirilir. Bu elektrot yükseltgenmeye karşı oldukça dirençlidir (Bagotsky, 2006; Donald vd, 1995; Vidaković-Koch, 2016).

Karşıt elektrot ise akımın devrenin tamamlanması sırasında elektrokimyasal hücre içerisine homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Böylece referans elektrot ile çalışma elektrotu arasına uygulanmış olan gerilim farkı güvenceye alınmış olur (Abbott vd, 2018; Bagotsky, 2006). Yapılan deneylerde çalışma elektrotunda gerçekleşen yarı reaksiyonlar ile ilgilenildiği için karşıt elektrotun yüzeyi çalışma elektrotunun yüzeyinden büyük olması gerekir. Karşıt elektrot yüzeyinin büyük olması hem daha fazla türün elektrot yüzeyine transfer olması hem de yarı reaksiyonun bu elektrotta daha hızlı meydana gelmesi demektir (Westbroek, 2005). En çok kullanılan karşıt elektrotlar helezon şeklinde bir platin tel veya geniş yüzeye sahip olan platin plakalardır (Düzgün, 2007).

### **2.5.2. Voltametrik yöntemler**

Dönüşümlü voltametri (siklik voltametri), puls voltametri, kare dalga voltametri, ve doğrusal taramalı voltametri en yaygın kullanılan voltametrik yöntemlerdendir.

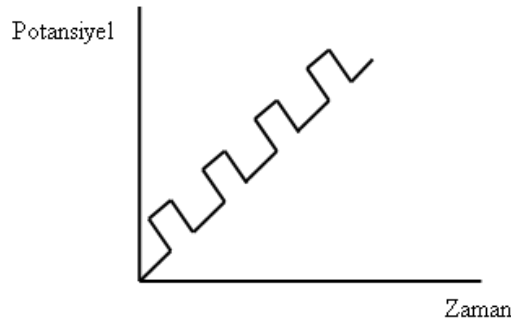
Dönüşümlü voltametrinde belirli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır. Uygulanan potansiyel önce bir yönde, sonra ters yönde taranırken akım ölçülür, Şekil 2.13. Her iki yöndeki tarama hızı da birbiri ile aynıdır. Başlangıç taramasının yönü, numunenin bileşimine bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Negatif potansiyeller yönünde olan taramaya “ileri tarama”, zıt yönde olan taramaya ise “ters tarama” denir (Bagotsky, 2006; Vidaković-Koch, 2016; Westbroek, 2005). Siklik voltametri ölçümü sonucunda, çözeltideki türler ile çalışma elektrotunun yüzeyi arasında elektron transferi gerçekleşmesi sonucu oluşan akımın, uygulanan

potansiyelin fonksiyonu olarak değişimi gösteren voltamogramlar elde edilir. Bu voltamogramların incelenmesi ile elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunamadıklarını, indirgenme ve yükseltgenme sonucu oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, sistemin kaç adımda ve hangi potansiyelerde indirgenip yükselttiğinin sonucuna ulaşılabilir (Aydoğan, 2014).



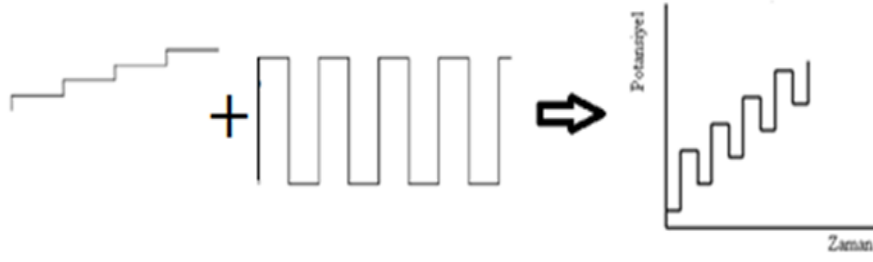
Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametri

Diferansiyel puls, Şekil 2.14 ve normal puls olarak iki çeşit voltametri yöntemi geliştirilmiştir. Diferansiyel puls yöntemi farklı maddeler için ayrı ayrı pik maksimumları verdiğinden dolayı daha duyarlıdır ve normal puls yönteminden daha üstündür (Orbay, 2013).



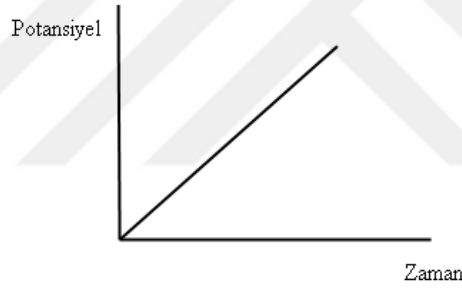
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisi

Kare dalga voltametrisi simetrik kare dalganın merdiven basamağı şeklindeki voltaja bindirilmesi ile oluşan tekniktir, Şekil 2.15. Özellikle organik bileşiklerin hızlı bir şekilde tayininde kullanılır (Donald vd, 1995; Vidaković-Koch, 2016).



Şekil 2.15. Kare dalga voltametrisi

Doğrusal taramalı voltametri, hücrede potansiyel doğrudan artarken veya azalırken akımın ölçülmesine dayanan yöntemdir, Şekil 2.16. Bu yöntemin doğrusal potansiyel taraması  $10-1000 \text{ mVs}^{-1}$  potansiyel aralığında gerçekleşir. Doğrusal taramalı voltametri çalışmada elektrotun potansiyeli başlangıç potansiyelinden, analitin yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeline doğru zamanla doğrusal olarak değişiklik gösterir (Orbay, 2013).



Şekil 2.16. Doğrusal taramalı voltametri

### 2.5.3. Elektrolit

Bir metal kaplama banyosunun çözücüsü genelde sudur. Suda kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar çözülerek elektrolit elde edilir. Elektrolit kaplama için gerekli olan optimum şartlarda önemli rol oynamaktadır.

Kaplamanın istenilen özelliklerde gerçekleşebilmesi için indirgenme potansiyellerinin, derişimin, akım yoğunluğunun ve sıcaklığın optimize edilmesi gerekmektedir. Bu etkenlere örnek olarak sıcaklık, iyonik derişim, akım yoğunluğu vs. söylenebilir. Metalin indirgenme potansiyeli hidrojenin indirgenme potansiyeline yakın ise kaplama sırasında hidrojen gazı çıkışı da gözlemlenir. Hidrojen gazı çıkışı

yüzey özelliklerinin oluşumda oldukça önemlidir. Kaplamada gözeneklerin oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda da kaplamada toz halinde birikimlere rastlanılır. Ancak hidrojen gazı çıkışı çözeltide karışımı sağlar (Paunovic vd, 2010).

Yüksek akım yoğunluğu kaplamada birikim hızı demektir. Aynı zamanda çözeltiye iyi bir iletkenlik sağlamak için de toplam iyonik derişimin yüksek olması gerekir. Metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmaması da metal tuzunun seçiminde dikkat edilecek noktalardan biridir (Mantell, 1960).

Kaplama banyolarında sıcaklığın artırılması metal tuzunun çözünürlüğünü ve iletkenliğini artırarak kaplama hızını arttırmaktadır. Kaplamada uygun sıcaklığın üzerine çıkmak ise yetersiz kaplamaya neden olur. Yüksek sıcaklık suyun buharlaşmasını ve duman problemini artırır. Diğer etkenler de düşünülerek en uygun sıcaklık deneysel yollarla saptanabilir (Palin, 1969).

Bakır sülfat çözeltisine çinko metali daldırıldığında Cu(II) indirgenerek bakır metali açığa çıkar ve çinko yükseltgenerek Zn(II) çözeltiye geçer. Bu nedenle çinko metaline bakır kaplanması mümkün olmamaktadır. Çinko yüzeyine bakır kaplamak için ortama CN<sup>-</sup> iyonları eklenerek çok kararlı olan [Cu(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>] kompleksi oluşur ve Cu(II) iyonunun indirgenmesi için akım uygulanması gerekir (Popov vd, 2002b). Bu nedenle çinko metaline bakır kaplanabilmesi için elektrolitin siyanür ligandını içermesi gerekmektedir. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks yapabilirler. Ayrıca değişik sebeplerle kullanılan bazı organik kimyasallar vardır. Bu organik kimyasallar, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenlemede, yüzeyde akım yoğunluğu dağılımını düzenlemede, metalin örtücülüğünü arttırmada, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesinde rol alır. Bu organikler daha birçok sebeple kullanılırlar (Çetinkaya, 2006). Kompleksleştirici olarak nitriloasetik asit (NTA), etilendiamintetraasetik asit (EDTA), metil sülfonik asit, tartarik asit ve tuzları, sitrik asit ve tuzları, tiyoüre ve formik asit tuzları, asetik asit tuzları, siyahlaştırıcı olarak aminoasitler ve tuzları, tiyoüre, tiyosiyanat ve tuzları kullanılmaktadır (Du, 2009, 2012; Juang ve Ju, 2001).

#### **2.5.4. Anot**

Kaplamada kullanılacak metalin çözünebilir türü anot olarak kullanılmaktadır. Anot yüzeyinde katot yüzeyinde de olduğu gibi sınır akım yoğunluğu değeri vardır. Bu sınır akım yoğunluğu değerinin üzerine çıkıldığı takdirde anot çözünmez hale gelebilir. Yani anottaki metalin çözünmesi durabilir. Kaplama sektöründe bu duruma anot polarize oldu denilmektedir. Bazı kaplama banyolarında çözünmez anot kullanılmaktadır. Bu tür banyolarda oksijen gazı açığa çıkmaktadır. Hidrojen gazının açığa çıkması banyo çözeltisinin asitliğinin artmasına neden olmaktadır. pH değerinin düzeltilmesi için önlemler alınması gerekir (Lowenheim, 1974).

#### **2.5.5. Katot**

Katot, kaplama banyosundaki kaplanacak olan metaldir. Kaplama öncesi katoda ön işlem yapılması gerekmektedir. Katot yüzeyinin kir ve pislikten arındırılması için alkali çözelti ile temizlenmesi gerekmektedir. Katot, temizleme sonrası yüzeyinde herhangi bir oksit tabakasının kalmaması için durulama işleminin peşi sıra asit çözeltisi içerisine daldırılır ve tekrar durulanır (Çetinkaya, 2006).

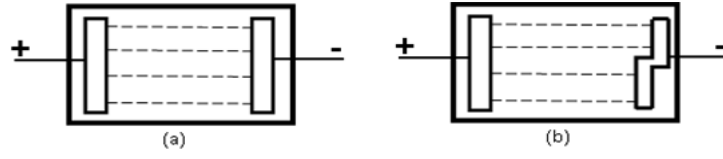
#### **2.5.6. Akım yoğunluğu**

Akım yoğunluğu kaplamanın özelliğini ve gerçekleşen kaplama miktarını etkilediğinden dolayı bilinmesi çok önemlidir. Akım yoğunluğundaki artış birikim hızının artmasını ve kaplama hızının artmasını sağlamaktadır.

Birikim kalınlığı kaplama yüzeyinin her yerinde aynı olması için akım yoğunluğunun da katodun bütün noktalarında aynı olması lazımdır. Bu ancak katodun her noktası ile anodun en yakın noktasının arasındaki uzaklığın eşit olması ile gerçekleşir. Fakat uygulamada, katot ve anodun değişik noktalarındaki akım direncinin farklı olmasından kaynaklı bu noktalardaki akım yoğunluğu da farklı olmaktadır. Bu sebepten dolayı da kaplama yüzeyindeki birikim her noktada aynı değildir (Crow, 2017).

Ortalama akım yoğunluğu, Şekil 2.17.a'da görüldüğü gibi anoda eşit uzaklıkta olan katot parçasının yüzeyinde eşit bir kaplama kalınlığı görülür, Şekil 2.17.b'de akım, parçanın öne çıkmış kısmına doğru akar. Parça incelendiğinde ise öne çıkmış

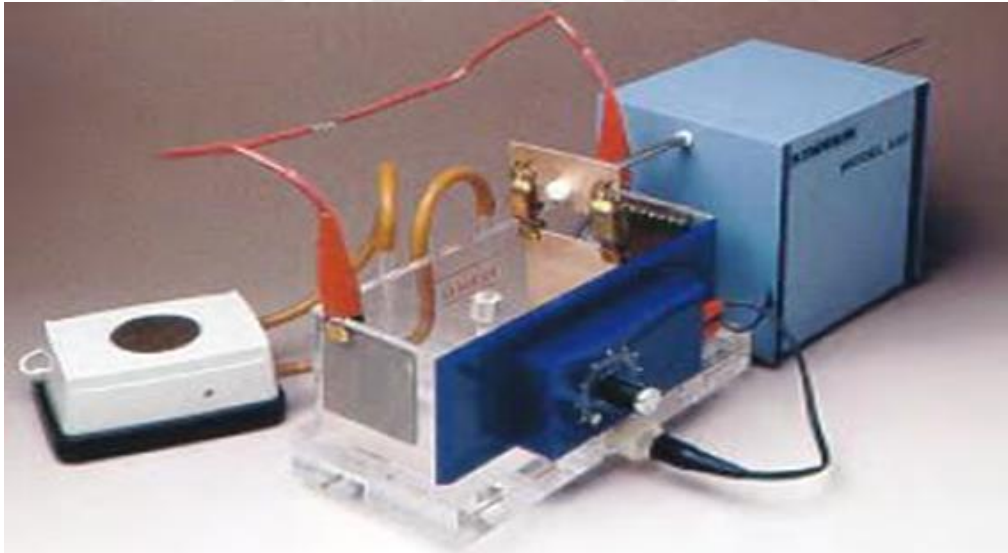
kısımdaki akım yoğunluğu geride kalan kısma göre daha fazla olmuş olur. Bu ikisinin ortalaması bize ortalama akım yoğunluğunu verir (Dikici, 2009).



Şekil 2.17. Ortalama akım yoğunluğu düz parça (a), şekilli parça (b)

### 2.5.7. Hull hücre testi

1937 yılında A. Hull adında Amerika’lı bir bilim adamı anot-katot mesafesi ile parça üzerindeki akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi incelemiş ve bu ilişkiyi formüle etmiştir. Hull hücre adı verdiği bir kap tasarlamış ve bu kap ile yapılan teste de Hull hücre testi adını vermiştir, Şekil 2.18. Bu kabın özellikleri ise izolan olmalı, asitlere karşı dayanıklı olmalı ve sıcaklıkta şekli bozulmamalıdır. Hull hücresi hem var olan hataları hem de gelecekte karşılaşılabilecek zorlukları ortaya çıkarmak için de kullanılabilir.



Şekil 2.18 Hull hücresi

Hull hücre testi ile kaplanan plakanın sonucunda ise parlaklık, kaplamanın homojenliği, dağıtma gücü, kirlilik gibi banyo özellikleri yorumlanabilir. Hull hücre kabının tasarımından kaynaklı da çıkan plakayı yorumlayarak düşük amperde mi istenilen kaplamanın elde edildiğini yoksa yüksek amperde mi istenilen kaplamanın elde edildiği yorumuna ulaşılabilir. Banyolarda yapılacak değişiklikler önce Hull

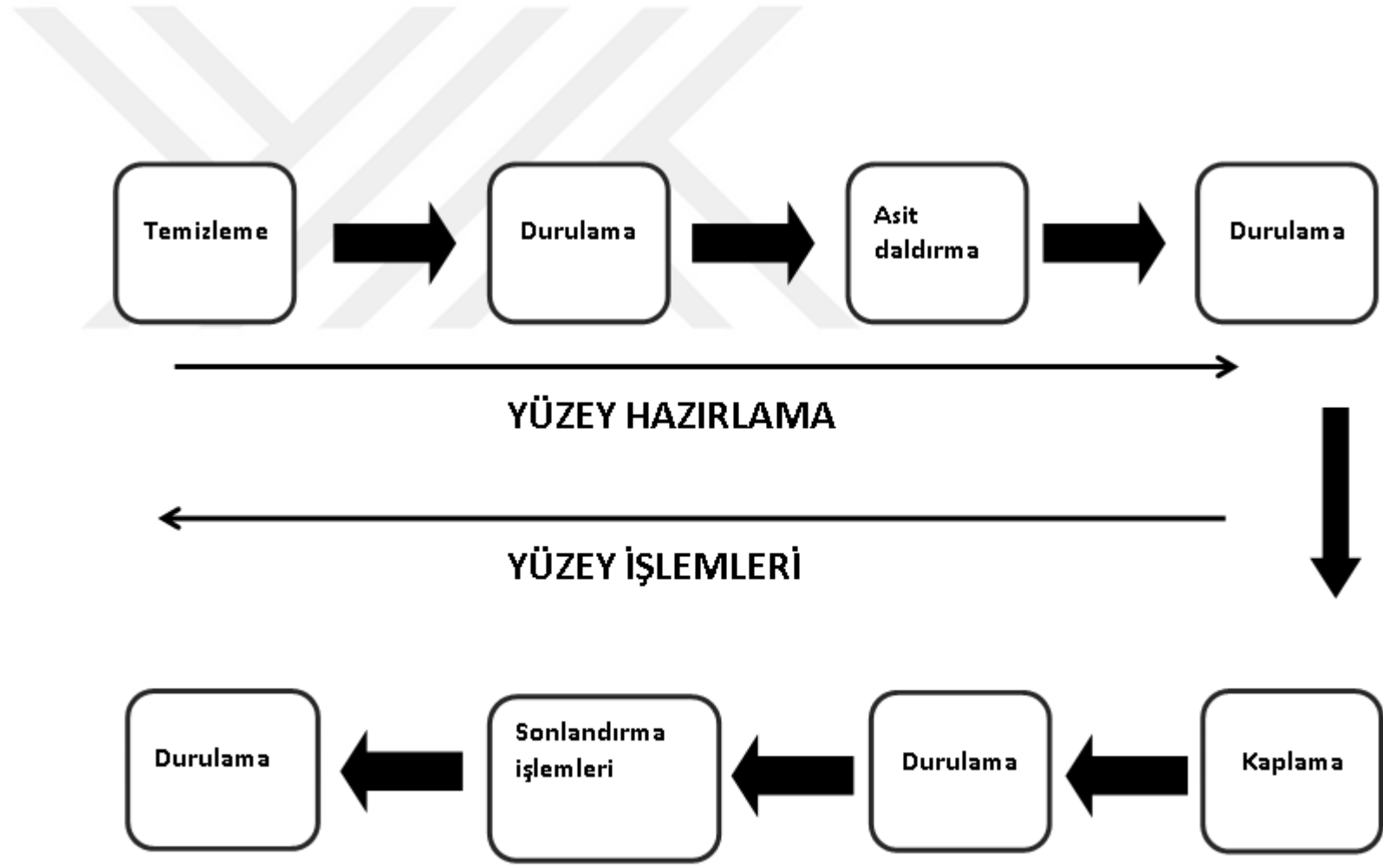


hücre testi ile denenerek daha sonra banyoda uygulanır. Böylelikle bir hata yapıldığında büyük hatalara sebep olmamış olunur.

## 2.6. Yüzey Hazırlama ve Yüzey İşlemleri

Kaplama yapılacak yüzeyin temizliğinin iyi yapılması kaplamanın yapışması için önemli bir noktadır. Elektrolitik metal kaplama öncesi yüzey hazırlama akış diyagramı Şekil 2.19'da verilmektedir. Yüzey temizliği, yüzeyin sadece yağ ve kirden arındırılması değil bunun yanı sıra sülfidler, oksitler ve diğer korozyon ürünleri gibi tabakaların da yüzeyden temizlenmiş olması demektir. Kaplamanın temiz yüzeye yapışması sıcaklığa veya diğer etkenlere bağlı olarak kaplamanın yüzeyden çıkmasını önler (Burakowski ve Wierzchon, 1998). Adhezyonu, iki farklı maddenin moleküller arası çekim kuvveti olarak tanımlayabiliriz

Yüzey hazırlama kısmında; kaplanacak olan parçanın yüzey kaplama işlemlerini engelleyecek yağ, kir, toz, oksit ve diğer kimyasalların giderilmesi için ön temizleme yapılmaktadır. Birinci adım genelde ya organik çözücünün ya da su bazlı temizleyicinin bulunduğu sisteme kaplanacak parçanın uygulanmasını gerektirmektedir. Temizleme işleminin ardından kaplanacak parçanın, parça üzerinde kalan temizleyici maddelerden arındırılması için su banyosunda durulanması gerekmektedir. Parça üzerinde hava ile temasında oluşabilecek herhangi bir oksit tabakasının giderilmesi için asit daldırma yapılmaktadır. Yüzey hazırlamada son adım ise; asit daldırma işleminde kaplanacak parçanın yüzeyinde kalan asit kalıntılarını gidermek için diğer durulama aşamasından oluşmaktadır. Yüzey hazırlama kısmı tamamlandıktan sonra yüzey işlem kısmı, kaplanacak parça yüzeyine esas değişikliğin yapıldığı kısımdır. Bu kısımda kaplanacak parçaya istenen son kaplamanın gerçekleştirilmesi için kaplama banyoları ve durulama serisinden oluşmaktadır (Parlak, 2008).



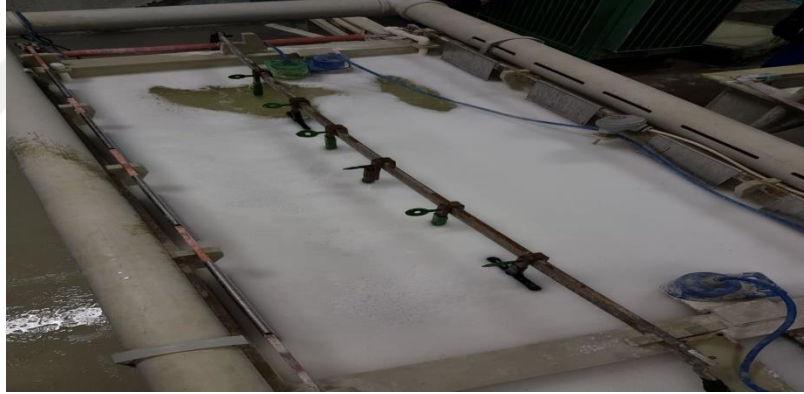
Şekil 2.19 Elektrolitik metal kaplama prosesi için akış diyagramı

### 2.6.1. Sıcak yağ alma

Kaplanacak parçanın yağ, kir, toz ve oksitlerden tamamen temizlenmiş olmalıdır. Bu sebeple parça kaplanmadan önce temizlenmelidir, Şekil 2.20.

Bu yüzden öncelikle alkali (bazik) ortamda sıcak yağ alma işlemi uygulanır. Parçalar kaplama aşamasına gelmeden önce birçok işlemden geçerler. Örneğin; kesme, bükme, preslerde şekillendirme gibi benzer işlemler yapılır. Bu tür işlemler yapılırken parçaya zarar vermeden yapılabilmesi parçalar yağlanır. Bu tür yağlar sıcak yağ alma banyolarında temizlenirler (Çetinkaya, 2006).

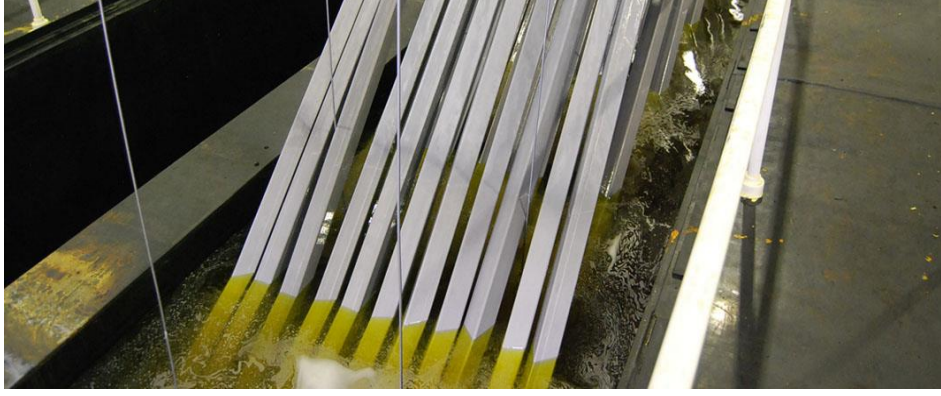
Sıcak yağ alma banyolarında  $pH > 7$  olmalıdır. Banyonun bazik olması sabunlaşmanın oluşmasını ve böylelikle üründeki yağın ürün yüzeyine herhangi bir zarar vermeden temizlenmesini sağlamaktadır. Bu banyoda kullanılan kimyasallar ise sodyum karbonat, sodyum metasilikat, sodyum fosfat, sodyum siyanür, sodyum hidroksit gibi kimyasallar olmalıdır.



Şekil 2.20 Sıcak yağ alma (Timay A.Ş)

### 2.6.2. Asidik temizlik (Asidik piklaj)

Parçalar her ne kadar yağlanmış olsada, ortam koşullarının yani sıcaklığının, neminin, pH'sının çok farklı olması sebebi ile çoğu zaman paslanmalar olabilir. Kaplamanın iyi yapışmasını sağlamak amacıyla da bu pasın yok edilmesi gerekir. Bu nedenle Şekil 2.21'de verilen 20–50% asit (sülfürik asit, nitrik asit) içeren banyolar kullanılır ve bu banyolara piklaj (pickling) banyosu adı verilir (Çetinkaya,2006).



Şekil 2.21 Asidik temizlik

### 2.6.3. Elektrolitik yağ alma

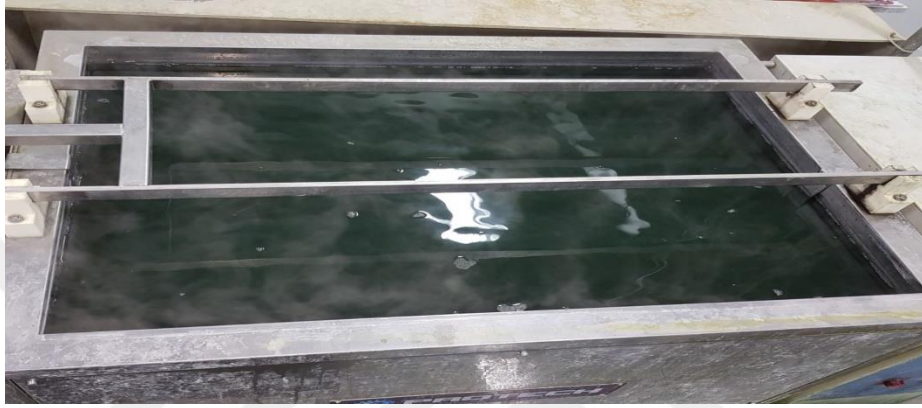
Gözle bakıldığında tam düz gibi görülen parçalar aslında düz değildir. Mikroskop altında incelendiğinde düz sanılan parçaların yüzeyinde mikro çukurcukların olduğu gözükür. Sıcak yağ alma banyolarının kompozisyonunda kullanılan kimyasallar genellikle büyük moleküler yapıya olmaları ve yağ tuttuktan sonra daha da şişmeleri sonucu, bu banyolarda mikro çukurcuklar tam temizlenemeyebilirler. Bu amaçla parçalar elektrolitik yağ alma işlemine alınır. Bu banyolar alkali karakterdedir. Bu banyoda işi yapan aslında sudur. Burada su elektroliz olarak katot üzerinde hidrojen gazı çıkar. Hidrojen gazı tüm en küçük molekül olup bu mikro çukurcuklar içinde de oluşur. Oluşan hidrojen gazı yukarı doğru çıkarken yüzeyi siler ve varsa yağı da sürükler. Ortamdaki az miktarda kimyasal da bu yağı çözer ve emülsifiye eder (Çetinkaya,2006).

### 2.6.4. Ultrasonik temizleme

İnsan kulağının duyamadığı, işitilebilen ses frekansından daha yüksek frekanslı ses dalgalarına Ultrasonik titreşimler denir. Transducer ise duyma sınırının çok üzerinde ses dalgaları üreten ve elektrik enerjisini ses enerjisine çeviren ultrasonik güç çeviricisidir. Sıvı ile transducer temas halinde ise sıvı aynı frekans ile titreşir ve bu titreşim sıvının karışmasına neden olur. Böylelikle de temizlenecek ürünün yüzeyinin temizlenmesini sağlar. Temizleme sırasında sıvıda genişmeden kaynaklanan küçük kabarcıklar ve boşluklar oluşur. Buna kavitasyon denir. Ürün yüzeyindeki kirler ise bu kabarcıkların sıkışması ile patlar.

Ultrasonik temizleme ürün yüzeyinde ulaşılabilen yerlerin ve katı kirlerin temizlenmesinde etkili olduğundan ultrasonik temizleme en çok tercih edilen yöntemlerden biridir, Şekil 2.22.

Bu yöntemde iyi sonuç alabilmek için doğru titreşim frekansı seçilmelidir. Frekans aralığı saniyede 20000 ile 100000 arasındadır. Aslında daha düşük frekanslar kavitasyon oluşumu açısından daha etkilidir ama gürültü üretmesi gibi bir dezavantajı vardır (Dikici, 2009).



Şekil 2.22. Ultrasonik yağ alma (Timay A.Ş.)

### **2.6.5. Durulamalar**

Kaplama işleminde önemli noktalardan birisi de durulama işlemidir. Çünkü banyolar arasındaki durulama iyi yapılmadığı takdirde ürün yüzeyindeki kimyasal bir sonraki banyoya taşınacaktır. Banyonun kirlenme süresi kısılacaktır. Bu sebepten dolayı ürünler temiz su ile durulanmalıdır. Durulama suları sık sık değiştirilmelidir.

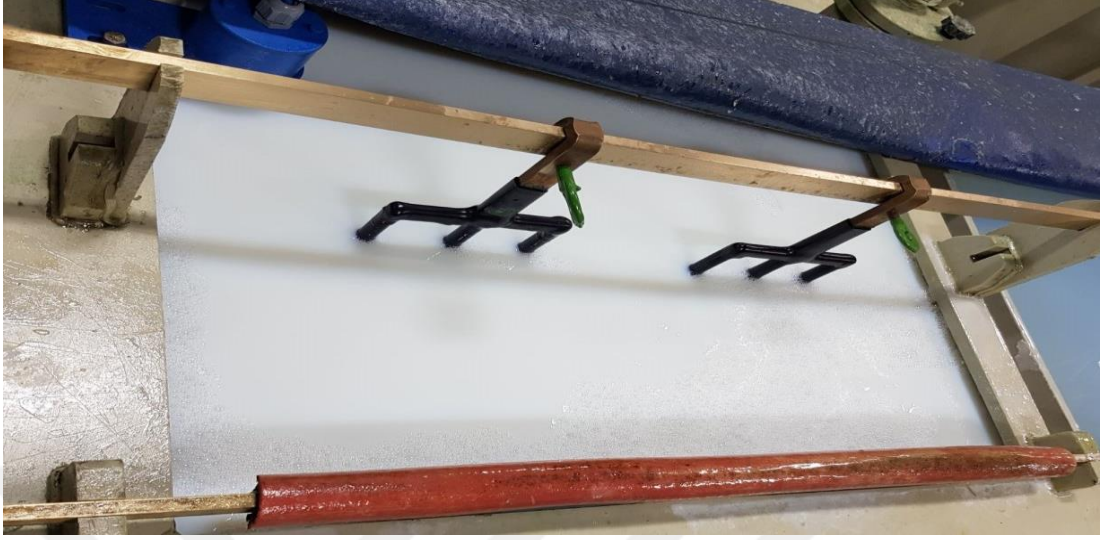
### **2.7. Kaplama Sonrası Ürünlere Uygulanan İşlemler ve Testler**

Kaplama işlemi bittikten sonra ürünlere birkaç test uygulanır. Bu testler bize ürünlerin korozyon, yıkama gibi işlemlere maruz kaldığında gösterdiği dayanma güçlerini önümüze serer.

#### **2.7.1. Lak kaplama-laklama**

Kaplama sonrası ürünler ince şeffaf ve renksiz bir lakla kaplanmalıdır. Bunun amacı ürünlerin kaplama sonrası renklerinin hava ile temas etmesi sonucu bozulmaması,

aşınmaya ve korozyona karşı dirençli olmalarıdır. Laklama kaplama ürüne koruyucu özellik sağlamaktadır. Lak kaplama Şekil 2.23’de verilmektedir.



Şekil 2.23. Lak kaplama (Timay A.Ş.)

Ürünlere laklama yaptıktan sonra kurutulmalıdır. Lak kaplamayı kurutma yöntemi 2 tanedir.

1. Havada kurutma
2. Fırınlayarak kurutma

Havada kurutma yönteminde lak ile kaplanan ürünler oda sıcaklığında bırakılarak kurutulur. Fırınlayarak kurutma yönteminde ise ürünler belli bir sıcaklık ve süre belirlenmiş fırınlarda kurutulur. Fırınlayarak kurutulan lak kaplama daha fazla koruma sağlar.

### 2.7.2. Korozyon testleri

Kaplanan ürünlerin korozyona karşı direncinin uzun ömürlü olması istenir. Bunu öğrenmek doğal ortamda uzun yıllar sürebilir. Bu sebepten dolayı kaplanan ürünlere uluslararası normlara sahip hızlandırılmış korozyon testleri kullanılmaktadır. Korozyon testlerinden en yaygın olarak kullanılanı tuz püskürtülerek yapılan paslandırma testidir. Bu testte kullanılan Şekil 2.24’de verilen cihazlarda sabit koşullar vardır ve kaplanmış ürünler belli bir açı ile içerisine konulduktan sonra ürünlerin yüzeyine %5’lik tuzlu su püskürtülür. Test sonucunda kaplanan ürünlerin ne kadar sürede paslandığı belirlenir ve hazırlanan raporlara not edilir (Çetinkaya, 2006).



Şekil 2.24. Tuz testi cihazı

### 2.7.3. Kaplama yüzeyi morfolojisi

Kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey morfolojisi gibi parametreler kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde etkili olabilmektedir.

Koruma özelliklerini, dekoratif ve teknik özellikleri önemli ölçüde etkileyen parametrelerden en temel parametre kaplama kalınlığıdır. Mekanik dayanım ve korozyon direnci kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça korozyona ve aşınmaya karşı kaplamanın koruma özelliği de artmaktadır (Burakowski ve Wierzchon, 1998).

Mikro ve makro seviyede malzeme yüzeyini korozyon ve aşınma gibi işlemlere karşı koruyan önemli faktörlerden bir tanesi yüzeydeki morfolojik yapılardır. Yüzey özelliklerini incelemede mikroskobun kullanımı ince detayların (tane sınırı, farklı fazlar, hatalar, vs.) incelenmesi imkanını yaratmıştır (Özkan, 2006). Kaplanacak malzeme yüzeyinde aşınma gibi çeşitli işlemler sonucu yüzey pürüzlülükleri (pikler ve çukurlar) oluşabilir. Malzeme yüzeyinde istenmeyen, düzgün olmayan yapılar oluşur. Yüzey pürüzlülüğünden kaynaklı olan hata ve kusurlar üzerinde üç boyutlu yapı etkilidir. Bu yüzden üç boyutlu yapının oluşumu kontrol edilmelidir (Burakowski ve Wierzchon, 1998).

Kaplama içinde yer alabilen, elektrokimyasal reaksiyona girebilen ya da yüzeyin düz bölgelerinde absorbe olabilen organik katkıları kullanıldığında pürüzsüz ve parlak kaplamalar elde edilebilmektedir (Popov vd, 2002a).

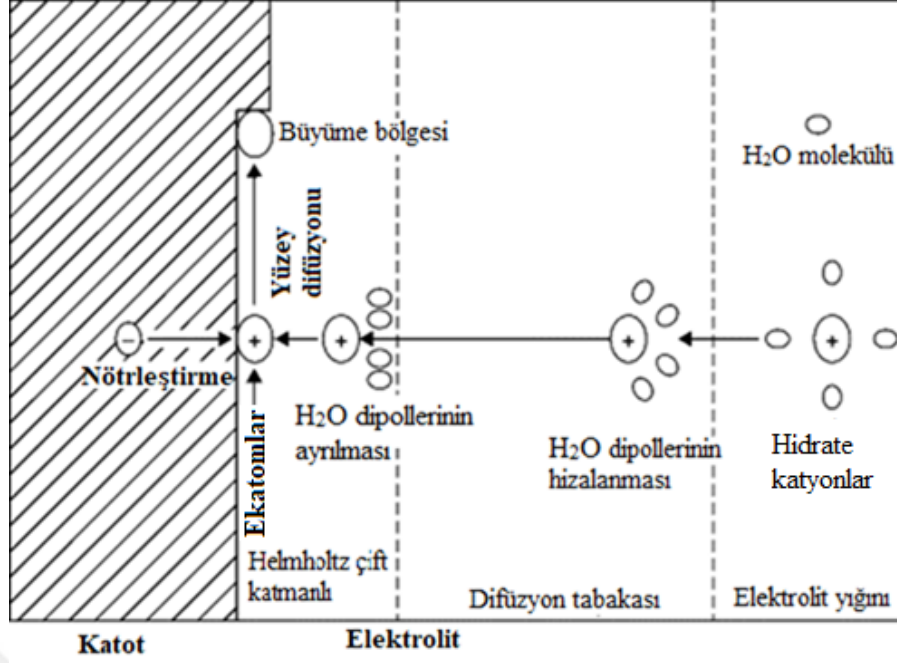
Sertlik, malzemenin yüzey hasarlarına karşı direnci ifade eder. Aşınma oranı ile yüzey sertliği ters orantılıdır (Özkan, 2006). Biriktirme sırasındaki sıcaklık artışı sertliğin düşüşüne neden olmaktadır. Kaplama sırasındaki organiklerin varlığı, kristalleşmeyi yavaşlatan inhibitörlerin olması, akım yoğunluğunun artması sertliği arttırmaktadır (Burakowski ve Wierzchon, 1998).

Artık gerilmeler, kaplama sırasında yüzeyin termal katsayılarındaki farklılığa ve kaplama malzemesine bağlı olarak şekillenir. Genellikle çekme gerilmeleri sakıncalı iken, basma gerilmeleri olumludur. Uygun malzeme ve uygun parametreler ile artık gerilmeler azaltılabilmektedir. Artık gerilmeler, elektrolitik kaplamalarda hidrojen iyonu ve diğer bileşenlerin derişimine, sıcaklığına, banyo tipine ve akım yoğunluğuna bağlıdır (Burakowski ve Wierzchon, 1998).

## **2.8. Metallerin Elektrobiriktirilmesi**

Metallerin elektrobiriktirilmesinde metaller çözeltiden metal örgüye taşınmakta ve metal iyonu indirgenmektedir (Zangari, 2010). Metallerin elektrobiriktirilmesi ile elektrokaplama, elektrokazanım ve elektroarıtım yapılmaktadır. Elektrobiriktirme tekniği iyi formüle edilmiş banyo olarak adlandırılan, metal tuzları ve komplekslerini içeren elektrolitten elektroliz vasıtası ile iletken bir yüzeyin kaplanmasıdır. Elektroliz hücresinde anot, katot ve elektrolit yer almaktadır. Basit metal tuzlarının bulunduğu elektrolitte metal iyonları hidrate iyonlar halinde bulunmaktadır. Şekil 2.25'de gösterildiği gibi, elektrik alanının etkisi altındaki iyonların indirgenmesinde hidratlanmış iyonların katot yüzeyine taşınması, difüzyon tabakasındaki su moleküllerinin hizalanması, Helmholtz çift tabakasındaki su moleküllerinin uzaklaşması, katot yüzeyindeki iyonların 'ekatomlar' olarak adsorpsiyonu, yüzey difüzyonu ve ekatomların büyüme noktasında kristal kafese dahil edilmesi aşamaları yer almaktadır. Kompleks iyonu içeren elektrolitlerden metallerin biriktirilmesi daha karmaşık olup, koordinasyon kürelerinden ligandların ayrılması aşamalarını içermektedir (Sobha, 2012).





Şekil 2.25. Meallerin katodik biriktirilmesindeki aşamalar (Sobha, 2012)

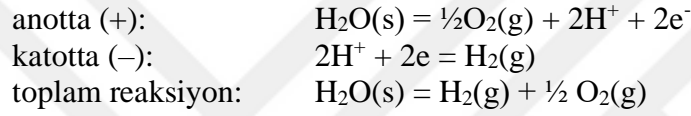
Katot/elektrolit ara yüzey bölgesinde meydana gelen elektrobiriktirme reaksiyonları heterojendir ve kütle aktarımı ve yük aktarım aşamalarını içerir. İndirgeme oranı ve dolayısıyla katodik akımı en yavaş basamak belirler (Sobha, 2012). Kaplama yüzeyindeki çekirdeklenme kaplanan yüzeyin kristal yapısına, spesifik serbest yüzey enerjisine, adezyon enerjisine, elektrot yüzeyinin kristal yönelmesine, kaplama ile kaplanan malzemenin kristal yapı uyumuna bağlıdır (Banthia vd, 2017).

Metallerin elektrobiriktirmesinde katot akımı verimliliği ekonomik sebepler açısından önemli önemlidir. Ayrıca kaplama kalınlığı ve kaplama için gerekli süre açısından da önemlidir (Brenner, 1963a). Toplam akım yoğunluğu metal biriktirme, hidrojen çıkışı ve ilaveten katkıların indirgenmesi için gerekli olan akımların toplamıdır. Elektrokimyasal olarak bakıldığında, metalin elektrobiriktirilmesine hidrojen çıkışı eşlik edebilmektedir. Hidrojen çıkışı yüzey özelliklerine etki etmekte, metal örgü içinde yer alarak kırılmalara sebep olabilmekte, donuk yanık yüzey şeklinde kaplamalara sebep olabilmektedir. Bu nedenle akım yoğunluğu, elektrolitin karıştırılması, kaplanan parçaların hareketi, banyo sıcaklığı ve hücre potansiyeli gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir (Brenner, 1963c; Zangari, 2010). Sulu çözeltilerde, toplam katodik akımı yeterince yüksekse ve söz konusu metalin sınırlayıcı akımını aşarsa hidrojen çıkışı kaçınılmazdır (Paunovic vd, 2010).

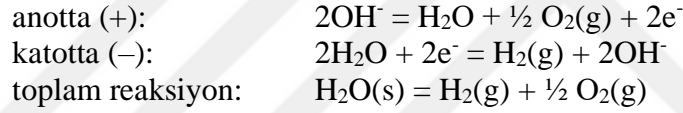
### 2.8.1. Hidrojen çıkışı

Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Faraday kanunlarına göre her bir amper saatte 0,037 g H<sub>2</sub> ve 0,298 g O<sub>2</sub> açığa çıkar. Standart şartlarda  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$  eşitliğine göre suyun elektrolizi için gerekli olan standart termodinamik voltaj 1,229 V olarak hesaplanmıştır. Çevre ile ısı alışverişinin olmadığı termonötral voltaj ise 1,48 V olarak hesaplanmış olup, bu voltaj üzerinde elektroliz yapıldığında ısı da açığa çıkmaktadır. Ancak suyun elektrolizi için termodinamik voltajdan daha yüksek voltaj uygulamak gerekmektedir (Grigoriev ve Fateev, 2017). Asidik ve bazik ortamda hidrojen çıkışı reaksiyonu (HER)

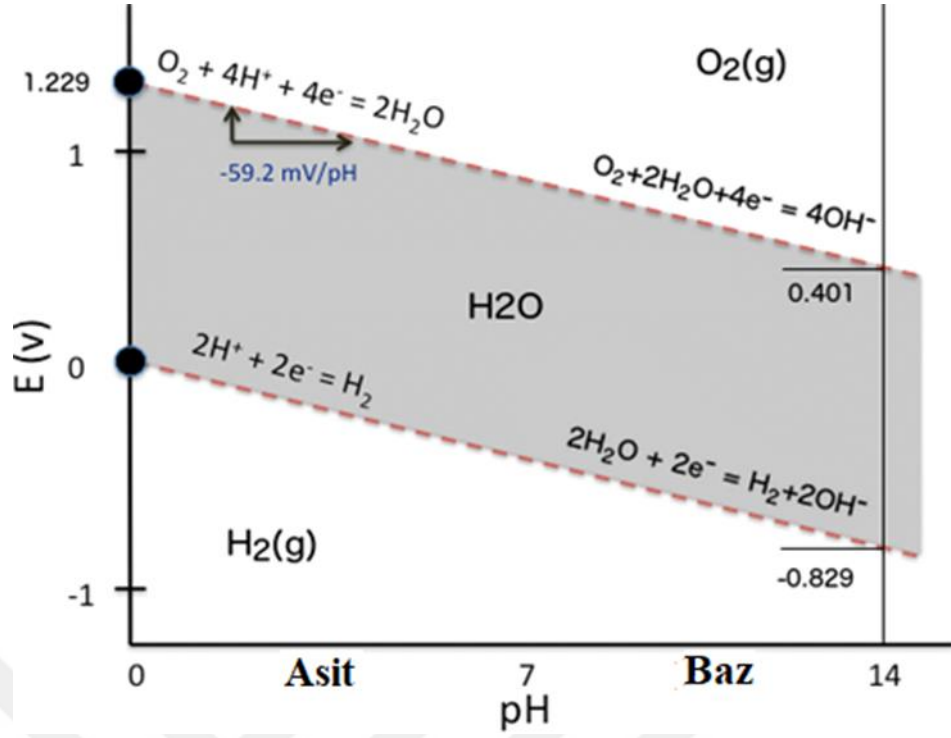
#### Asidik ortamda HER



#### Bazik Ortamda HER

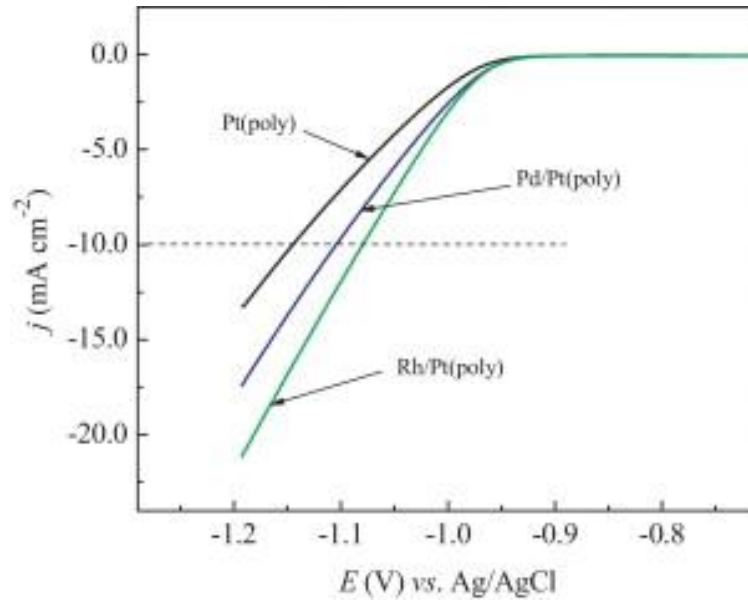


reaksiyonları oluşmaktadır. Suyun elektrokimyasal davranışı incelendiğinde pH'ya bağlı olarak oksijenin ve hidrojenin açığa çıkma potansiyeli değişkendir, Şekil 2.26. Anodun ve katodun aynı elektrolitte bulunduğu sistemde termodinamik potansiyel 1,23 V olup asidik ve alkali ortamda değeri değişmemektedir. pH=1'de anodun denge potansiyeli 1,229 V iken, katodun potansiyeli 0 V'dur. Alkali çözeltide ise standart katot potansiyeli 0,828 V iken, anot potansiyeli 0,401 V'dur.



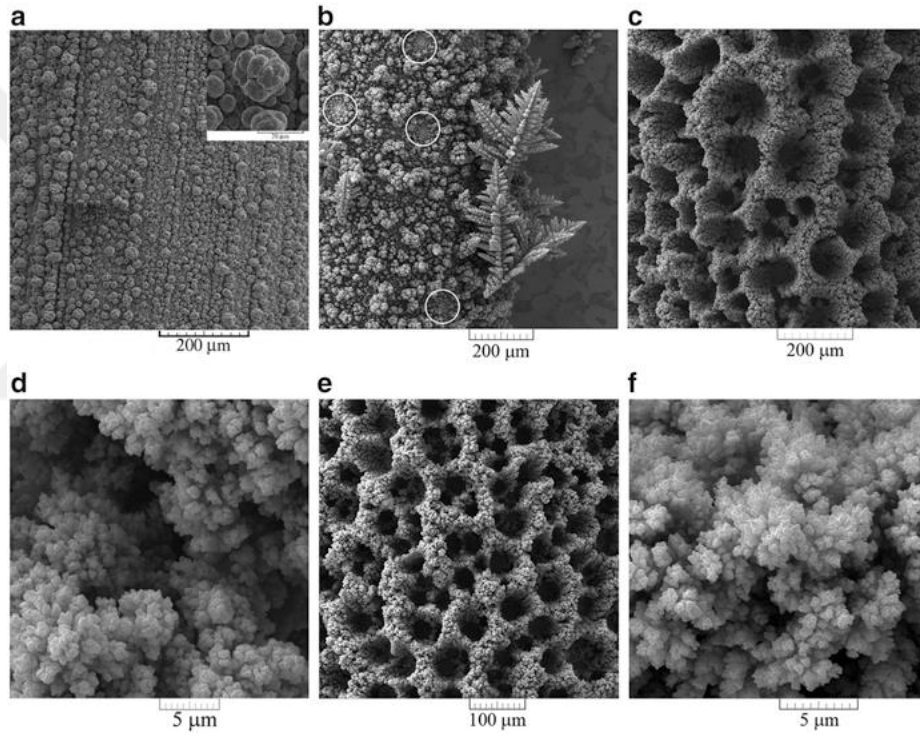
Şekil 2.26. pH'ya bağlı olarak oksijenin ve hidrojenin açığa çıkma potansiyeli (Anonim, 2017).

Smiljanic ve ark. polikristal platini (Pt(poly)), Pd ve Rh nanoadacıkları ile modifiye ederek alkali çözeltilerde elektrokatalitik HER aktivitelerini inceledi (Smiljanic vd, 2014). Pd ve Rh nanoadacıkları ile dekore edilmiş polikristal platinin elektrokatalitik HER aktivitesinin arttığı görüldü, Şekil 2.27.



Şekil 2.27. Pd/Pt(poly) ve Rh/Pt(poly) üzerinde DTV(Smiljanic vd, 2014)

Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır. Aşırı potansiyel, elektrottaki elektron aktarımı tepkimelerinin yavaş olması (yük aktarımı aşırı gerilim), elektrotta ulaşması gereken maddelerin yeterince hızlı gelmemesi (kütle aktarımı aşırı gerilim) ve elektrotta tepkimeye girecek maddenin bazen yavaş bir çözelti tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim) nedeniyle ortaya çıkar. Aşırı gerilim hidrojen çıkışını etkilemekte ve hidrojen çıkışı da Şekil 2.28'de görüldüğü gibi kaplama yüzeyi morfolojisinde önemli rol oynamaktadır (Popov vd, 2016). Hidrojen çıkışı çukur ve deliklerin oluşumuna sebep olarak tozlu bir kaplamaya sebep olabilir. Bunun yanı sıra hidrojen çıkışı çözeltide çalkalama işini yapabilmektedir (Pallin, 1969).



Şekil 2.28. 550 mV (a), 650 mV (b), 850 mV (c, d), ve 1000 mV (e, f) aşırı gerilimde elde edilen bakır elektrobirikirmelerin morfolojileri (Popov vd, 2016)

Camsı karbonun (GC) çalışma elektrotu, 2 cm<sup>2</sup> aktif alanlı platin elektrotun karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrotun kullanıldığı çalışmada klorür-glukonat çözeltisinde GC ve kalay kaplanmış GC elektrotun hidrojen çıkışına etkisi incelendi. Hidrojen çıkışına ilişkin katodik akım GC elektrotta 1400 mV ve kalay kaplı GC elektrotta ise -1100 mV da gözlemlendi. Kalay kaplı yüzeyde daha pozitif voltajda hidrojen iyonu indirgenmediği bildirilmektedir (Rudnik, 2013).

## 2.8.2. Organik katkıların elektrobiriktirmeye etkisi

Elektrobiriktirmede yüzey morfolojisinin istenilen özelliklerde olması için farklı organik bileşikler ilave edilmektedir. Bu organik katkıların çevreye zarar vermemesi önemlidir. Glukonat, glukohexanoat, tartarat ve sitrat gibi organik bileşikler çevre ile uyumludur (Survila, 2015b).

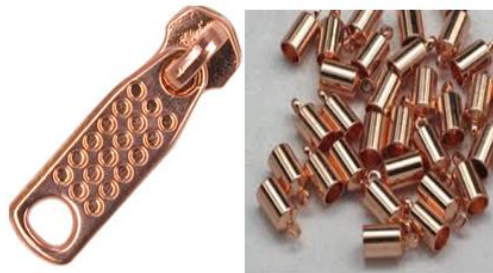
Ligandların kullanımı kullanılan çözeltinin pH kullanım aralığını da etki etmektedir. Bazı durumlarda da Sn(II) iyonunun Sn(IV)'e yükseltgenmesini engellemektedir. Kaplamanın parlak olması için butandiol, sintanol ve formaldehit kullanılmaktadır. Glukonatın ligant olarak kullanıldığı banyolarda özel olarak parlatıcı kullanılmasa bile parlak kalay kaplama elde edilebilmektedir (Hemsley ve Roper, 1979; Survila, 2015b).

## 2.8.3. Yaygın metal kaplamalar

Cu, Au, Ag, Ni ve Sn kaplamaları yaygın olarak yapılmaktadır.

### 2.8.3.1. Bakır kaplama

Bakır doğada yaygın olarak bulunur. Bakır elektriği iyi iletmektedir. Bunun yanı sıra uzama ve genişleme özelliği de vardır. Bakır çok değişik alanlarda kullanılır (Özlu, 2016). Asil metal içeren bakır alaşımları durumunda, alaşım elementlerinin oksitleri oksit tabakasında bulunabilir. Daha az asil metaller daha çok okside olur. Öte taraftan atmosferik oksidasyonun sıcaklığına ve süresine bağlı olarak, saf bakır yüzeyinde bakır (II) oksit CuO ve ya bakır (I) oksit Cu<sub>2</sub>O oluşur (Horton vd, 2015). Bakır kaplama; bakırın elektriği iyi iletmesinin yanı sıra, kaplama sonrası parlak görünüm, korozyona karşı koruma, yüzey pürüzlülüğünü giderme gibi sonuçlar elde edildiğinden dolayı tercih edilir, Şekil 2.29.



Şekil 2.29. Bakır kaplanmış metal aksesuarlar

Bakır banyoları pH'ı 7'nin üzerinde olan alkali bakır banyosu ve pH'ı 7'nin altında olan asidik bakır banyosu olarak 2 ana gruba ayrılır.

Alkali bakır kaplama banyoları siyanür içerir. Siyanürlü banyolarda bakır iyonu +1 yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Alkali siyanür bakır çözeltisi kaplanan ürün yüzeyinde ince ve homojen bir kaplama sağlaması sebebi ile tercih edilir. Siyanürlü çözeltilerin kaplamasında homojen bir kaplama oluşur. Siyanürlü bakır kaplama banyosuna “ince alt kaplama banyosu” da denilmektedir. Bunun sebebi ise ürün yüzeyine iyi bir yapışma istenir. Bu da siyanürlü bakır banyosu ile elde edilir. Alkali bakır banyosunun içeriği bakır siyanür ve potasyum siyanürdür. Sıcaklığın sık sık kontrol edilmesi gerekmektedir. Alkali bakır banyolarında sıcaklık düştükçe istenilen kalitede kaplama ve mikron kalınlığı elde edilemez. Siyanürlü bakır banyolarında banyoların sürekli karıştırılması zorunludur. Yoksa aksi takdirde banyolarda soluk ve donuk bir kaplama meydana gelir.

Asidik bakır banyolarında bakır iyonu +2 yükseltgenme basamağında bulunur. En çok kullanılan ve tercih edilen asitli bakır banyosu “bakır sülfat banyosu” olarak bilinir. Bakır sülfat banyosunun temel içeriği bakır sülfat (mavi vitriol) ve sülfürik asittir. Bu banyoda kullanılan anot ise fosforlu bakır anot (alaşımında az miktarda fosfor bulunduran bakır) olmalıdır. Fosforlu bakır anot tercih edilmesinin sebebi ise kaplama yüzeyinde hiç tortu bırakmamasıdır. Anot ne kadar düzgün çözünür ise kaplama yüzeyi de o kadar düzgün olur.

Asitli bakır banyoları ürün yüzeylerinin düzeltilmesi ve parlatılması gibi özellikleri olmasından dolayı tercih edilmektedir. Asitli bakır banyolarının birikme hızının yüksek olması (mikron kalınlığı), maliyetinin düşük olması, zehirleyici etkisinin az olması gibi avantajları da vardır. Parlak nikelaj yapımı öncesi ilk kat olarak uygulanırlar.

Asidik bakır kaplama banyosundaki amaçlardan biri olan yüzey parlaklığı için parlaticıya gerek duyulur. Banyonun sıcaklığının artmaması bu organigin bozulmaması için bir önlemdir. Eğer sıcaklık artarsa parlaticı organik bozulur, daha fazla organik ilave etmek zorunda kalınır ve çözelti kirlenir. Parlaticının bozulması kaplamanın parlak olmamasına sebep olur. Bir de asidik bakır banyosunda genelde hava ile karıştırma kullanılır. Bu banyoda pH değeri de çok önemlidir. Çünkü pH yükselirse asitli bakır kaplama kırılabilir ve donuk olur.

### 2.8.3.2. Altın kaplama

Kaplama, metal yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebilir ve çeşitli görünümlerle sonuçlanabilir. İstenen özellikleri elde etmek için farklı metaller ve alaşımları kaplanmaktadır (Schlesinger ve Paunovic, 2010). Altın kaplama, genellikle metal yüzeyin pasifleşmesi için veya altın görünümü vermek için ucuz metaller elde etmek için kullanılır. Elektronik endüstrisinde altının üstün özellikleri sebebi ile yaygın kullanımı altının elektrokaplamasında gelişmesine sebep oldu. Altın metaller arasında en iyi üçüncü elektrik ve ısı iletken olup aşınma direnci ile de öne çıkmaktadır. Altının kimyasal direnci sebebi ile yüzeyinde oksit tabakası oluşmaz ve nedenle de elektriksel kontaklarda yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle entegrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Altın termokompresyon ile 300-400 C de baskı altında yada ultrasonik enerji ile 150-200 C de termosonik bağlanma yaparak kaynaklanabilmektedir.

Altın +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. İndirgenme potansiyeli 1,71 V olan  $Au(I)_{(aq)}$  kompleksi siyanür ilave edildiğinde indirgenme potansiyeli -0,611 V olan  $[Au(CN)_2]^-$  ne dönüşmektedir. Siyanür ligandı varlığında  $Au(I)$  iyonunun indirgenme potansiyelinin düşmesi  $[Au(CN)_2]^-$  kompleks iyonunun kararlılık sabitinin  $10^{39}$  olmasıdır. Kompleksin kararlılık sabitine göre merkez atomun indirgenme potansiyeli de değişmektedir. Alkali siyanür banyoları en yaygın kullanılan altın banyolarıdır. Alkali siyanür banyolarında yüksek pH ve siyanür ligandının fazlası kullanılır. Asidik siyanür banyosunda ise pH=4'de sitrat banyosu kullanılır. Asidik banyolarda diğer metaller ile birlikte elektrobiriktirme mümkün olduğu için sert altın kaplaması eldesinde kullanılır (Kohl, 2010).

### 2.8.3.3. Gümüş kaplama

Gümüş, bakır ve altın en iyi üç iletkenidir. Elektrik iletkenliği yüksek yüzeyler istendiğinde gümüş kaplama yapılmaktadır. Cam ve seramik yüzeylere elektrotsuz ve iletken yüzeylere elektrolitik gümüş kaplama yapılabilmektedir. Elektrotsuz gümüş kaplamaların karasız olması sebebi ile uzun süre kullanılamaz. Elektrobiriktirmede istenilen kaplamalara göre farklı bileşim kullanılmaktadır. Dekoratif amaçlı kaplamalarda düşük gümüş derişimi tercih edilir. Alkalın siyanür banyoları gümüş kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Schlesinger, 2010).

#### 2.8.3.4. Nikel kaplama

Nikel elektrobiriktirme dekoratif, fonksiyonel ve elektro şekillendirme olmak üzere üç kategoride yer alır. Nikel iyi bir kaplama malzemesidir ve parlak siyah kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır, Şekil 2.30. Siyah kaplamalar dekoratif veya güneş enerjisi panellerine yaygın olarak kullanılır. Elde edilen kaplama filmler yüksek mekanik özelliklere (aşınma direnci), korozyona karşı iyi bir dirence ve güneş enerjisi absorplama kapasitesine sahip olmalıdır. Hem dekoratif hem de güneş enerjisi absorplama için kullanılan siyah kaplamalar çoğunlukla sıvı faz çökeltme veya buhar faz çökeltme ile hazırlanır. Siyah nikel ve siyah krom en önemli elektro-galvanizli malzemelerdir, buhar fazı biriktirme ile hazırlanan filmler esas olarak titanyum alaşımları ve karbon bazlı malzemeleri içerir. Siyah nikel, siyah çinko, siyah krom, siyah fosfat ve siyah molibden bazlı alaşımlar, sıvı faz birikimi ile elde edilen en çok bilinen siyah kaplamalardır (Takadoun, 2010).



Şekil 2.30. Nikel kaplamanın kullanım alanları (Sahoo ve Das, 2011)

Elektrobiriktirme yönetimi ile hazırlanan siyah nikel kaplamalar sülfat, klorür veya sülfat ve klorür karışımı banyolar kullanılarak hazırlanabilmekte, siyah renk ise, Şekil 2.31, ZnS ve NiS partikülünün oluşumundan kaynaklanmaktadır (Jeeva vd, 2016; Takadoun, 2010). Ancak nikel duyarlılığı olan kişilerde alerjik reaksiyonlara sebep olduğu için cilde temas eden eşyalarda kullanılması yasaklanmış ve nikel içermeyen parlak siyah kaplamalar kullanılmaya başlanmıştır (Miyashita ve Kurihara, 1970).





Şekil 2.31. Dekoratif amaçlı Nikel kaplanmış araba jantı

#### **2.8.3.5. Kobalt kaplama**

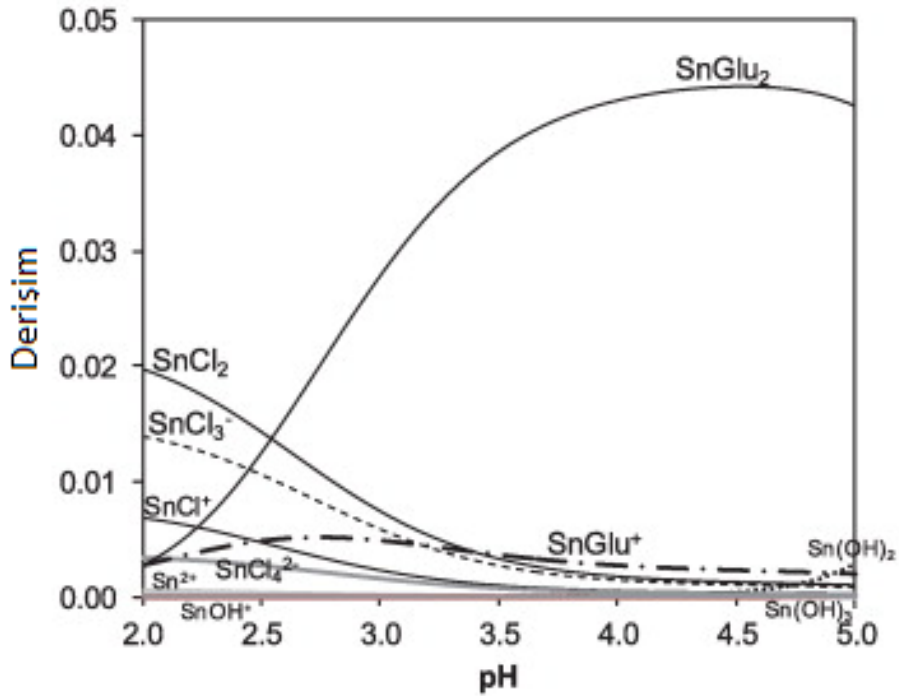
Kobalt mükemmel korozyon önleyici performansı nedeniyle elektro kaplamada da yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik endüstrisi, havacılık teknolojisi ve otomobil şirketi gibi alanlarda kaplama olarak kullanımı oldukça yaygındır. Normal şartlarda yağlayıcı olarak organik katkıları kullanılabilir. Ancak tıbbi cihazlar, havacılık ve uzayda düşük sürtünme özelliklerinden dolayı yağlayıcı olarak kullanılan kaplamalar kullanılmaktadır. Kobalt kendi kendine kuru yağlayıcı özelliği olan kaplama olarak kullanılabilir (Friedman vd, 2007).

#### **2.8.3.6. Kalay kaplama**

Kalay gümüş beyazlığında ve dövülebilir bir metaldir. Kurşun ile alaşım haline gelebilir ve böylece kolayca levha veya tel haline getirilebilir. Lehimlenebilme özelliği yüksek olması ve korozyona karşı yüksek direnç göstermesinden dolayı birçok sektörde tercih edilmektedir. Esneklik özelliğinden dolayı otomotiv ve tekstil gibi birçok sektörde de kullanılmaktadır. Kalay kaplama toksik olmadığından dolayı mutfak eşyalarının kaplanmasında da rahatlıkla kullanılmaktadır. Kalay, yüksek korozyon direnci, toksik olmaması ve iyi lehimleme özellikleri nedeniyle elektro

kaplamada yaygın olarak kullanılan metallere biridir. Bu nedenle gıda endüstrisi için kalay kaplı metaller, bakır için koruyucu kaplamalar, metal tabakaların yüzeyde çözünürlüğünü arttırmak ve metalleri korozyondan korumak için kullanılmaktadır (Rudnik, 2013; Schlesinger ve Paunovic, 2010). Kalay elektrobiriktirmelerinde istenen kalite ve morfoloji açısından çeşitli banyo kompozisyonları kullanılmaktadır. Asit banyoları organik katkı maddeleri içeren asit kalaylı sülfat solüsyonlarıdır, alkali banyolar ise stannat veya stannit çözeltileri olabilir (Baier ve Angles, 1939).

Glukonat-klorür iyonları içeren çözeltide farklı Sn(II) türleri yer almaktadır. Çizelge 2.1’de Sn(II) türlerinin denge katsayıları yer almaktadır. Sn(II) iyonunun hidroliz olması ve çözeltide farklı Sn(II) türlerinin oluşması sebebi ile türlerin derişimlerini bulmak kolay değildir (Rudnik ve Włoch, 2013). pH değişimi ile türlerin değişimi Şekil 2.32’de yer almaktadır. pH artışı ile klorür türlerinin derişimi azalmakta ve glukonat türünün derişimi artmaktadır.

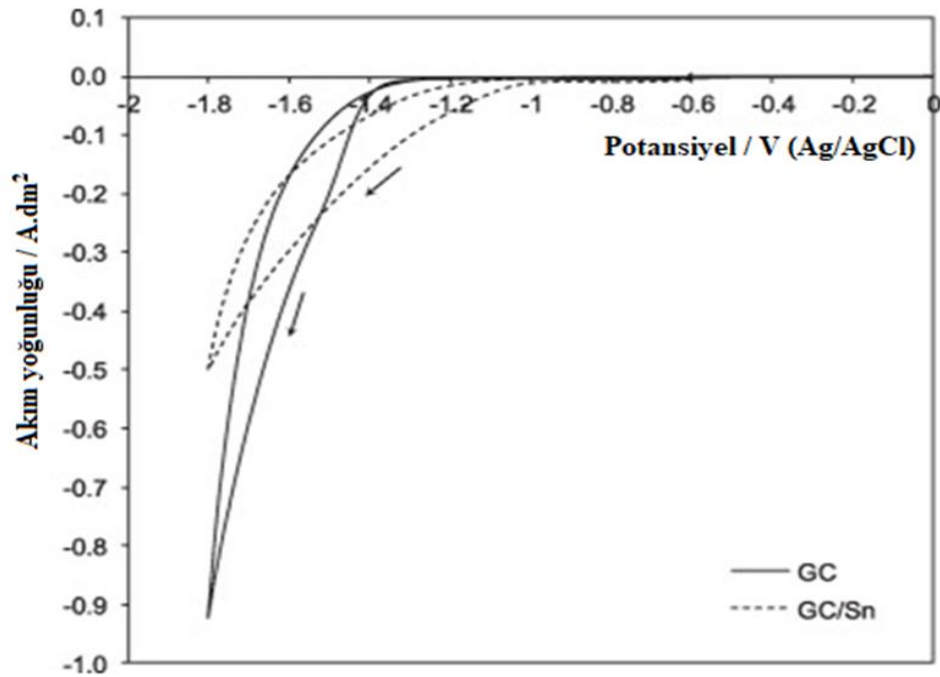


Şekil 2.32. Glukonat-klorür çözeltisinde Sn(II) türleri (Rudnik ve Włoch, 2013)

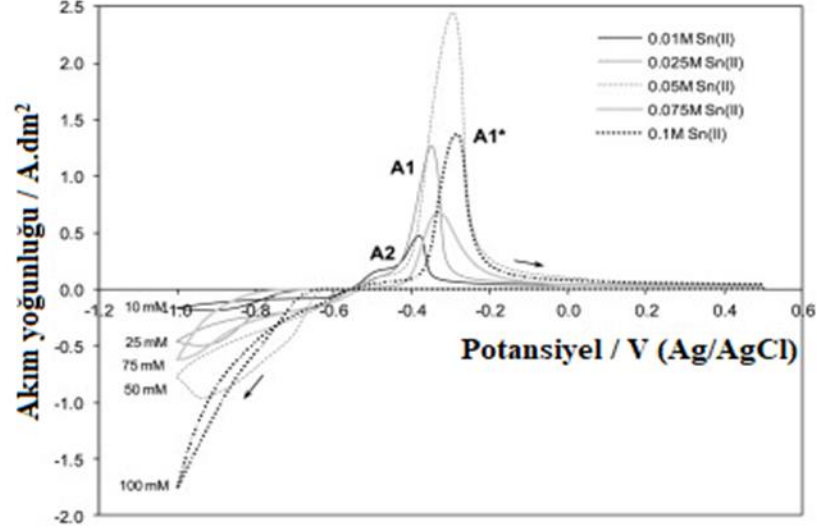
Camsı karbona Sn(II) birikmesi -0,7 V’da başlamakta olup hidrojenin indirgenebileceği potansiyele göre oldukça pozitif bölgede yer almaktadır, Şekil 2.33. Şekil 2.34’de farklı Sn(II) derişimlerinde alınan voltammogramda Sn(II) indirgenmeleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. Sn(II) bileşikleri denge katsayıları

Reaksiyon		Denge katsayısı
$\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnOH}^+ + \text{H}^+$	$\beta_1 = \frac{[\text{SnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	$\log \beta_1 = -4,1$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$\beta_2 = \frac{[\text{Sn(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Sn}^{2+}]}$	$\log \beta_2 = -7,8$
$\text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	$\beta_3 = \frac{[\text{Sn(OH)}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{Sn}^{2+}]}$	$\log \beta_3 = -17,6$
$\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{SnCl}^+$	$\beta_4 = \frac{[\text{SnCl}^+]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]}$	$\log \beta_4 = 1,42$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{SnCl}_2$	$\beta_5 = \frac{[\text{SnCl}_2]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}$	$\log \beta_5 = 2,18$
$\text{Sn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{SnCl}_3^-$	$\beta_6 = \frac{[\text{SnCl}_3^-]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}$	$\log \beta_6 = 2,33$
$\text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{SnCl}_4^{2-}$	$\beta_7 = \frac{[\text{SnCl}_4^{2-}]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$	$\log \beta_7 = 2,03$
$\text{Sn}^{2+} + \text{Glu}^- \leftrightarrow \text{SnGlu}^+$	$\beta_8 = \frac{[\text{SnGlu}^+]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Glu}^-]}$	$\log \beta_8 = 3,01$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Glu}^- \leftrightarrow \text{SnGlu}_2$	$\beta_9 = \frac{[\text{SnGlu}_2]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Glu}^-]^2}$	$\log \beta_9 = 5,29$
$\text{H}^+ + \text{Glu}^- \leftrightarrow \text{HGlu}$	$K_a = \frac{[\text{HGlu}]}{[\text{H}^+][\text{Glu}^-]}$	$\log K_a = 3,6$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_{2(s)}$	$L = [\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$\log L = -25,30$



Şekil 2.33. Klorür-glukonat çözeltisi DV'si, GC ve Sn-kaplanmış GC (Rudnik ve Włoch, 2013)



Şekil 2.34. 0,2 M glukonat çözeltisinde Sn(II) DV'si (Rudnik ve Włoch, 2013)

Hidrojen çıkışının olduğu sınır akım yoğunluğu dışında Sn(II) biriktirildiği takdirde kıvrılmanın olduğu gözlemlendi. Hidrojenin kaplamada iç sitresi artırması sebebi ile bükülmenin olduğu değerlendirilmiştir. Akım yoğunluğu değişimi de mikroyapı birikmesine sebep olmaktadır (Zangari, 2010).

## 2.9. Alaşımların Elektrobiriktirilmesi

Alaşım, iki ya da daha çok metalin genelde ergitilmesi ile birbiri içinde çözünmesi ile oluşan metallere alaşım denilmektedir ve bir ametal ile metalin birleşmesinden de oluşmaktadır. Örnek olarak demir karbon alaşımından oluşan çelik verilebilir (Düzgün, 2007). Alaşım biriktirme, tek metallerin elektrobiriktirme kullanılarak elde edilemeyen özelliklere sahip kaplamalar sağlar. Alaşımlı kaplamalar, farklı kompozisyon aralıklarında farklı özelliklere sahiptir. Kompozisyona bağlı olarak daha yoğun, daha sert, daha fazla korozyona dayanıklı, daha koruyucu, daha sert ya da daha fazla aşınmaya dayanıklı olabilirler.

Alaşımlar homojen (tek fazlı) ve heterojen (iki fazlı) olarak sınıflandırılabilir. Homojen alaşımlar katı çözelti ve intermetalik bileşik olarak ikiye ayrılırken heterojen alaşımlar katı çözelti, intermetalik bileşikler ve hemen hemen alaşım oluşturmamış elementler olarak üçe ayrılmaktadır (Brenner, 1963b).

Elektrobiriktirme yarı iletken ince filmlerin hazırlanması için çok avantajlı bir tekniktir olup iki ya da daha fazla bileşenli alaşımların sentezi için de uygundur. Ayrıca

düşük sıcaklıkta kolaylıkla uygulanabilmeleri, tekrarlanabilirlikleri, düşük maliyetleri sebebi ile endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir (Beraich vd, 2019).

### **2.9.1. Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımlar**

Elektrobiriktirme ile hazırlanmış olan alaşımlar genelde alaşımı oluşturan metallere daha sağlam, daha sert, daha parlak ve korozyona karşı daha dayanıklı olmaktadır. Hazırlanmış bu alaşımlara Fe-Zn, Cu-Ni, Pb-Sn, Ni-Mo, Ni-W, Fe-Ni vb. örnek olarak verilebilir. Bu alaşımlar dekoratif görünüm ve korozyona karşı koruma amaçlı kullanımlarının yanı sıra bazı proseslerde katalizör olarak da kullanılabilir (Brenner, 1963c).

Brenner elektrobiriktirme ile elde edilen alaşımları 5 gruba ayırmıştır.

- Düzenli Birikme
- Düzensiz Birikme
- Denge Birikme
- Anormal Birikme
- Etkinleştirilmiş Birikme

#### **2.9.1.1. Düzenli birikme**

Düzenli birikme sisteminde kaplama difüzyon kontrollü olmaktadır. Katot difüzyon tabakasındaki metal iyonunun konsantrasyonu ile biriken maddenin bileşimi değişmektedir. Çözelti sıcaklığının artmasıyla, çözeltinin karıştırılmasıyla, akım yoğunluğunun azalmasıyla ve çözeltideki toplam metal konsantrasyonunun artmasıyla daha kolay indirgenebilen metalin alaşımdaki yüzdesi artmaktadır. Serbest metal iyonlarının bulunduğu çözeltilerde genellikle düzenli birikme seyredilmektedir. Ama iyonların kompleks halde bulunduğu çözeltilerde de görülebilir. Düzenli birikmeye örnek olarak, Ag-Cu, Cd-Zn, Mn-Ni, Bi-Cu alaşımları verilebilir.

#### **2.9.1.2. Düzensiz birikme**

Düzensiz birikme sisteminde kaplama difüzyon kontrollü olmayıp metallere potansiyellerindeki değişiklikler ile kontrol edilmektedir. Metallerin statik potansiyellerine kompleksleştiricinin konsantrasyonu etki etmektedir. Düzensiz birikme kompleks iyonları içeren çözeltide meydana gelirken statik potansiyelleri

birbirine yakın ve katı çözelti oluşturabilen metalleri içeren sistemlerde de meydana gelir. Düzensiz birikmeye örnek olarak, Cd-Cu, Sn-Zn ve Cu-Zn alaşımları verilebilir (Düzgün, 2007).

### **2.9.1.3. Denge birikme**

Denge birikme sisteminde kaplanacak olan iki metal kimyasal olarak dengededirler ve birikmiş maddedeki metal oranları ile çözeltideki oranları aynıdır. Denge birikme bu sebepten dolayı “normal birikme” olarak da adlandırılmaktadır. Düzenli ve düzensiz birikme sistemleri ise bir metalin diğerine alaşımdaki oranı, metallerin çözeltideki oranından çok büyük olmasından dolayı “tercihli birikme” olarak adlandırılmaktadır. Denge birikmeye örnek olarak, asidik çözeltilerden hazırlanan Sn-Pb ve Bi-Cu alaşımları verilebilir.

### **2.9.1.4. Anormal birikme**

Anormal birikme sisteminde daha zor indirgenebilen metal daha çok biriken metaldir. Fakat bu birikme sistemi çok özel çözelti konsantrasyonu ve deney şartlarında görülmektedir. Anormal birikme sistemine çok az rastlanmaktadır. Genelde rastlanılan birikme sistemi yukarıda bahsetmiş olduğumuz üç birikme sistemidir. Anormal birikmeye örnek olarak, Ni-Co, Zn-Ni, Zn-Fe alaşımları verilebilir. Anormal birikmeye en çok demir, kobalt ve nikelin yani demir grubu metallerinin oluşturduğu alaşımların biriktirilmesinde rastlanılır (Düzgün, 2007).

### **2.9.1.5. Etkinleştirilmiş birikme**

Etkinleştirilmiş birikme sisteminde alaşımı oluşturan metallerin hangisinin daha çok biriktiği konusunda herhangi bir bilgi sahibi olunamamaktadır. Bu sisteme germanyum, molibden ve tungsten gibi tek başına birikemeyen metallerin birikmesi sırasında rastlanılır. Anormal birikme ve etkinleştirilmiş birikme “olağandışı elektrobirikme” olarak da adlandırılmaktadır (Tsai vd, 2002).

## **2.9.2. Alaşım biriktirmesinde etki eden faktörler**

Statik elektrot potansiyeli, dinamik elektrot potansiyeli, kaplama çözeltilerinin doyurulması, kompleksleştirici etkisi, ilave ajan, tuz etkisi, pH etkisi, akım yoğunluğu

etkisi, sıcaklık, çözeltilinin karıştırılması ve katot yüzeyi alaşım kaplamasında önem arz etmektedir.

Elektrot ve elektrolit arasından herhangi bir akımın geçmediği durumdaki elektrot potansiyeline statik elektrot potansiyeli denmektedir. Statik elektrot potansiyelleri, metallerin birikebildiği en pozitif potansiyeller olmasına rağmen birikme potansiyeli standart potansiyellerden daha negatiftir. Bunun sebebi ise birikme sırasındaki polarizasyondur. Metallerin statik elektrot potansiyelleri, klorür ve sülfat tuzlarını içeren asidik çözeltilerden elde edilmektedir.

Elektrot ve elektrolit arasından belirli bir akımın geçtiği durumdaki elektrot potansiyeline dinamik elektrot potansiyeli denmektedir. Alaşım oluşturulmasında metallerin biriktiği potansiyeldir. Statik potansiyelden ise dinamik potansiyel çok daha önemlidir. Polarizasyondan kaynaklı olan metal birikmesinde dinamik potansiyel statik potansiyele göre daima daha negatif olur.

Kaplama çözeltilisinin doyurulması, çözeltideki metal konsantrasyonu alaşımın bileşimi ile çeşitlilik gösterdiğinden dolayı önemli bir faktördür. Kaplama çözeltilisinin doyurulması için çözünen anot kullanılabilir ya da çözeltiliye metal tuzları eklenebilir. Fakat metal tuzları eklenmesi sırasında çözeltiden uzaklaşan miktar ile aynı oranda ilave edilmesine dikkat edilmelidir.

Kaplama çözeltilisine kompleksleştirici ilave edilmesi genellikle daha kolay indirgenebilen metalin birikme potansiyelinin düşmesine sebep olur. Böylece kaplanacak iki metalin potansiyelleri birbirine yaklaşmış olur. İlave edilen kompleksleştiricinin konsantrasyonu arttıkça potansiyeldeki kayma da artar ve böylece alaşımdaki yüzdesi diğerine göre fazla olan türün oranı düşer. Çünkü kompleksleştirici etkisi ile potansiyeli daha negatif değere kayacağından dolayı daha zor indirgenmesine sebep olmaktadır. Ama bu durum kaplama sisteminin türüne göre de değişmektedir.

Alaşım birikmesini sağlamak için bazı durumlarda kaplama çözeltilisine ilave bir ajan eklenmesi gerekmektedir. Bu ilave ile metallerin birikme potansiyelleri birbirine yaklaşıyor metallerin alaşım olarak birikmeleri sağlanabilir. İlave edilen ajan inorganik ya da bilinmeyen bir kimyasal yapıya sahip olan ajanlar olabileceği gibi yüksek molekül ağırlıklı olan protein, jelatin gibi organik maddeler de olabilir.

Çözeltiye ilave edilen tuz genellikle iletkenliği arttırmak için kullanılır. Bu kavrama zıt olan örnek az olsa da görüldüğü durumlar mevcuttur. Örnek olarak, nikel ve demirin siyanür çözeltisi içinde alaşım biriktirilmesi sırasında çözeltiye potasyum klorür tuzu ilave edilmesi, alaşımda demirin birikmesini engellemiştir.

pH'ın alaşım bileşimine ne yönde etki edeceği tam olarak bilinmemektedir. Bazen pH alaşım bileşimini hiç etkilemezken bazen de alaşım bileşiminde çok etkili olmaktadır. Bu duruma örnek olarak, kompleks iyonları içeren çözeltilerden oluşan alaşımlar pH değişiminden oldukça etkilenirken, basit metal iyonlarını içeren çözeltilerden oluşan alaşımlar pH değişiminden oldukça az etkilenmektedirler.

Alaşım biriktirilmesinin en önemli faktörlerinden bir tanesi akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun alaşım bileşimine etkisi, katot potansiyeli ve difüzyon kontrolü olarak iki noktada incelenir. Akım yoğunluğunun artması katot potansiyelini daha negatif değere kaydırır. Böylece kaplamada daha zor indirgenebilen metalin birikmesine neden olur ve daha zor indirgenebilen metalin alaşımdaki miktarı artar. Difüzyon teorisine göre, bir metalin birikme oranının üst limiti vardır. Bu üst limit ise metal iyonlarının difüzyon tabakasına hareketi ile belirlenir. Kolay indirgenebilen metalin birikme oranı, bu metalin birikme oranının üst limitine çok yakındır.

Sıcaklık kaplama sistemindeki bazı parametrelerin değişmesine sebep olduğundan dolayı alaşım bileşimini de etkilemektedir. Sıcaklık ile değişen parametreler ise polarizasyon, katot akım verimi ve konsantrasyondur. Polarizasyon sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Böylece metallerin birikme potansiyelleri daha pozitif olur ve birikim kolaylaşır. Katot akım verimi sıcaklık ile değişerek alaşım bileşiminin değişmesine sebep olur. Bu durum örnek ile anlatılır ise, bakır biriktirilmesi sırasında sıcaklık artarsa bakırın katot akım verimi artar ve sıcaklık ile değişmeyen bir metal ile bakır alaşım oluştururken bakır metali alaşım içinde zor indirgenebilen metal olsa dahi alaşım içindeki bakır miktarı artar. Sıcaklık artışı katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonunu artırır. Difüzyon tabakasındaki konsantrasyonun artması daha fazla metal iyonunun indirgenmesini sağlar.

Alaşım biriktirilen çözeltinin karıştırılması katot difüzyon tabakasını inceltir ve direkt alaşım bileşiminin değişimine neden olur. Çözeltinin karıştırılması aynı zamanda tabakadaki metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasını ve çözelti ile tabakadaki iyon derişiminin birbirine yaklaşmasını sağlar. Çözeltinin karıştırılması



bölgesel konsantrasyon farklılıklarını önlemektedir fakat aşırısı katoda doğru olan hareketin düzensizliğine neden olur. Bu sebeple çözelti karıştırmada silindirik elektrot kullanılır. Çözelti içerisinde dönen bu tip elektrotlara ise döner disk elektrot denir.

Yüzeyde biriken alaşım, katot olarak kullanılan elektrotun cinsi değişikçe değişmektedir. İyi bir alaşım biriktirmek için katot yüzeyine kimyasal veya mekanik önileşim uygulanması gerekmektedir. İyi bir elektrokaplama yapmak için önileşim çok önemlidir çünkü yapılan önileşim kaplamanın yüzeye iyi tutunmasını sağlamaktadır. Katot yüzeyinde kaplamayı engelleyecek kirlilikler bulunabilir bunları fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yüzeyden uzaklaştırmak gerekir. Fiziksel temizleme ultrasonik çalkalama ya da zımparalama ile kimyasal temizleme ise bazik, asidik çözücüler ve yüzey aktif maddeler ile temizlemek demektir. Katot yüzeyindeki kirlilikler dış kaynaktan gelen kirlilikler, organik kalıntılar, çevreden gelen mineral kalıntıları, daha önceki işlemlerden kalan kalıntılar ve yüzeyde oluşan oksit tabakları olabilir (Düzgün, 2007).

## **2.10. Kalay-Kobalt Alaşımaları**

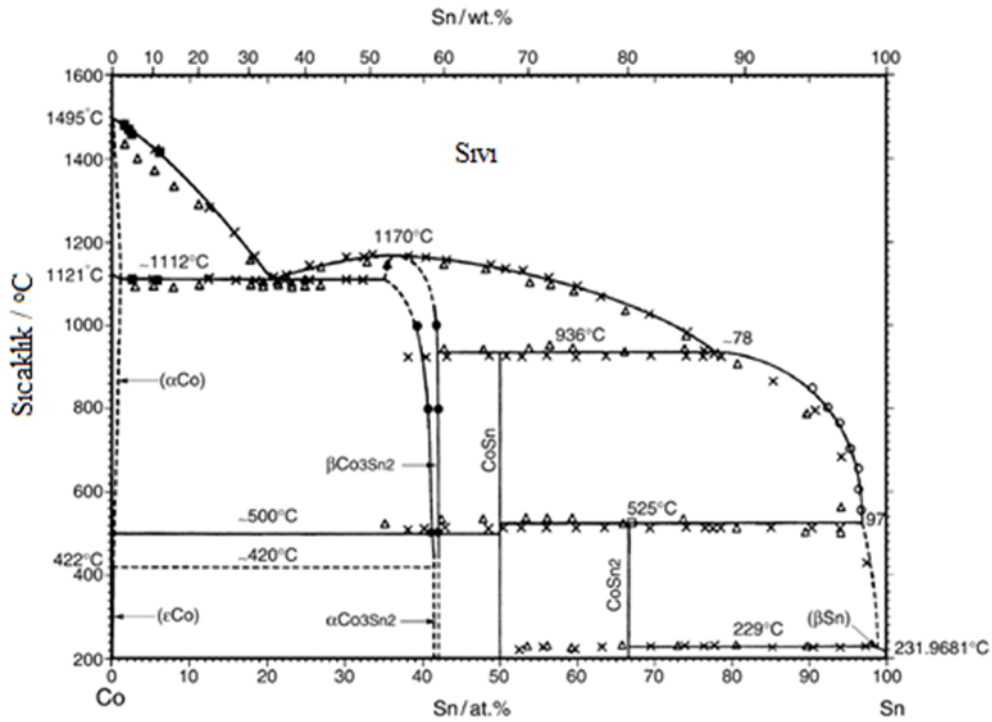
Kalay-kobalt elektrobirikimli alaşım kaplamalar kilit ve kapı donanımları, sıhhi tesisat armatürleri ve otomobil kaplamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Krom kaplamalara benzer mekanik ve elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı kalay-kobalt alaşımli kaplamalar krom kaplamaların yerine kullanılabilir (Valkova ve Krastev, 2016).

Kalay ve nikelin birlikte elektro birikmesinin çok başarılı olması sebebi ve kobalt ve nikelin benzer özellikler sergilemesi sebebi ile kalay ve kobaltın elektro biriktirilmesine ilgi artmıştır.

Tekstil sektöründe parlak kaplama olarak nikel kaplama tercih edilmekteydi. Özellikle ilk olarak giyim kancaları, tokalar ve fermuarlarda kullanılmaya başlandı. Bu nikel içeren tekstil ürünlerinin cilde doğrudan ve uzun süreli olarak temas halinde bulunması nikel duyarlı kişilerin cildinde kızarıklık, kaşıntı, döküntü ve kuru cilt gibi şikayetler oluşturmaya başladı. Bu şikayetler sonucunda nikel kaplamaya alternatif olarak kalay-kobalt alaşımli kaplama araştırılmaya başlandı (Whittington ve Lo, 2018).

Kalay-kobalt alaşımlı kaplamanın artışının sebebi tutarlı renk, parlaklık ve berraklık olmasının yanı sıra nikel alerjisinin de ortadan kalkmasıydı. Elektrolit için önerilen pH aralığı 6-8'dir. Tutarlı rengi sağlamak için pH aralığının günde iki kez kontrol edilmesi gerekmektedir. Önerilen sıcaklık değeri ise 40-48 C'dir. Bu sıcaklık değeri aralığında elektrolit kararlı ve kaplama rengi tutarlıdır (Hemsley ve Roper, 1979).

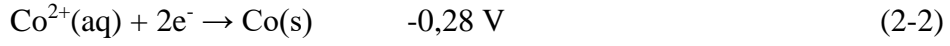
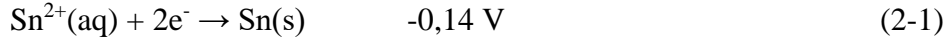
Kalay ve kobalt farklı fazlar ve katı faz çözeltileri oluşturabilmektedir. Şekil 2.35'de verilen Co-Sn sistemine göre  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{CoSn}$ ,  $\text{CoSn}_2$ ,  $\text{Co}$  ve  $\text{Sn}$  katı faz çözeltilerinin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.35.Co-Sn sisteminin termodinamik değerlendirilmesi(Jiang vd, 2004)

Ancak elektrobiriktirmeli alaşımlar, metalurjik olarak oluşturulanlarla aynı faz yapısında olabilir veya olmayabilir (Schlesinger ve Paunovic, 2010). Farklı şartlarda elektrolitlerden farklı alaşımların elektro-çökeltilmesi mümkündür (Hrussanova ve Krastev, 2009). Birden fazla metalin elektrokimyasal birikimi çoğu zaman farklı mikro yapıların ve fazların oluşumuyla sonuçlanır (Survila, 2015a). Alaşımların katodik birikiminde iyon göçmesi, elektron transferi ve birleşme olmak üzere üç ana aşama tanımlanmaktadır. Metallerin indirgenme potansiyelleri alaşım oluşumu için yeterince yakın olmalıdır (Gurrappa ve Binder, 2008). Sn(II) ve Co(II) iyonlarının standart

indirgenme potansiyellerine bakıldığında Sn ve Co'nun standart indirgenme potansiyelleri arasındaki fark 0,14 V'dur. Co(II) daha negatif potansiyelde indirgenmektedir.



Bu nedenle alaşım kalayın güçlü komplekslerde bağlandığı elektrolitler kullanılarak biriktirilebilir. Kompleks oluşturucu anyonik ligandlar olarak  $\text{CN}^{-}$ ,  $\text{SCN}^{-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ve  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  kullanılmaktadır (Takadoum, 2010).

Kaplama banyolarında kullanılan organik ligandlar da vardır. Glukonat, glukohেptonat, tartarat, sitrat ve bazı aminler bu ligandlardır (Brenner, 1963c). Butindiyol, sitanol ve formaldehit gibi çeşitli katkı maddeleri de kaplamanın daha parlak hale getirilmesi için kullanılmaktadır (Medvedev ve Makrushin, 2001; Medvedev vd, 2004; Medvedev ve Makrushin, 2012). Özel parlaticıların yokluğunda da parlak kaplama elde etmenin mümkün olacağı belirtilmelidir (Clarke vd, 1972).

Literatür taraması yapıldığında nikel içermeyen siyah kalay-kobalt alaşımına ilişkin birkaç yayın dışında araştırma bulunmamaktadır. Krom kaplama yerine geçebilecek parlak kalay-kobalt kaplamaları ile ilgili çalışmalarda asidik banyo kullanılmaktadır (Cho vd, 2003; Collazo vd, 2015; Gómez vd, 2001; Medvedev vd, 2004; Vinokurov, 2010). Ancak nikel içermeyen siyah kalay-kobalt kaplamalar ile ilgili çalışmalar patentlerde yer almaktadır (Du, 2009, 2012).

Şu anda tüketici metal parçaları, elektronik ürünler, kişisel dijital ürünler, giyim ve aksesuarlar, çocuk oyuncakları, çantalar, mücevherler, mobilyalar, mutfak eşyaları ve diğer insan vücudu ile yakın temas yerlerinde kullanılan siyah parlak alaşımlı tabaka kalay-kobalt alaşımlı kaplamalardır (Du, 2012).

Kalay-kobalt elektrobiriktirme alaşımlarında sülfat ve glukonat banyolarının kullanımı yaygındır. Glukonat, kalay ve bronz gibi kalay alaşımlarının elektrobiriktirme için ümit vaat eden şelatlayıcı ligant ve elektrolit olduğunu göstermiştir (Gómez vd, 2001; Survila, 2015a). Sülfatın elektrolit olarak kullanıldığı bazik banyo çalışmasında glukonat pH 7,8-8,6 arasında şelatlayıcı olarak kullanılmış ve kroma benzer kaplama elde edilmiştir (Gómez vd, 2001). Sülfat ve glukonat nötral banyosunda yapılan kaplamada ise glukonat miktarının kaplamadaki kobalt miktarını

arttırdığı ve Sn(IV) oluşumunun azaldığı ortaya konulmuştur (Sujatha vd, 2000). Glukonat varlığında  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)]^+$  kompleksi oluşmakta ve indirgenme sürecinde hidrojen çıkışı da olmaktadır. Sülfat-glukonat banyosuna glisin eklenmesi ile kaplamada kobalt miktarı artmaktadır (Valkova ve Krastev, 2016). Glisinin, gaz fazında ve çözelti içerisinde çeşitli metallere ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) etkileşimi teorik olarak incelenmiş ve zitteriyonik glisinin O, O-şelasyonu yoluyla kararlı koordinasyon bileşiği oluşturduğunu göstermiştir. Glisin karboksil grubunun oksijen atomu ve amino grubunun nitrojen atomu ile Sn(II) 'ye koordine koordine olmaktadır (Novikova vd, 2015).

Akademik literatürde yer alan çalışmalarda nikel içermeyen siyah kalay-kobalt kaplamalar ile ilgili sistematik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Patentlerde ise kompleksleştirici olarak ETDA, tartarik asit, sitrik asit, fosforik asit, triethanolamin, etilendiamin ve tiyosiyanatın, siyahlaştırıcı olarak amino asitlerin, tiyoürenin ve tiyosiyanatın, tampon olarak asetik asit, tartarik asit, trietanolamin, etilendiaminin kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır (Du, 2009, 2012). Ancak patent içinde çalışılan bileşimler çok geniş ve sistematik bir çalışma yer almamaktadır.

## 2.11. Çalışmanın Amacı

Nikel içermeyen parlak siyah kaplamalar kalay-kobalt ve rutenyum gibi metaller ile yapılmaktadır. Rutenyum kaplamalar parlak renk açısından öne çıkmaktadır. Ancak maliyetin ön planda olduğu çalışmalarda nikel içermeyen kalay ve kobalt banyolar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay ve kobalt banyolarda da üründe kobalt miktarının da 1-2 ppm gibi seviyelere düşürülmesi gerekmektedir.

Sn(II) ve Co(II)'un standart indirgenme potansiyelleri arasındaki farkın 140 mV olması ve Co(II) iyonunun daha negatif potansiyelde indirgenmesi sebebi ile Sn(II) iyonunun daha kararlı kompleks oluşturması ile indirgenme potansiyelinin daha negatife kaydırılması gerekmektedir. Ancak kaplamada banyolarında kullanılacak, pahalı olmayan, kolaylıkla tedarik edilen çalışma potansiyeli aralığında kararlı ve sulu ortamda çözünme şartları sebebi ile kullanılacak ligant sayısı sınırlanmaktadır.

Akademik çalışmalarda nikel içermeyen parlak siyah kaplamalar, kalay-kobalt banyolar ve bileşimi ile ilgili detaylı bilgi yer almamaktadır. Ancak çok sayıda patentte farklı banyo bileşimleri yer almaktadır. Patent verileri tarandığında çalışma

aralıklarının oldukça geniş olması sebebi ile net bir bilgi ortaya konulamamaktadır (Du, 2009, 2012). Tez çalışmaları kapsamında patentlerde yer alan bileşimler arasından kalay ve kobalt koordinasyon bileşiklerinin (glukonat, tetraborat, EDTA, tartarat ve sitrat) kalay ve kobalt iyonlarının indirgenme potansiyeline etkisi incelenerek, kobalt ve kalayın beraber indirgenebildiği potansiyellerin belirlenmesi, ligandın türünün, derişimin, siyahlaştırıcı olarak kullanılan amino asitin, tiyosiyanatın, pH ve sıcaklığın yüzey özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlandı.

Bu nedenle bu çalışmada patentlerde yer alan bileşimler arasından kalay ve kobalt koordinasyon bileşiklerinin (glukonat, tetraborat, EDTA, tartarat ve sitrat) kalay ve kobalt iyonlarının indirgenme potansiyeline etkisi incelenerek, kobalt ve kalayın beraber indirgenebildiği potansiyellerin belirlenmesinin yanı sıra siyahlaştırma bileşimi olarak kullanılan sülfür içeren aminoasitlerin, pH ve sıcaklığın kaplamaya etkisinin ortaya konulması amaçlandı.

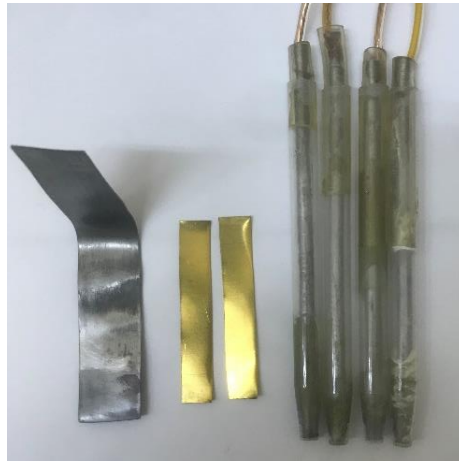
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar, cihazlar ve yöntemler aşağıda verilmektedir.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Kalay-kobalt alaşımı oluşturabilmek için gerekli olan Sn(II) ve Co(II) iyonu kaynağı olarak Carlo Erba marka %95 saflıkta SnSO<sub>4</sub> ve Tekkim marka %97 saflıkta CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O kullanıldı. Nikel içermeyen siyah kalay-kobalt kaplamalar ile ilgili patentler incelendiğinde kompleksleştirici olarak glukonat, EDTA, sitrat ve tartarat anyonlarının, pH tamponu olarak fosfat ve boratın, siyahlaştırıcı olarak tiyosiyanat ve glisin kullanıldığı görüldü (Du, 2009, 2012). Çalışmalarda Tekkim marka ekstra saflıkta sodyum glukonat, Na<sub>2</sub>EDTA, sitrik asit ve borik asit, Carlo Erba marka tartarik asit ve Isolab marka Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve glisin kullanıldı.

306 Paslanmaz çelik sanayide anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal testlerde sanayide kullanılan elektrotlara benzer olması açısından epoksi reçineye gömülmüş 306 paslanmaz çelik çubuk elektrot olarak kullanıldı. Bu nedenle elektrokimyasal testlerde çapı 1 mm olan 306 paslanmaz çelik çubuk epoksi reçineye gömüldü, masaüstü tornada düz yüzey elde edildi ve elektrot olarak kullanıldı, Şekil 3.1. Kaplama testlerinde ise anot malzemesi olarak 20 mm x 100 mm boyutlarında 306 paslanmaz çelik plaka ve katot malzemesi olarak 10 mm x 50 mm boyutlarında %60-70 arası bakır içeriği olan pirinç plakalar kullanıldı.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan elektrotlar

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal testlerde Şekil 3.2’de verilen Gamry marka Reference 600 model potansiyostat kullanıldı.



Şekil 3.2. Gamry marka Reference 600 model potansiyostat

Referans elektrot olarak Gamry marka Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı, Şekil 3.3. Çalışmalarda çözeltiye klorür iyonlarının sızmasını önlenmesi ve kontamine olmaması için referans elektrot 500 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren 5 mL’lik otomatik pipet ucuna yerleştirilerek Luggin kapiler olarak kullanıldı.



Şekil 3.3. Gamry marka Ag/AgCl referans elektrot

Kaplama testleri Dps-5005 0-50V 5A modülü kullanılarak laboratuvarında yapılan sabit akım güç kaynağı kullanılarak yapıldı, Şekil 3.4.



Şekil 3.4. Sabit akım kaynağı Dps-5005 0-50V 5A modülü

Kaplama yapılan yüzeylerin topoğrafik ve bileşim görüntülerini elde etmek, yüzey kaplamanın bileşimini belirlemek için JEOL Marka JSM-7001F Model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı, Şekil 3.5. İkincil elektron (SE) dedektörü ile yüzey

morfolojisi görüntüleri, geriden yansmalı elektron (BSE) dedektörü ile bileşim görüntüsü ve EDS spektrometresi ile yüzey kaplamanın bileşimi belirlendi.



Şekil 3.5. JEOL JSM-7001F taramalı elektron mikroskobu

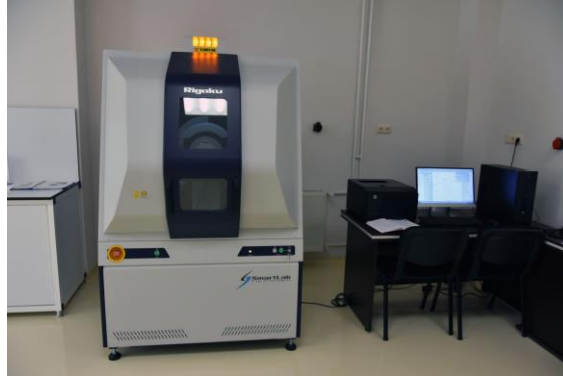
Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak kaplamaların yüzey profilleri belirlendi, Şekil 3.6.



Şekil 3.6. Atomik kuvvet mikroskobu

Yüzey kaplamaların faz analizi için Rigaku Marka Smarlab X-Işını Toz kırınım (XRD) cihazı kullanıldı, Şekil 3.7.





Şekil 3.7. RIGAKU Smartlab X-Işını Toz kırınım cihazı

### 3.3. Elektrokimyasal Testler

Sn(II) ve Co(II) iyonlarının farklı glukonat derişimlerinde ve pH değerlerinde indirgenme davranışının incelenmesi için doğrusal taramalı voltametri (DTV) tekniği kullanıldı, Çizelge 3.1. Elektrot yüzeylerinin ve çözeltilerin -1500 mV ve + 1500 mV aralığında testi için dönüşümlü voltametri (DV) tekniği kullanıldı. Elektrokimyasal testlerde oksijenin etkisinin yok edilmesi için karışım halinde iken çözeltilerden 1 dakika süre ile azot gazı geçirildi.

Çizelge 3.1. Doğrusal taramalı voltametri parametreleri

Parametre	Değeri
Elektrot Alanı, mm <sup>2</sup>	3,14
Tarama hızı, mV/s	100
Tarama basamağı, mV	1
Başlangıç voltajı, mV	0
Final voltajı, mV	-1500

### 3.4. Çözelti Bileşimleri ve Kodları

Çözeltilerde Co(II) kaynağı olarak CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve Sn(II) kaynağı olarak da SnSO<sub>4</sub> kullanıldı. 1 g/L (16,97 mMol), 2 g/L (33,94 mMol), 4 g/L (67,88 mMol) ve 8 g/L (135,76 mMol) Co(II) sırası ile 4,77 g, 9,54 g, 19,08 g ve 38,16 g CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O alınarak hazırlandı. 1 g/L (8,42 mMol), 2 g/L (16,85 mMol), 4 g/L (33,70 mMol) ve 8 g/L (67,39 mMol) Sn(II) için sırası ile 1,8091 g, 3,6183 g, 7,2368 g ve 14,4736 g SnSO<sub>4</sub> alınarak hazırlandı. Çizelge 3.2’de verilen maddeler kullanılarak farklı derişimlerde ve pH’da çözeltiler hazırlanarak DTV alındı.

Destek elektroliti olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ligant olarak glukonat, EDTA, tartarat ve sitrat, siyahlatıcı ajan olarak glisin ve sodyum tiyosiyanat ve parlak siyah eldesi için epiklorohidrin amin polimeri kullanıldı.

Çizelge 3.2. Elektrolit Bileşimi

Türler	Derişimi g/L
Co(II)	1, 2, 4 ve 8
Sn(II)	1, 2, 4 ve 8
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (destek elektrolit)	14, 28, 50
$\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ (ligant ve destek elektroliti)	0-50
Tetraborat (tampon)	0-5
EDTA (ligant)	0-50
Tartarat (liganat ve destek elektroliti)	0-50
Sitrat (liganat ve destek elektroliti)	0-50
Glisin (ligant+ siyahlaştırıcı)	0-2
$\text{NaSCN}$ (ligant+ siyahlaştırıcı)	0-1
Epiklorohidrin amin polimeri (parlak siyah eldesi için)	0-0,1

### 3.4.1. Glukonat temelli elektrolit

500 mM 1 L sodyum glukonat çözeltisi hazırlandı (GK500). 500 mM çözeltisinden 100, 200, 300 ve 400 mM sodyum glukonat çözeltileri (GK100, GK200, GK300 ve GK400) seyreltme ile hazırlanarak 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) olacak şekilde  $\text{SnSO}_4$  ve  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  çözüldü.

GK100, GK200, GK300, GK400 ve GK500 çözeltilerinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) iyonları içerecek şekilde  $\text{SnSO}_4$  ve  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  eklendi ve pH değişimleri izlendi. Artan Sn(II) miktarı ile hidroliz sebebi ile asitliğinin arttığı gözlemlendi, Çizelge 3.3.

Çizelge 3.3. 100-500 mM glukonat içinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)

Kodlar	Glu mM	Sn(II) g/L	pH
GK100S1	100	1	4,2
GK200S1	200	1	4,7
GK300S1	300	1	4,8
GK400S1	400	1	4,9
GK500S1	500	1	5,0
GK100S2	100	2	4,0
GK200S2	200	2	4,8
GK300S2	300	2	4,9
GK400S2	400	2	5,1
GK500S2	500	2	5,1
GK100S4	100	4	3,5
GK200S4	200	4	4,2
GK300S4	300	4	4,5
GK400S4	400	4	4,6
GK500S4	500	4	4,8
GK100S8	100	8	2,8
GK200S8	200	8	3,7
GK300S8	300	8	4,0
GK400S8	400	8	4,2
GK500S8	500	8	4,3

Artan Co(II) miktarı ile de asitlik artışı gözlemlendi ancak Sn(II) çözeltisine göre asitlik artışının düşük olduğu gözlemlendi, Çizelge 3.4. Glukonat çözeltisinin derişimin artışı ile pH'nın arttığı ve 500 mM glukonat çözeltilerinin en yüksek pH değerine sahip olduğu görüldü.

Çizelge 3.4. 100-500 mM glukonat içinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)

Kodlar	Glu mM	Co(II) g/L	pH
GK100C1	100	1	6,0
GK200C1	200	1	6,3
GK300C1	300	1	6,4
GK400C1	400	1	6,5
GK500C1	500	1	6,6
GK100C2	100	2	5,9
GK200C2	200	2	6,1
GK300C2	300	2	6,2
GK400C2	400	2	6,3
GK500C2	500	2	6,4
GK100C4	100	4	5,4
GK200C4	200	4	5,8
GK300C4	300	4	5,9
GK400C4	400	4	6,0
GK500C4	500	4	6,1
GK100C8	100	8	5,1
GK200C8	200	8	5,4
GK300C8	300	8	5,6
GK400C8	400	8	5,7
GK500C8	500	8	5,9

Sn(II) ve Co(II) iyonlarının farklı derişim ve pH’da glukonat içinde indirgenme potansiyellerinin belirlenebilmesi amacı ile 500 mM glukonat çözeltilinde ve pH=7, 8 ve 9’da ayrı ayrı 1, 2, 4, ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) içeren çözeltiler hazırlanarak DTV çekildi. Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6’da hazırlanan çözeltileri ve kodları yer almaktadır.

Çizelge 3.5. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Sn(II)

Kodlar	Sn(II) g/L	pH
GK500S1P7	1	7,0
GK500S1P8	1	8,0
GK500S1P9	1	9,0
GK500S2P7	2	7,0
GK500S2P8	2	8,0
GK500S2P9	2	9,0
GK500S4P7	4	7,0
GK500S4P8	4	8,0
GK500S4P9	4	9,0
GK500S8P7	8	7,0
GK500S8P8	8	8,0
GK500S8P9	8	9,0

Çizelge 3.6. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)

Kodlar	Co(II) g/L	pH
GK500C1P7	1	7,0
GK500C1P8	1	8,0
GK500C1P9	1	9,0
GK500C2P7	2	7,0
GK500C2P8	2	8,0
GK500C2P9	2	9,0
GK500C4P7	4	7,0
GK500C4P8	4	8,0
GK500C4P9	4	9,0
GK500C8P7	8	7,0
GK500C8P8	8	8,0
GK500C8P9	8	9,0

### 3.4.2. EDTA temelli elektrolit

EDTA çözeltileri Na<sub>2</sub>EDTA kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan 250 mM EDTA çözeltilerinden 50 mM ve 125 mM çözeltileri seyreltme uygulanarak hazırlandı ve katı NaOH ya da 5 M NaOH ilavesi ile pH 7, 8 ve 9'a ayarlandı. pH ayarlama sırasında oluşan seyrelme ihmal edildi. Çözelti kodları Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.7. pH=7, 8 ve 9'da 50, 125 ve 250 mM EDTA

	EDTA mM	pH
EDTA250P7	250	7,0
EDTA250P8	250	8,0
EDTA250P9	250	9,0
EDTA125P7	125	7,0
EDTA125P8	125	8,0
EDTA125P9	125	9,0
EDTA50P7	50	7,0
EDTA50P8	50	8,0
EDTA50P9	50	9,0

50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltilerinden 25 mL alınarak pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8g/L Sn(II) ve Co(II) iyonlarını içeren çözeltiler hazırlandı. Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da çözelti kodları yer almaktadır. 50 mM EDTA çözeltilerinde 8 g/L Sn(II) bileşimlerinin çökmesi sebebi ile daha düşük EDTA derişimlerinde çalışma yapılmadı. 125 mM EDTA çözeltilerinde pH=7'de 8 g/L Sn(II) bileşimlerinin çökmesi sebebi ile asidik bölgede çalışma yapılmadı. 250 mM EDTA çözeltilerinde çökme gözlenmedi. Ortamdaki Sn(II) miktarına bağlı olarak yerinde EDTA anyonunun bulunmaması halinde yüksek pH değerlerinde Sn(II)'nin Sn(OH)<sub>2</sub> oluşturarak çökeceği literatür verisi ile de gösterilmektedir. Bu nedenle bazik ortamda stokiyometrik oranda kompleksleştiricinin olmadığı çözeltilerde Sn(II)'nin çökeceği varsayılarak çalışma yapılmadı.

Çizelge 3.8. 50, 125 ve 250 mM EDTA pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)

Kodlar	EDTA mM	Sn(II) g/L	pH
EDTA50S1P7	50	1	7,0
EDTA50S1P8	50	1	8,0
EDTA50S1P9	50	1	9,0
EDTA50S2P7	50	2	7,0
EDTA50S2P8	50	2	8,0
EDTA50S2P9	50	2	9,0
EDTA50S4P7	50	4	7,0
EDTA50S4P8	50	4	8,0
EDTA50S4P9	50	4	9,0
EDTA50S8P7*	50	8	7,0
EDTA50S8P8*	50	8	8,0
EDTA50S8P9*	50	8	9,0
EDTA125S1P7	125	1	7,0
EDTA125S1P8	125	1	8,0
EDTA125S1P9	125	1	9,0
EDTA125S2P7	125	2	7,0
EDTA125S2P8	125	2	8,0
EDTA125S2P9	125	2	9,0
EDTA125S4P7	125	4	7,0
EDTA125S4P8	125	4	8,0
EDTA125S4P9	125	4	9,0
EDTA125S8P7*	125	8	7,0
EDTA125S8P8	125	8	8,0
EDTA125S8P9	125	8	9,0
EDTA250S1P7	250	1	7,0
EDTA250S1P8	250	1	8,0
EDTA250S1P9	250	1	9,0
EDTA250S2P7	250	2	7,0
EDTA250S2P8	250	2	8,0

Çizelge 3.8. (devam)

EDTA250S2P9	250	2	9,0
EDTA250S4P7	250	4	7,0
EDTA250S4P8	250	4	8,0
EDTA250S4P9	250	4	9,0
EDTA250S8P7	250	8	7,0
EDTA250S8P8	250	8	8,0
EDTA250S8P9	250	8	9,0

\*: Çöktü

pH=7, 8 ve 9 olan 50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltilerinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) içerecek miktarda  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve karıştırıldı. Çözünme sonrası derişik NaOH çözeltisi ile tekrar pH ayarlaması yapıldı. 50 mM EDTA çözeltisinde 8 g/L Co(II) içeren çözeltilerin tümü ve 4 g/L Co(II) iyonu içeren çözeltinin ise pH=8 üzerinde çöktüğü gözlemlendi.

Çizelge 3.9. 50, 125 ve 250 mM EDTA'da pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)

Kodlar	EDTA mM	Co(II) g/L	pH
EDTA50C1P7	50	1	7,0
EDTA50C1P8	50	1	8,0
EDTA50C1P9	50	1	9,0
EDTA50C2P7	50	2	7,0
EDTA50C2P8	50	2	8,0
EDTA50C2P9	50	2	9,0
EDTA50C4P7	50	4	7,0
EDTA50C4P8	50	4	8,0
EDTA50C4P9 *	50	4	9,0
EDTA50C8P7 *	50	8	7,0
EDTA50C8P8 *	50	8	8,0
EDTA50C8P9 *	50	8	9,0
EDTA125C1P7	125	1	7,0
EDTA125C1P8	125	1	8,0



Çizelge 3.9. (devam)

EDTA125C1P9	125	1	9,0
EDTA125C2P7	125	2	7,0
EDTA125C2P8	125	2	8,0
EDTA125C2P9	125	2	9,0
EDTA125C4P7	125	4	7,0
EDTA125C4P8	125	4	8,0
EDTA125C4P9	125	4	9,0
EDTA125C8P7	125	8	7,0
EDTA125C8P8	125	8	8,0
EDTA125C8P9	125	8	9,0
EDTA250C1P7	250	1	7,0
EDTA250C1P8	250	1	8,0
EDTA250C1P9	250	1	9,0
EDTA250C2P7	250	2	7,0
EDTA250C2P8	250	2	8,0
EDTA250C2P9	250	2	9,0
EDTA250C4P7	250	4	7,0
EDTA250C4P8	250	4	8,0
EDTA250C4P9	250	4	9,0
EDTA250C8P7	250	8	7,0
EDTA250C8P8	250	8	8,0
EDTA250C8P9	250	8	9,0

\*: Çöktü

### 3.4.3. Tartarat temelli elektrolit

Tartarat çözeltileri tartarik asit kullanılarak hazırlandı. 300 mM tartarik asit çözeltisi seyreltilerek 200 mM tartarik asit çözeltisi hazırlandı. Katı ya da 5 M NaOH çözeltisi eklenerek tartarik asit çözeltilerinin pH değerleri 7, 8 ve 9'a ayarlandı. Çözelti kodları Çizelge 3.10'da verilmektedir.

Çizelge 3.10. pH=7, 8 ve 9 olan 200 ve 300 mM tartarat çözelti kodlaması

Kodlar	TAR mM	pH
TAR200P7	200	7,0
TAR200P8	200	8,0
TAR200P9	200	9,0
TAR300P7	300	7,0
TAR300P8	300	8,0
TAR300P9	300	9,0

pH=7, 8 ve 9 olan 200 mM ve 300 mM tartarat çözeltilerinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) hazırlanarak DTV alındı. Çözeltilerin kodları Çizelge 3.11’de verilmektedir.

Çizelge 3.11. pH=7, 8 ve 9 olan 200 ve 300 mM tartarat 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)

Kodlar	TAR mM	Sn(II) g/L	pH
TAR200S1P7	200	1	7,0
TAR200S1P8	200	1	8,0
TAR200S1P9	200	1	9,0
TAR200S2P7	200	2	7,0
TAR200S2P8	200	2	8,0
TAR200S2P9	200	2	9,0
TAR200S4P7	200	4	7,0
TAR200S4P8	200	4	8,0
TAR200S4P9	200	4	9,0
TAR200S8P7	200	8	7,0
TAR200S8P8	200	8	8,0
TAR200S8P9	200	8	9,0
TAR300S1P7	300	1	7,0
TAR300S1P8	300	1	8,0
TAR300S1P9	300	1	9,0
TAR300S2P7	300	2	7,0
TAR300S2P8	300	2	8,0

Çizelge 3.11 (devam)

TAR300S2P9	300	2	9,0
TAR300S4P7	300	4	7,0
TAR300S4P8	300	4	8,0
TAR300S4P9	300	4	9,0
TAR300S8P7	300	8	7,0
TAR300S8P8	300	8	8,0
TAR300S8P9	300	8	9,0

Çizelge 3.12. pH=7, 8 ve 9'da 200 ve 300 mM tartaratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)

Kodlar	TAR mM	Derişimi	Co(II) g/L	pH
TAR200C1P7	200	1	1	7,0
TAR200C1P8	200	1	1	8,0
TAR200C1P9	200	1	1	9,0
TAR200C2P7	200	2	2	7,0
TAR200C2P8	200	2	2	8,0
TAR200C2P9	200	2	2	9,0
TAR200C4P7	200	4	4	7,0
TAR200C4P8	200	4	4	8,0
TAR200C4P9	200	4	4	9,0
TAR200C8P7	200	8	8	7,0
TAR200C8P8	200	8	8	8,0
TAR200C8P9	200	8	8	9,0
TAR300C1P7	300	1	1	7,0
TAR300C1P8	300	1	1	8,0
TAR300C1P9	300	1	1	9,0
TAR300C2P7	300	2	2	7,0
TAR300C2P8	300	2	2	8,0
TAR300C2P9	300	2	2	9,0
TAR300C4P7	300	4	4	7,0
TAR300C4P8	300	4	4	8,0
TAR300C4P9	300	4	4	9,0

Çizelge 3.12 (devam)

TAR300C8P7	300	8	7,0
TAR300C8P8	300	8	8,0
TAR300C8P9	300	8	9,0

#### 3.4.4. Sitrat temelli elektrolit

300 mM sitrik asit çözeltisi hazırlandı ve katı NaOH kullanılarak pH 7, 8 ve 9'a ayarlandı. 4 g/L Sn(II) içeren çözeltinin pH=8 üzerinde ve 8 g/L Sn(II) iyonu içeren çözeltilerin tümünün çökmesi sebebi ile daha düşük derişimde sitrat çözeltileri ile çalışılmadı. Çözelti kodları Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14'de yer almaktadır.

Çizelge 3.13. pH=7, 8 ve 9'da 300 mM sitratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)

Kodlar	SIT mM	Sn(II) g/L	pH
SIT300S1P7	300	1	7,0
SIT300S1P8	300	1	8,0
SIT300S1P9	300	1	9,0
SIT300S2P7	300	2	7,0
SIT300S2P8	300	2	8,0
SIT300S2P9	300	2	9,0
SIT300S4P7	300	4	7,0
SIT300S4P8*	300	4	8,0
SIT300S4P9*	300	4	9,0
SIT300S8P7*	300	8	7,0
SIT300S8P8*	300	8	8,0
SIT300S8P9*	300	8	9,0

\*: çöktü

Çizelge 3.14. pH=7, 8 ve 9’da 300 mM sitratta 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)

Kodlar	SA Mm	Co(II) g/L	pH
SIT300C1P7	300	1	7,0
SIT300C1P8	300	1	8,0
SIT300C1P9	300	1	9,0
SIT300C2P7	300	2	7,0
SIT300C2P8	300	2	8,0
SIT300C2P9	300	2	9,0
SIT300C4P7	300	4	7,0
SIT300C4P8	300	4	8,0
SIT300C4P9	300	4	9,0
SIT300C8P7	300	8	7,0
SIT300C8P8	300	8	8,0
SIT300C8P9	300	8	9,0

### 3.5. Kaplama Çalışmaları

Pirinç malzeme kaplam öncesi %5’lik NaOH çözeltisinde paslanmaz anot kullanarak 2,5 A akım uygulanarak yağ alma yapıldı. Saf su ile yıkandı %5’lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde asit aktivasyonu yapıldı. Tekrar saf suda yıkanarak kaplama işlemi uygulandı.

Sn(II) ve Co(II) iyonu içeren banyoda kalay ve kobaltın beraber elektrobiriktirilebilmesi için indirgenme potansiyellerinin birbirine yaklaştırılması gerekmektedir. (Novikova vd, 2015; Oriňáková vd, 2006; Valkova ve Krastev, 2016; Yapontseva ve Kublanovsky, 2019). Kaplama çalışmalarında glukonat ve EDTA’nın Sn(II) ve Co(II) iyolarının indirgenme potansiyellerini birbirine yaklaştırması sebebi ile kompleksleştirici olarak glukonat ve EDTA, DTV çalışma sonucu ortaya çıkan çalışma pH aralığının 8-9 olması sebebi ile tetraborat/borik asit, iyonik iletkenliği arttırmak amacı ile Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, siyahlaştırıcı ajan olarak glisin, tiyosiyanat ve epiklorohidrin kullanıldı. Kaplamalar sabit akım altında 0,1-2 A.cm<sup>-2</sup>, 40-60 C arası sıcaklıklarda 25 mL banyolarda yapıldı.

Çizelge 3.15. 500 mM Glukonat, 500 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve EDTA çözeltileri karışımında Sn(II) ve Co(II) içeren banyo kaplamaları

No	Glu mL	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mL	EDTA mL	Sn(II) g/L	Co(II) g/L	Glisin g/L	TSYN g/L	Borat g/L	EKH Damla	I A	Süre dk	T °C	pH	Sonuç
1	12,5	12,5	-	2	2	-	-	-	-	1	3	40	8	SM
2	12,5	12,5	-	2	2	-	-	-	-	1	3	40	9	G
3	12,5	12,5	-	2	8	-	-	-	-	1	3	40	8	SM
4	12,5	12,5	-	2	8	-	-	-	-	1	3	40	9	SM
5	25	-	-	2	8	-	-	-	-	1	3	40	8	SM
6	12,5	12,5	-	2	2	0,25	-	-	-	1	3	40	8	SM
7	12,5	12,5	-	2	8	0,25	-	-	-	1	3	40	8	SM
8	12,5	12,5	-	2	8	0,50	-	-	-	1	3	40	8	G
9	-	-	25	2	8	-	-	-	-	1	3	40	8	G
10	-	-	25	2	8	0,25	-	-	-	1	3	40	8	G
11	-	-	25	2	8	0,25	-	-	-	0,5	3	40	8	G
12	12,5	12,5	-	2	8	-	-	-	-	0,5	3	40	8	G
13	12,5	12,5	-	2	8	0,25	-	-	-	0,5	3	40	8	SM
14	12,5	12,5	-	2	8	-	-	-	-	0,5	3	40	8	SM
15	12,5	12,5	-	2	8	0,25	-	-	-	0,5	3	40	8	G
16	12,5	12,5	-	2	8	1	-	-	-	0,5	3	40	8	G

Çizelge 3.15 (devam)

17	12,5	12,5	-	2	8	1	0,03	0,5	3	40	8	SM	
18	12,5	12,5	-	2	8	1	0,04	0,5	3	40	8	SM	
19	12,5	12,5	-	2	8	2	0,07	0,5	3	40	8	SM	
20	12,5	12,5	-	2	8	2	0,09	0,5	3	40	8	SM	
21	12,5	12,5	-	2	8	2	1	0,5	3	40	8	SM	
22	-	-	25	2	8	-	1	0,5	5	40	8	G	
23	-	-	25	2	8	-	1	1	3	40	8	G	
24	-	-	25	2	8	-	3	1	5	40	8	G	
25	25	-	-	4	4	-	-	1	3	40	8	SM	
26	12,5	12,5		4	4	-		1	3	40	8	SM	
27	12,5	12,5		2	4	-		1	3	40	8	SM	
28	12,5	12,5		4	4	0,025	1	1	3	40	8	SM	
29	12,5	12,5		4	4	0,025	1	0,1	3	40	8	SM	
30	12,5	12,5		2	4	-		0,1	3	40	8	G	
31	12,5	12,5		2	4	0,25	1	0,1	3	40	8	G	
32	12,5	12,5		2	4	0,25	1	0,1	3	40	9	G	
33	12,5	12,5		2	4	-	1	3	0,1	3	40	8	PS

SM:Mat siyah, PS: Parlak Siyah, G:Gri,

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Nikel içeren elektrotta  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> oluşumu ve indirgenmesi bilinmektedir (Machado ve Avaca, 1994). Bu nedenle nikel içeren çeliklerde de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> oluşumu ve indirgenmesi görülmektedir. 306 ve 316 paslanmaz çeliklerinin elektrot olarak kullanıldığı bazik ortamda hidrojen eldesi çalışmalarında hidrojen eldesi bölgesi (-1500mV ile -1350mV/NHE) ve oksijen eldesi bölgesi(400–500 mV/NHE) olarak bildirilmektedir (Olivares-Ramírez vd, 2007).

### 4.1. Voltametrik Çalışmalar

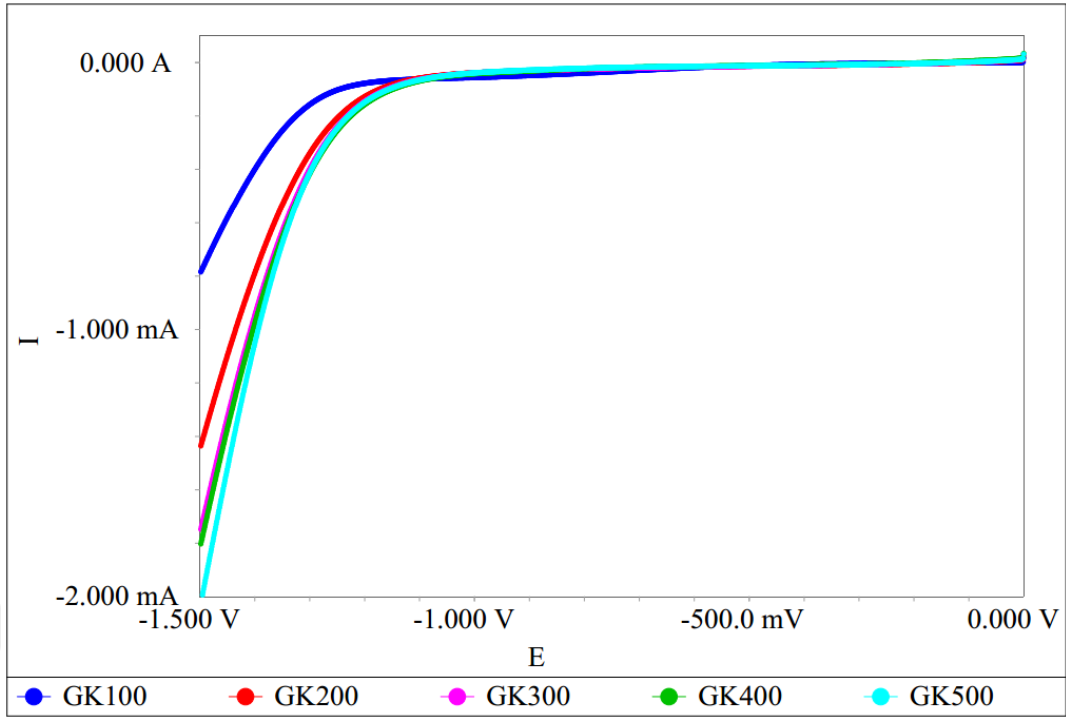
Hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal stabilitesi, Sn(II) ve Co(II) iyonlarının farklı pH değerlerinde indirgenme davranışının incelenmesi ve hidrojen çıkışı akımı karşılaştırılmaları için DTV çekildi. Elektrot yüzeylerinin ve çözeltilerin -1500 mV ve + 1500 mV aralığında testi için dönüşümlü voltametri (DV) tekniği kullanıldı.

#### 4.1.1. Glukonat çözeltileri

GK100, GK200, GK300, GK400 ve GK500 çözeltilerinin -1500 mV-0 mV arasındaki elektrokimyasal kararlılıkları ve hidrojen çıkışına ilişkin akım değerleri DTV ile izlendi, Şekil 4.1. İndirgenmenin -1150 mV başladığı ve pH= 6,5 olan glukonat çözeltilerinde derişim artışı ile akımın da arttığı gözlemlendi. Glukonat derişiminin artışı ile iyonik iletkenliğin de artması sebebi ile akım artışı da gözlemlenmektedir. 300, 400 ve 500 mM glukonat çözeltilerinde akım değerlerinin birbirine çok yakın olmasının sebebi ise glukonat derişim arttıkça moleküler çözünmenin arttığı fakat iyon miktarının değişmediğinin göstergesidir. Glukonat derişimin artışı ile hidrojen çıkışı potansiyelinin pozitif kayması glukonatın hidrojen çıkışını katalizlediğini de ortaya koymaktadır.

Sadece glukonat içeren çözeltilerin DTV eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen çıkışı hariç başka bir indirgenmenin olmaması sebebi ile glukonatın kaplama çözeltilerinde kompleksleştirici anyon olarak kullanılabilceğini ortaya koymaktadır.



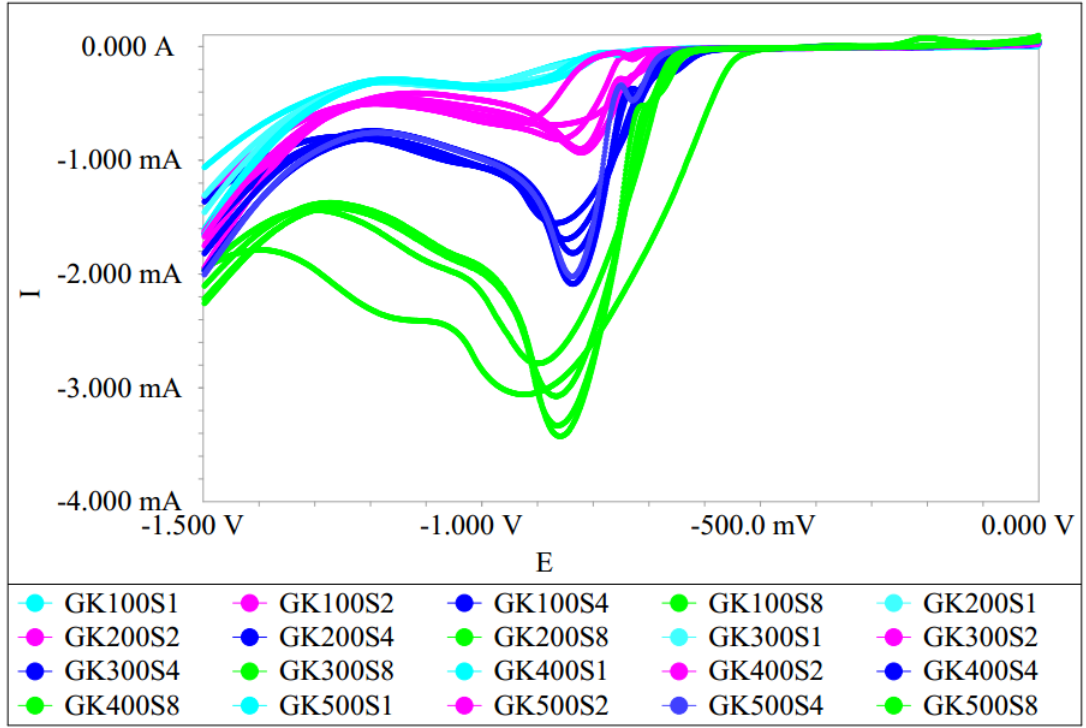


Şekil 4.1. GK100, GK200, GK300, GK400 ve GK500'ün DTV'leri

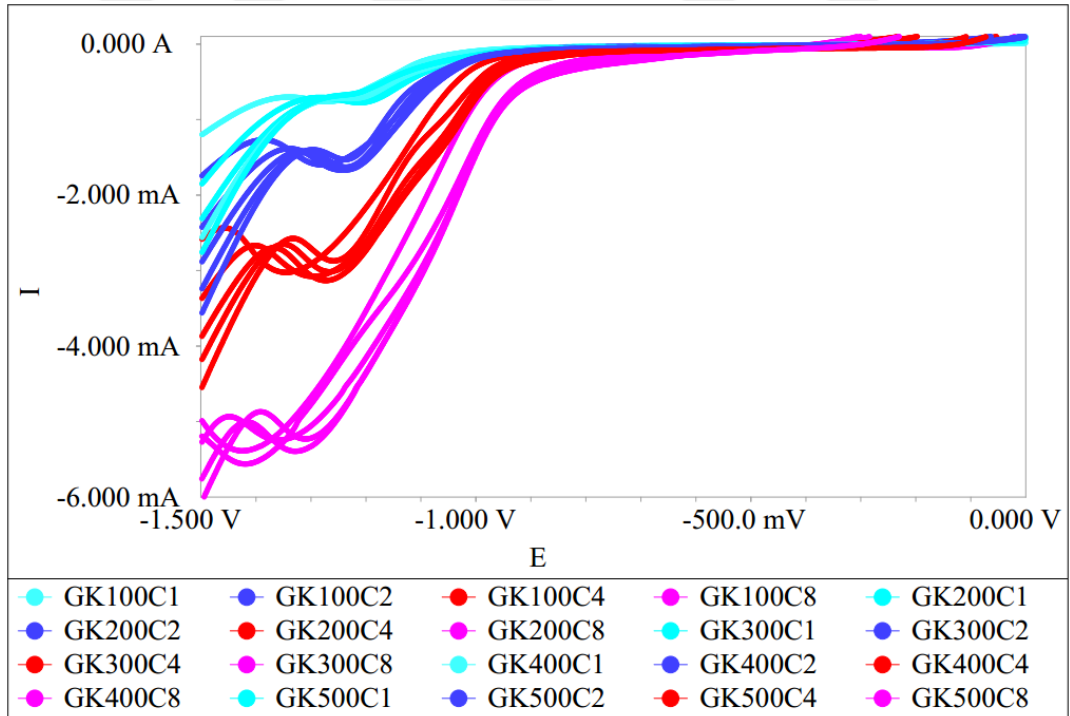
100-500 mM Glukonat çözeltilerinde pH ayarlaması yapılmadan 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) iyonları içerek şekilde hazırlanan çözeltilerde Sn(II) iyonlarının hidrolizi sebebi ile Sn(II) iyonu artışı ile pH değerinin düştüğü gözlemlendi. 100 mM Glukonat içinde 8 g/L Sn(II) çözüldüğünde pH'nın 2,8'e düştüğü gözlemlendi. Çizelge 3.3'de Glukonat ve Sn(II) derişimleri yanı sıra pH değişimi de yer almaktadır. Çizelge 3.3'de yer alan bileşimlerinin DTV sonuçları Şekil 4.2'de yer almaktadır. Glukonat anyonun derişimine göre Sn(II) nin indirgenme potansiyelinin değiştiği, ligant olarak davranan glukonat anyonunun artışı ile Sn(II) indirgenme potansiyelinin daha negatife kaydığı gözlemlendi.

Benzer şekilde Co(II) iyonu derişimin artışı ile pH düştü. 100 mM Glukonat çözeltilisinde 8 g/L Co(II) çözüldüğünde pH'nın 5,1'e düştüğü gözlemlendi.

Çizelge 3.4'de yer alan bileşimlerin DTV sonuçları Şekil 4.3'de yer almaktadır. 1 g/L Co(II) iyonu içeren çözeltilerde Co(II) iyonunun daha negatif potansiyelerde indirgenmediği ancak -1400 mV'a kadar akım değerinin düşük olduğu gözlemlendi. Co(II) iyonunun artışı ile indirgenme potansiyellerinin daha pozitif kaymasına karşın akım değerlerinin arttığı gözlemlendi. Co(II) iyonunun indirgenme potansiyelinin pozitif kaymasının sebebinin pH değişimi olduğu değerlendirilmiştir.



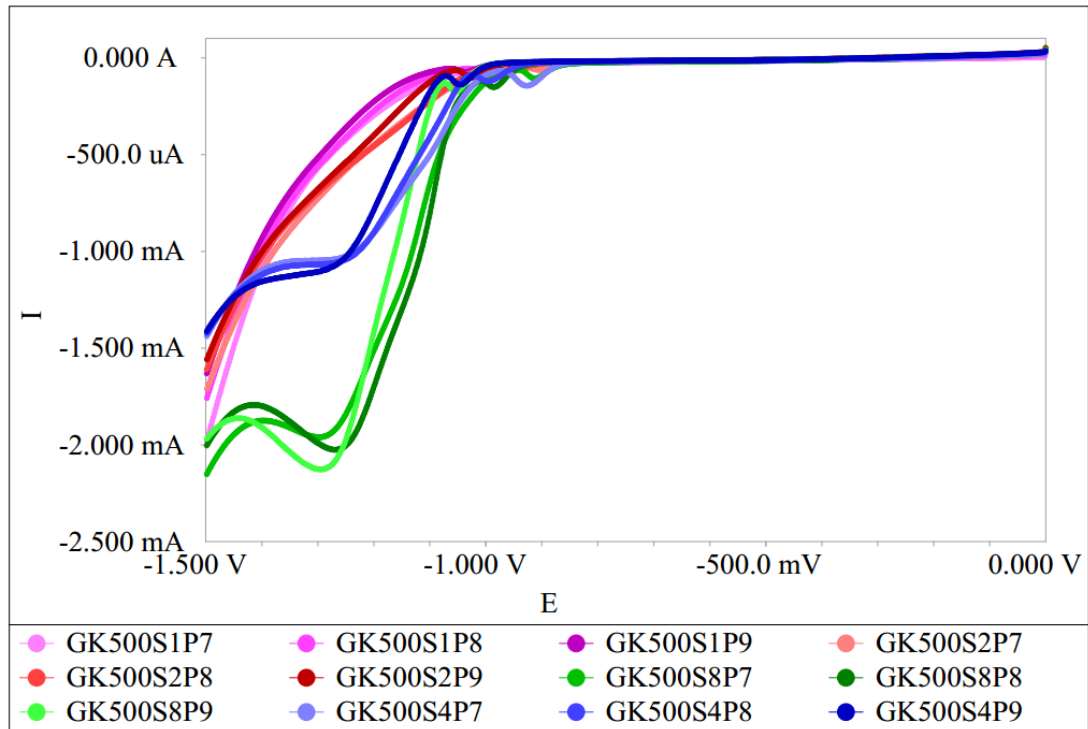
Şekil 4.2. 100-500 mM Glukonat da 1-8 g/L Sn(II) DTV'leri



Şekil 4.3. 100-500 mM Glukonat da 1-8 g/L Co(II) DTV'leri

pH=7, 8 ve 9'da Sn(II) ve Co(II) içeren glukonat çözeltilerinin kararlılığının ortaya konması ve indirgenme potansiyellerinin karşılaştırılabilmesi amacı ile DTV çekildi. Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da farklı pH'larda 500 mM glukonat anyonu içeren çözeltilerde Sn(II) ve Co(II) iyonları içeren çözeltilerin kodları yer almaktadır.

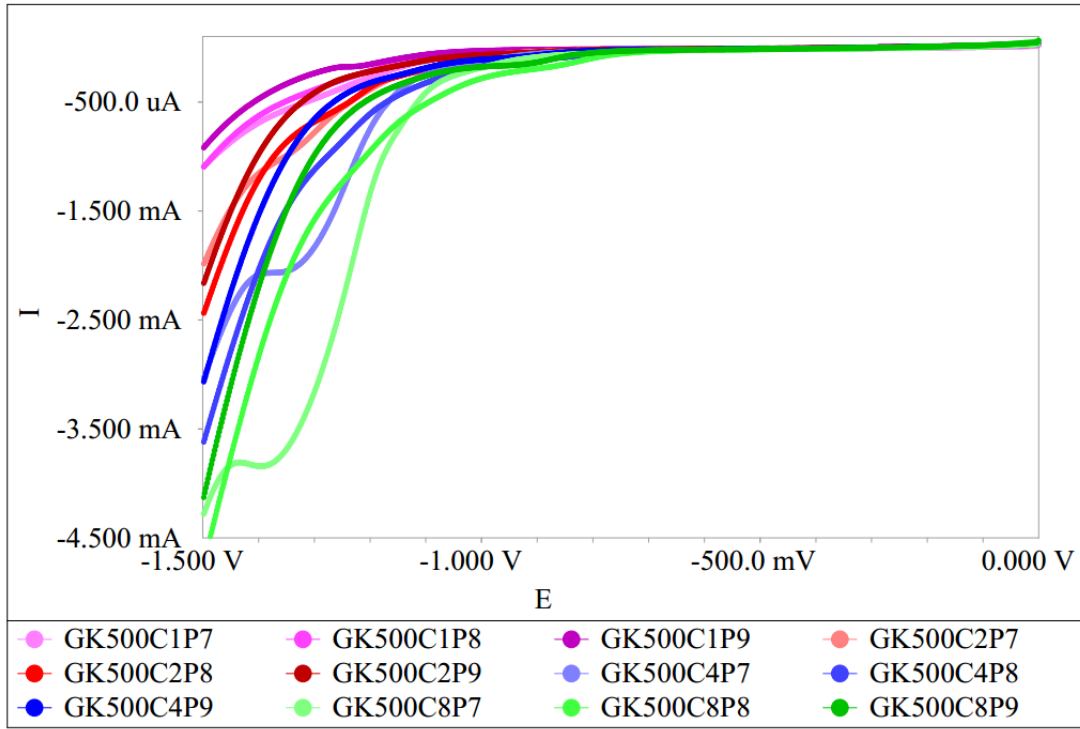
pH=7, 8 ve 9'da 500 mM glukonat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) içeren çözeltilerin alınan DTV verileri çözeltilerde çok birden fazla türün olduğunu, Sn(II) derişimin artması ile oluşan türlerin sayısının arttığını ve indirgenme potansiyelinin pozitifte kaydığı gözlemlendi, Şekil 4.4. Sn(II) derişimi arttıkça birim Sn(II) iyonu başına düşen glukonat anyonu sayısının azalması sebebi ile Sn(II) iyonuna farklı sayıda glukonat anyonun koordine olması sebebi ile farklı indirgenme potansiyellerinin oluştuğu değerlendirilmiştir.



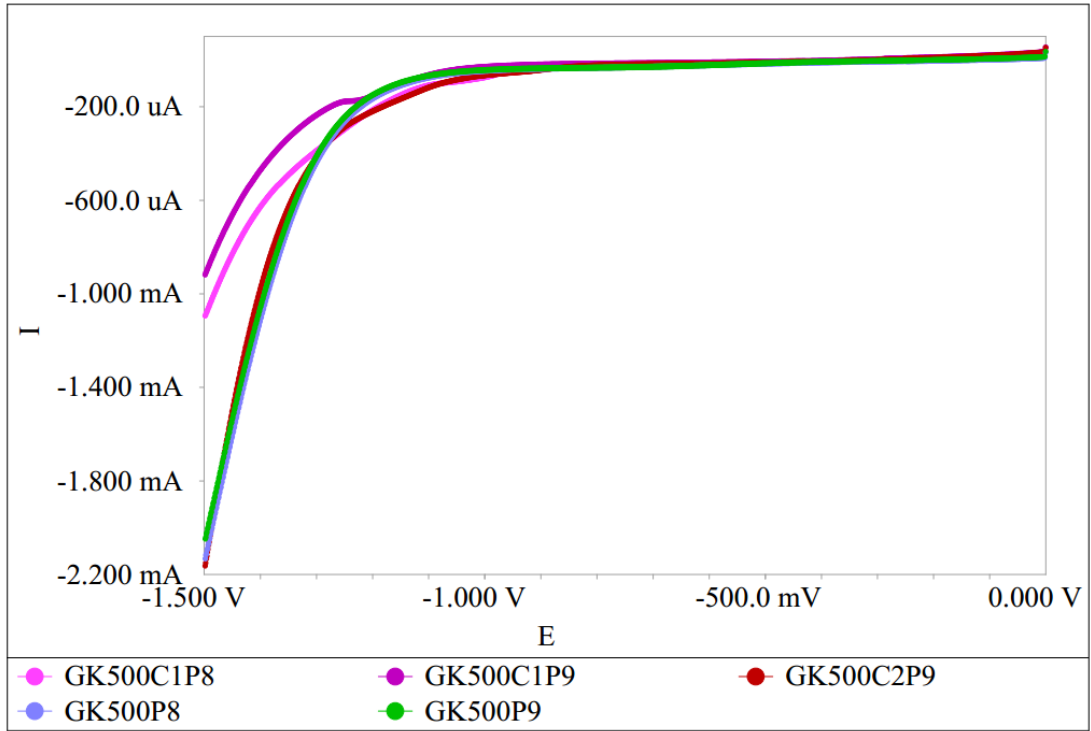
Şekil 4.4. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Sn(II) DTV'leri

pH=7, 8 ve 9'da 500 mM glukonat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) içeren çözeltilerin alınan DTV verileri Şekil 4.5'de gösterilmektedir. pH=7 olan 4 ve 8 g/L Co(II) iyonu içeren çözeltilerde indirgenmenin -1150 mV da başladığı gözlemlendi. DTV verileri pH=8 ve 9'da ise tüm çözeltilerde indirgenmenin -1300 mV üzerinde başladığını, negatif voltaja gidildikçe akım yoğunluğunun arttığını, Co(II) derişiminin

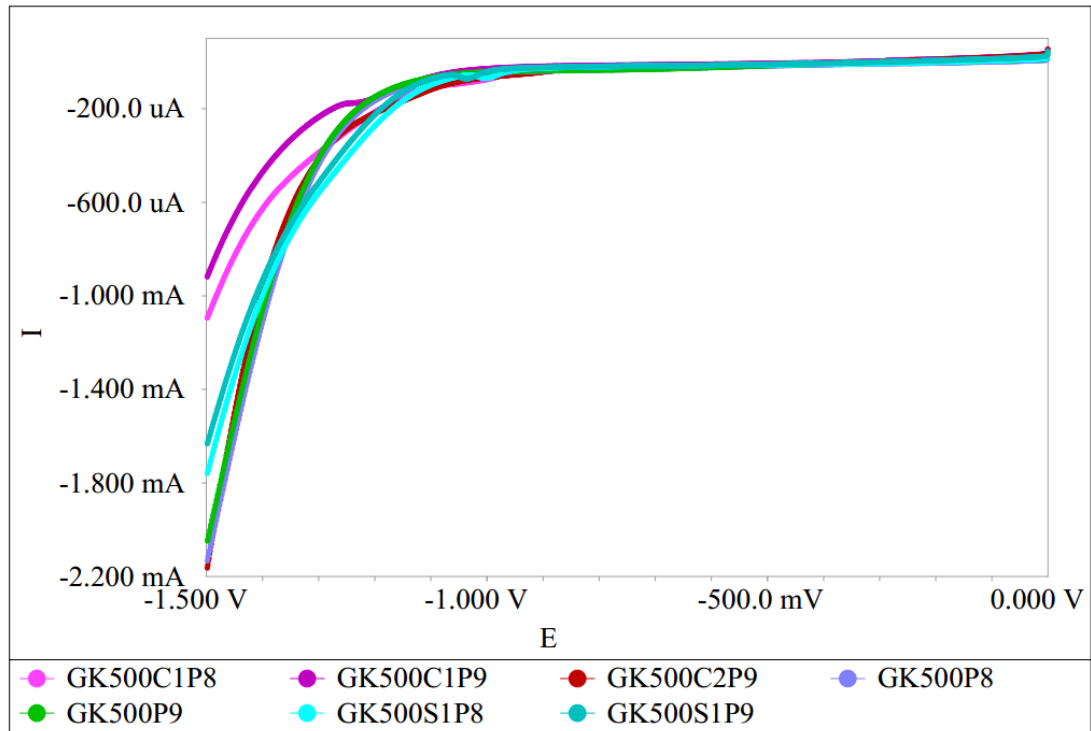
artışı ile akım yoğunluğunun artmasının Co(II) iyonunun indirgenmesinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır, Şekil 4.5.



Şekil 4.5. 500 mM Glukonat içinde pH=7, 8 ve 9'da 1, 2, 4 ve 8 g Co(II) DTV'leri 1 g/L Co(II) iyonu içeren çözeltinin DTV eğrisi ile sadece glukonat içeren DTV eğrisi karşılaştırıldığında pH=8'de 1 ve 2 g/L Co(II); pH=9 da ise 2 g/L Co(II) içeren çözeltilerin DTV eğrilerinin Co(II) iyonu içermeyen sadece glukonat çözeltilerine benzer DTV eğrisi sergiledikleri gözlemlendi, Şekil 4.6. pH=7 de 4 ve 8 g/L Co(II) içeren çözeltilerin -1100 mV civarında indirgenmeye başlamaları sebebi ile kaplamalarda kobalt miktarını arttıracaktır. pH=7 olan glukonat çözeltilerinin daha pozitif voltajda Co(II) iyonunun indirgenmesi sebebi ile kaplamalarda kobalt miktarının artacağı belirlendi. 500 mM glukonat içinde pH=8 ve 9 da Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenme davranışları incelendiğinde benzer oldukları ve bu nedenle glukonat içeren banyolarda pH=8 ve 9'da çalışmaların yapılacağına karar verildi, Şekil 4.7.



Şekil 4.6. 500 mM Glukonat, pH=8 ve 9'da 1 ve 2 g/L Co(II) çözeltilerin DTV karşılaştırması

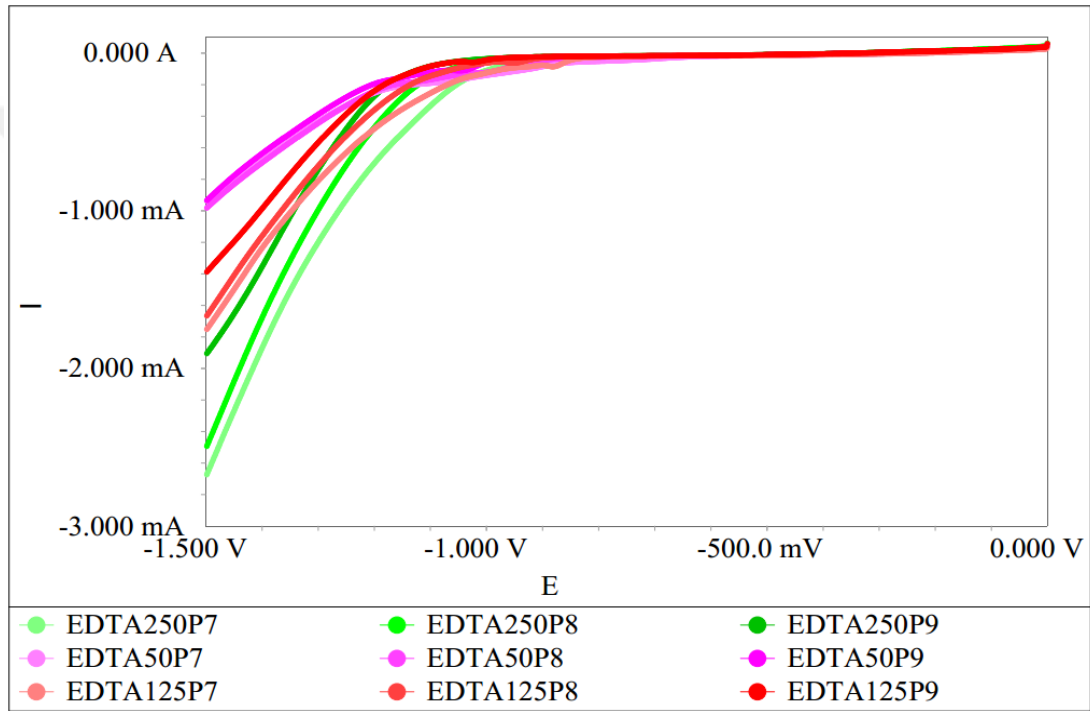


Şekil 4.7. 500 mM Glukonatta pH=8 ve 9'da Sn(II) ve Co(II)'in indirgenme davranışı

#### 4.1.2. EDTA çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi

Çizelge 3.7’de yer alan 50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltileri pH=7, 8 ve 9’a ayarlanarak Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da yer alan 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) çözeltilerinin DTV’si alındı. Ancak bazı çözeltilerde çökme yer olması sebebi ile elektrokimyasal testler yapılmadı.

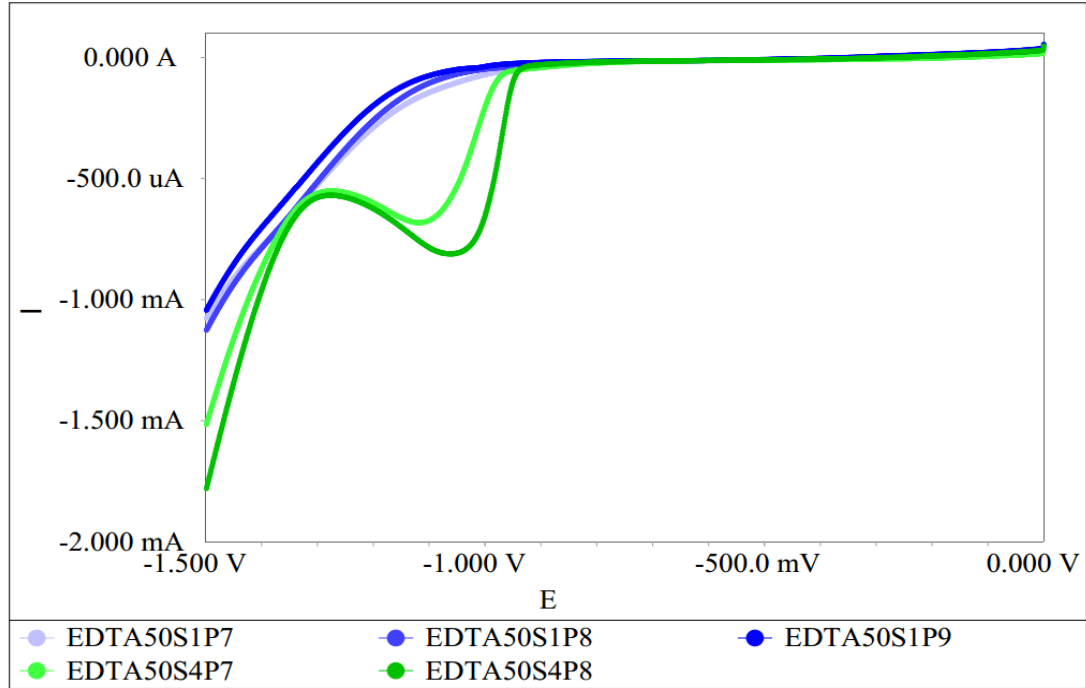
Sn(II) ve Co(II) içermeyen 50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltilerinin DTV voltamogramları incelendiğinde EDTA miktarının artışı ile akım yoğunluğunun arttığı ve pH artışı ile ise akım yoğunluğunun düştüğü gözlemlendi, Şekil 4.8.



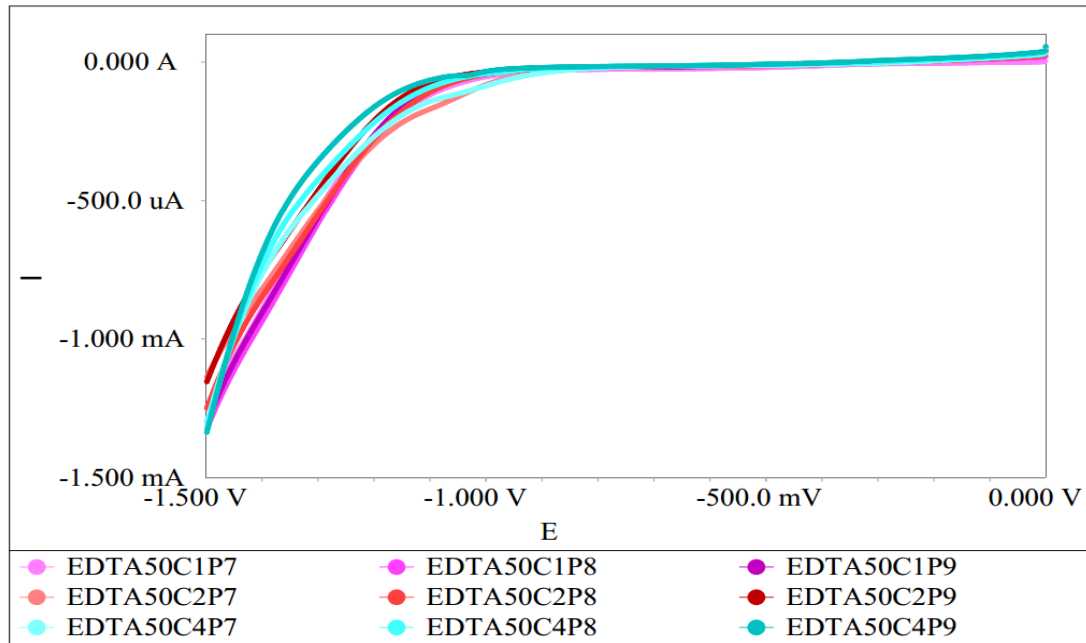
Şekil 4.8. 50, 125 ve 250 mM EDTA çözeltilerinin pH=7, 8 ve 9’da DTV’leri

50 mM EDTA içeren çözeltilerde asidik pH’dan bazik pH’ya doğru çözeltinin alkanitesi arttırıldığında karıştırma hızına, ilave edilen sodyum hidroksitin derişime ve eklenme hızına bağlı olarak çökeltmeler gözlemlendi ve elektrokimyasal test yapılmadı. 50 mM EDTA içinde pH=7, 8 ve 9 olan 8 g/L Sn(II) ve Co(II) iyonu içeren çözeltiler hazırlanamadı. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da 50 mM EDTA içinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının pH=7, 8 ve 9’da elektrokimyasal davranışları gösterilmektedir. 1 g/L Sn(II) içeren çözeltide Sn(II) nin indirgenme potansiyeli ile 1, 2 ve 4 g/L Co(II) nin indirgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu, -1150 mV da indirgenmenin başlayarak akımın artmaya başladığı gözlemlendi. 4 g/l Sn(II) içeren çözeltilerde Sn(II)

nin daha pozitif potansiyelerde indirgenmeye başlamasının sebebi 50 mM EDTA da ilave edilen Sn(II)'i 80 mM olması sebebi ile koordine edebilecek yeterli ligandın bulunmamasıdır.

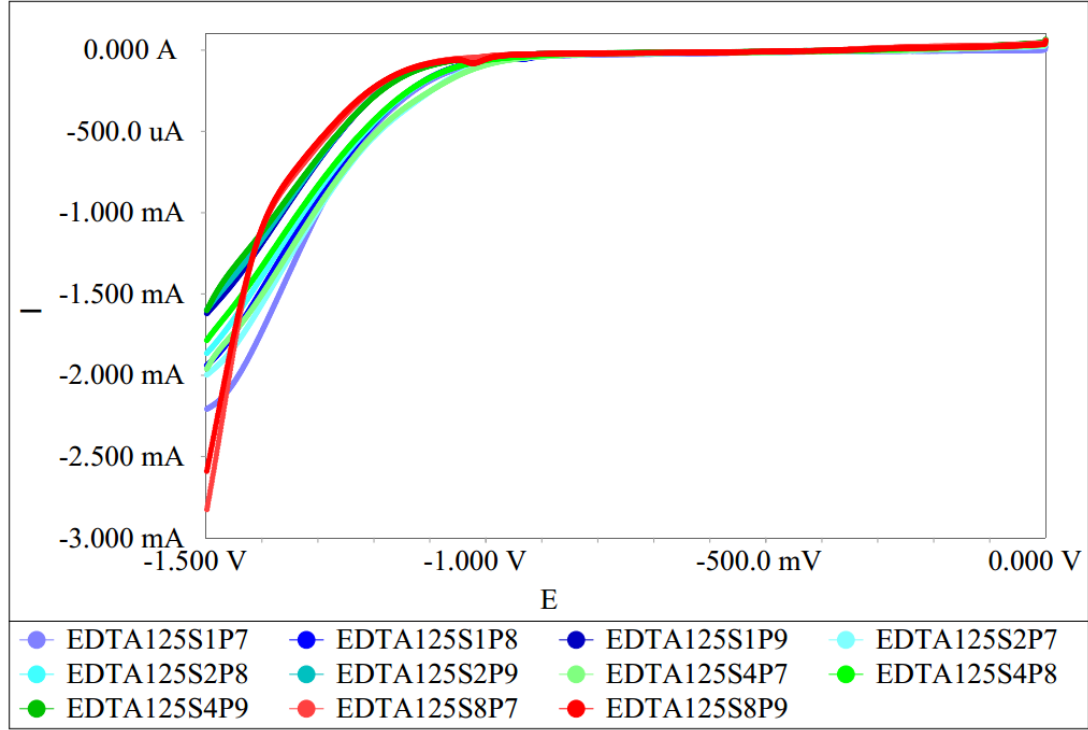


Şekil 4.9. 50 mM EDTA çözeltisinde pH=7,8 ve 9'da 1 ve 4 g/L Sn(II)'nin elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.10. 50 mM EDTA çözeltisinde pH=7,8 ve 9'da 1, 2 ve 4 g/L Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı

125 mM EDTA'da pH=7'de 8 g/L Sn(II) içeren çözeltide 160 mM Sn(II) olması sebebi ile çökme gözlemlendi. 1, 2 ve 4 g/L Sn(II) içeren çözeltilerde Sn(II) miktarının artışı akım yoğunluğuna etki etmez iken pH artışı ile de akım yoğunluğunun düştüğü gözlemlendi, Şekil 4.11.

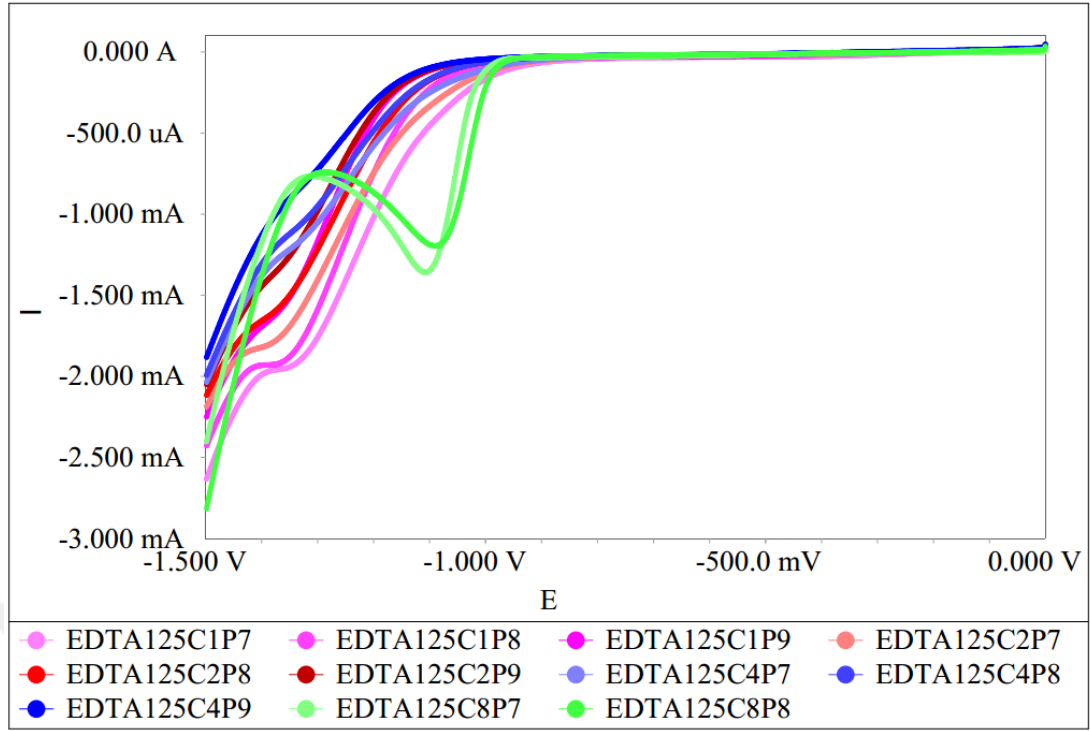


Şekil 4.11. pH=7, 8 ve 9'da 125 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) çözeltilerinin DTV'leri

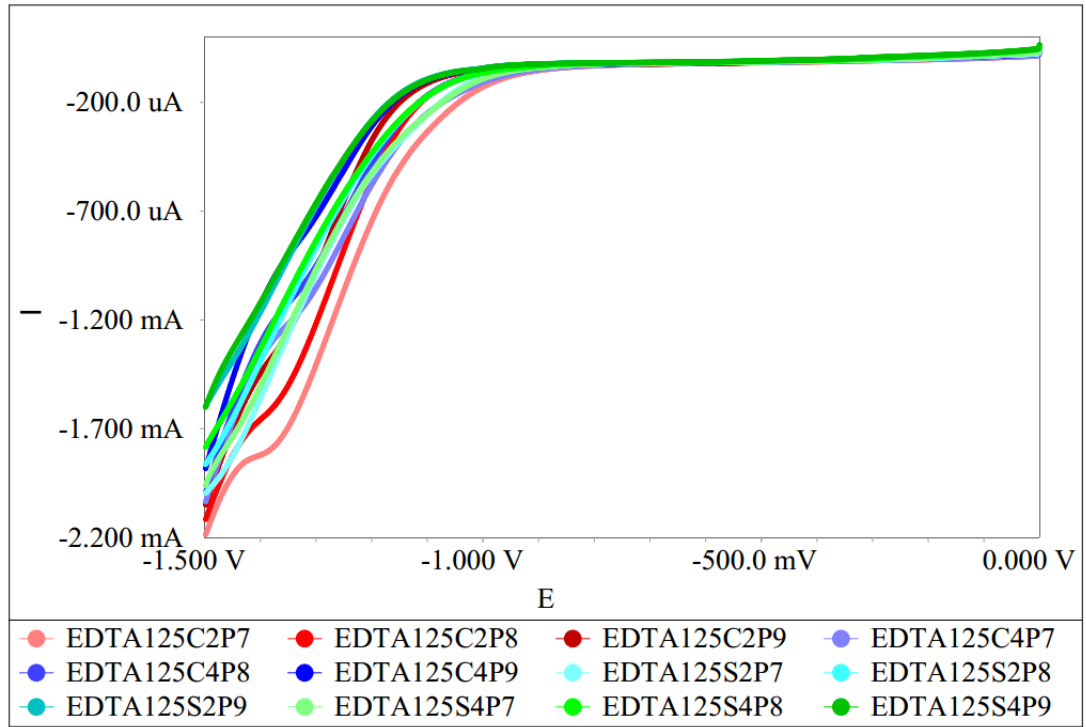
125 mM EDTA çözeltilerinde 1, 2 ve 4 g/L Co(II) derişiminin ve pH'nın artışı ile akım yoğunluğunun arttığı gözlemlendi. 8 g/L Co(II) içeren çözeltilerde ise 125 mM EDTA çözeltisinde yer alan EDTA'nın 135 mM Co(II) iyonlarının tamamının kompleksleşmesine yetmediği için -1000 mV'da Co(II) türü kompleksten Co(II) iyonunun indirgendiği değerlendirilmektedir, Şekil 4.12.

125 mM EDTA çözeltisinde 2 ve 4 g/L Sn(II) ve Co(II) iyonu içeren çözeltilerin pH=7, 8 ve 9'daki çözeltilerinde alınan DTV voltamogramları karşılaştırıldığında benzer elektrokimyasal davranış sergiledikleri görülmektedir, Şekil 4.13. EDTA125C2P8 ve EDTA125C4P7 kısmen farklı davranış gösterse de pH artışı ile akım da arttığı için pH=9'da diğer bileşimler ile benzer elektrokimyasal davranış sergilemektedir, Şekil 4.13.





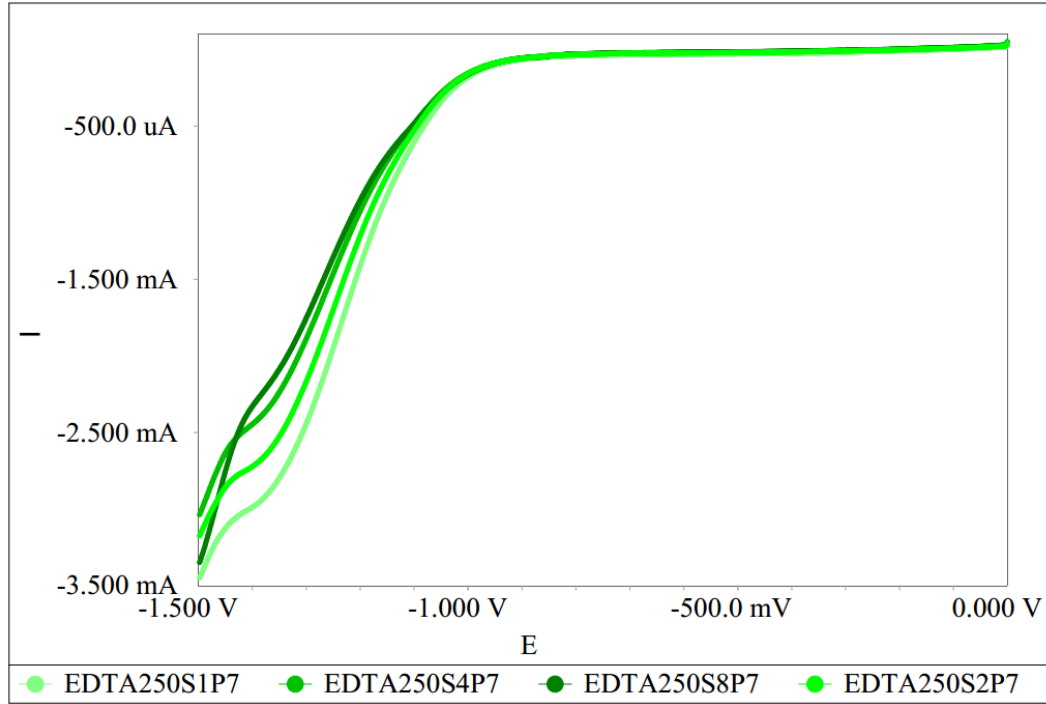
Şekil 4.12. pH=7, 8 ve 9'da 125 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) çözeltilerinin DTV'leri



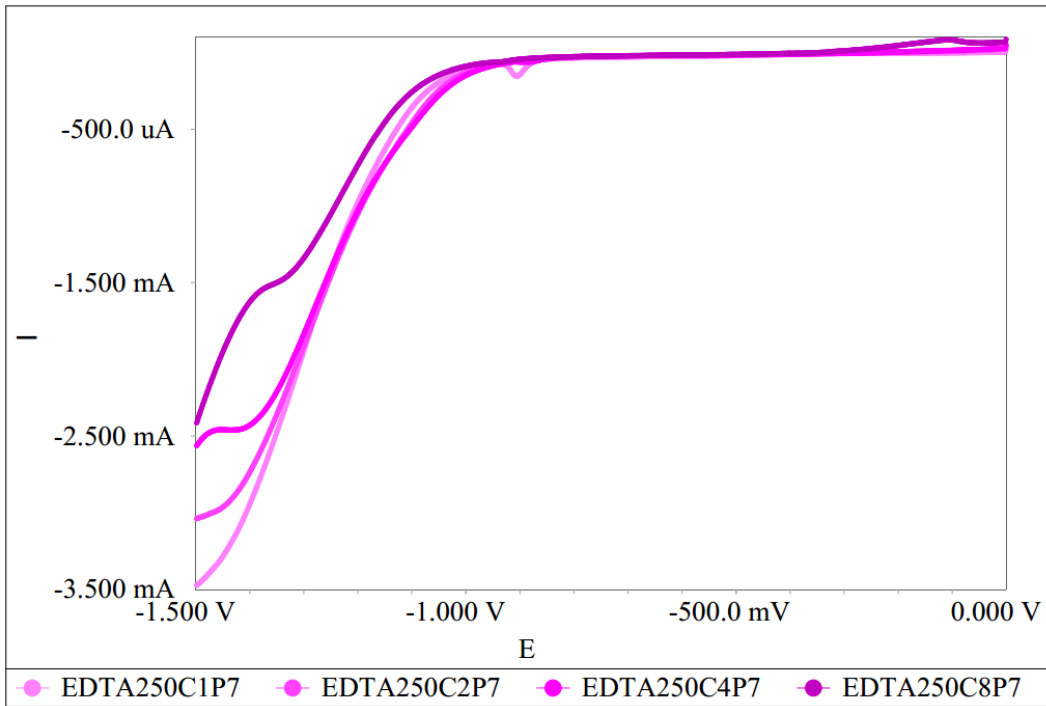
Şekil 4.13. 125 mM EDTA, pH=7, 8 ve 9'da 2 ve 4 g/L Sn(II) ve Co(II) DTV'leri

250 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8g/L Sn(II) ve Co(II) içeren çözeltilerin pH=7'de yapılan elektrokimyasal çalışmalarda herhangi bir çökme görülmedi. Sn(II) ve Co(II)

derişimin artışı ile akımda artış gözlenir iken Sn(II) ve Co(II) iyonları içeren çözeltilerin benzer elektrokimyasal davranış sergiledikleri görüldü, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15.

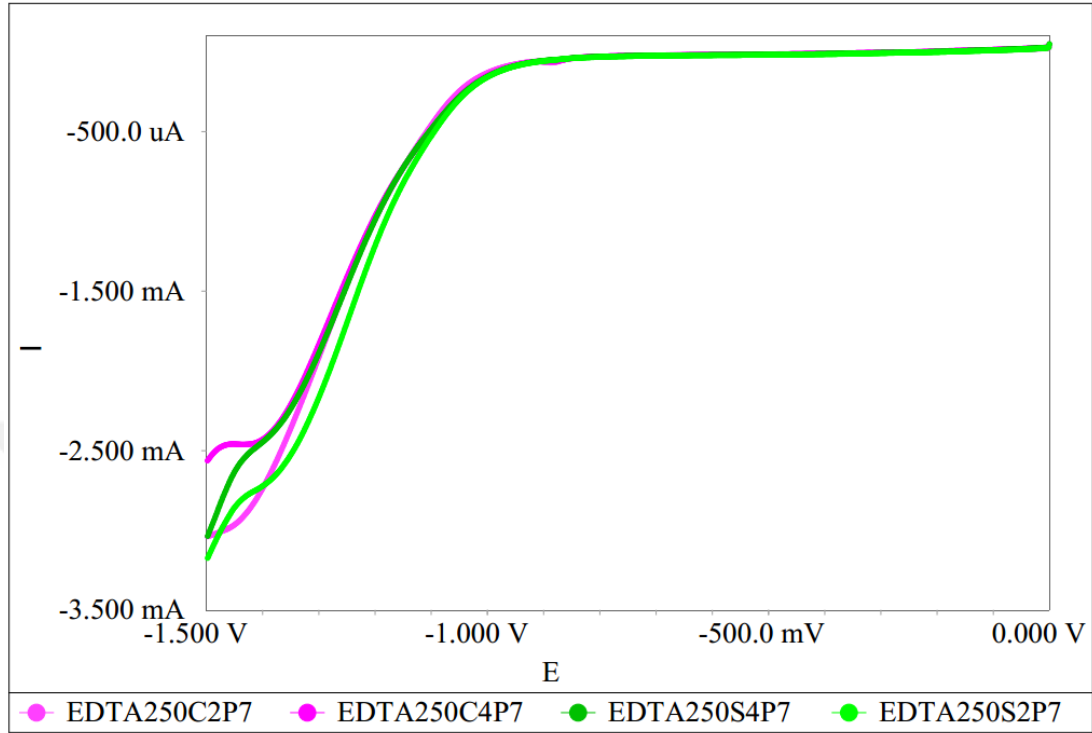


Şekil 4.14. pH=7'de 250 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II) DTV'leri



Şekil 4.15. pH=7'de 250 mM EDTA'da 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II) DTV'leri

EDTA250C2P7, EDTA250C4P7, EDTA250S4P7 ve EDTA250S2P7 bileşimlerinin DTV voltamogramları karşılaştırıldığında Sn(II) ve Co(II) indirgenme başlangıç potansiyellerinin benzer olduğu görülmektedir, Şekil 4.16.



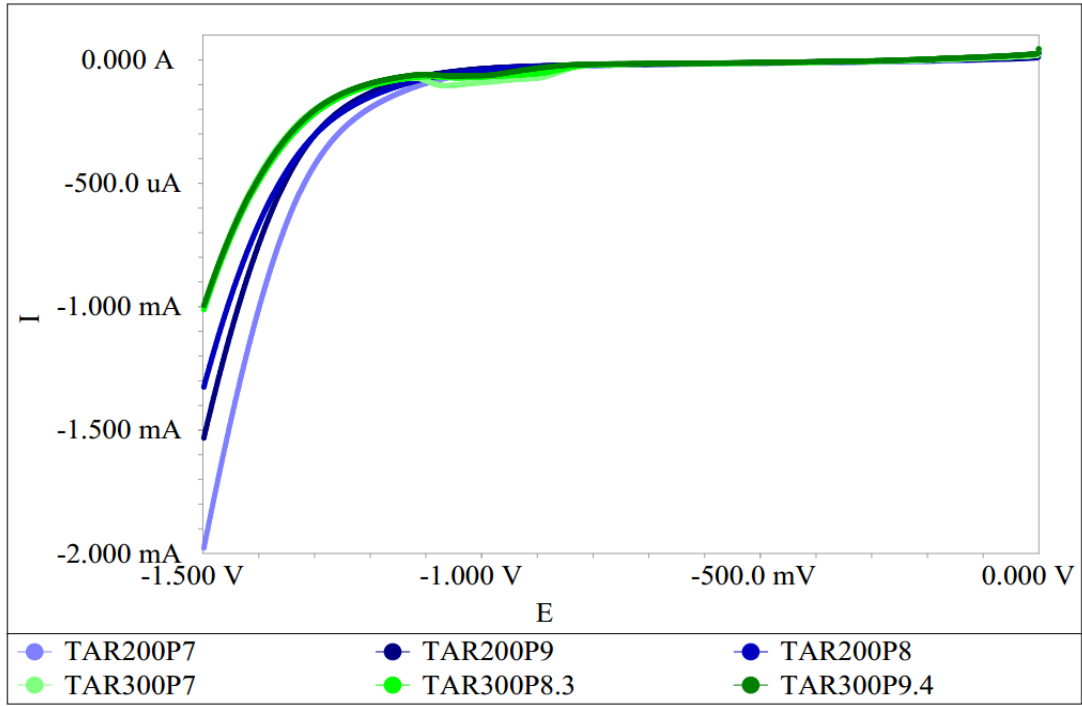
Şekil 4.16. EDTA250C2P7, EDTA250C4P7, EDTA250S4P7 ve EDTA250S2P7 DTV'leri

#### 4.1.3. Tartarat çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi

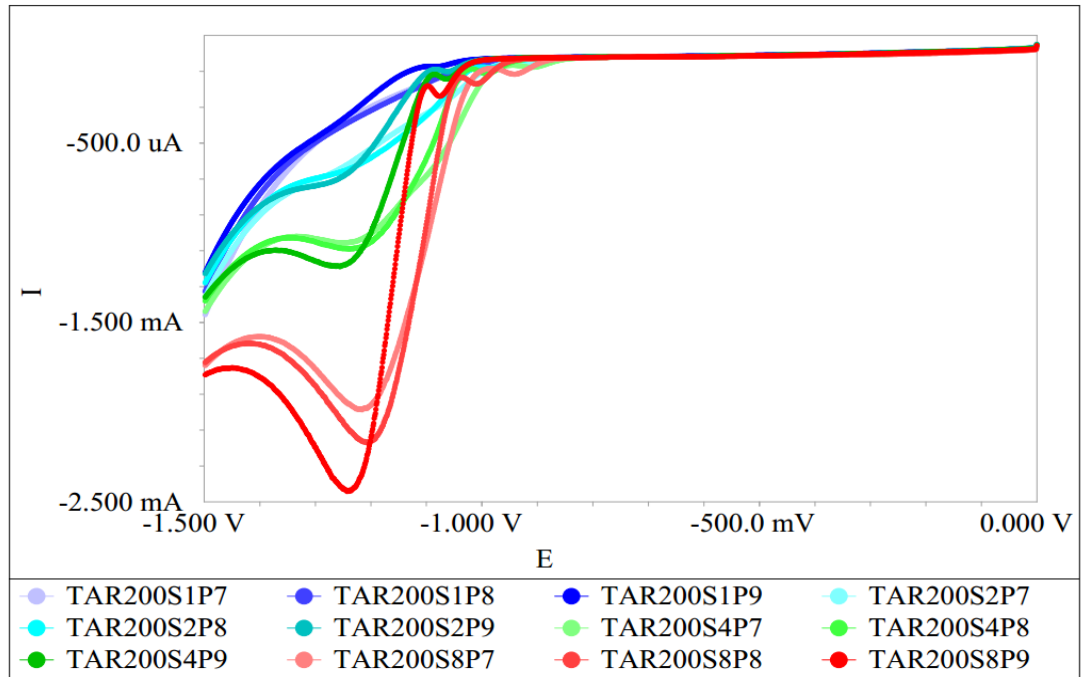
200 ve 300 mM Tartarat çözeltilerine ilişkin kodlar Çizelge 3.10'da, tartarat çözeltilerinde Sn(II) iyonu içeren çözeltilerin kodları Çizelge 3.11 ve Co(II) iyonu içeren çözeltilerin kodları ise Çizelge 3.12'de yer almaktadır. Şekil 4.17'de farklı pH değerlerinde 200 ve 300 mM tartarat çözeltilerinin elektrokimyasal davranışı yer almaktadır. Tartarat çözeltilerinde -1100 mV'da akım artmaya başlamış olup pH değişimi ile akım artışı karşılaştırılabilir değildir. Tartarik asit/Tartarat tamponunun pH 2 - 5,4 arasında tampon olarak etki göstermesi sebebi ile pH=7 ve üzeri pH değişimi hızlı olmaktadır.

200 mM Tartarat çözeltilerinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)'nin DTV'leri incelediğinde Sn(II) iyonunun -1000 mV'da indirgenmeye başladığı, Sn(II) derişiminin artışı ile indirgenme potansiyelinin pozitif kaydığı görüldü, Şekil 4.18. pH artışı ile

indirgenme potansiyelinin daha negatife kaymasının sebebi ise oluşan komplekslerin kararlılıklarının artışıdır.

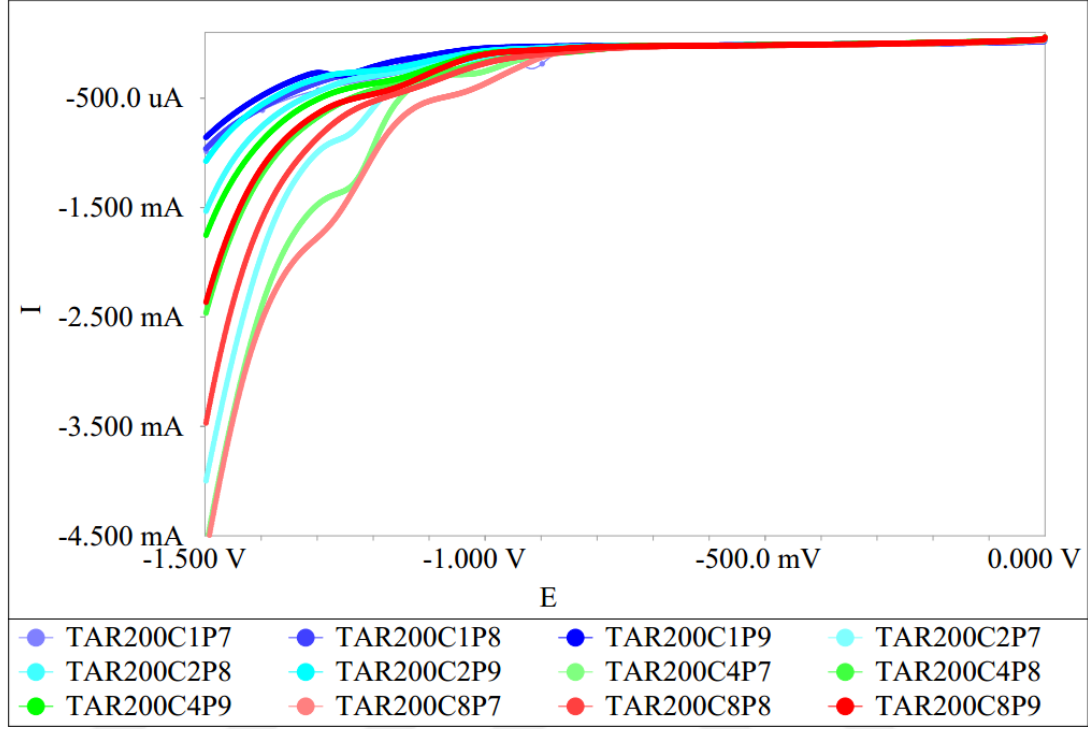


Şekil 4.17. Farklı pH'de 200 ve 300 mM Tartarat çözeltilerin elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.18. 200 mM Tartarat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Sn(II)'nin elektrokimyasal davranışı

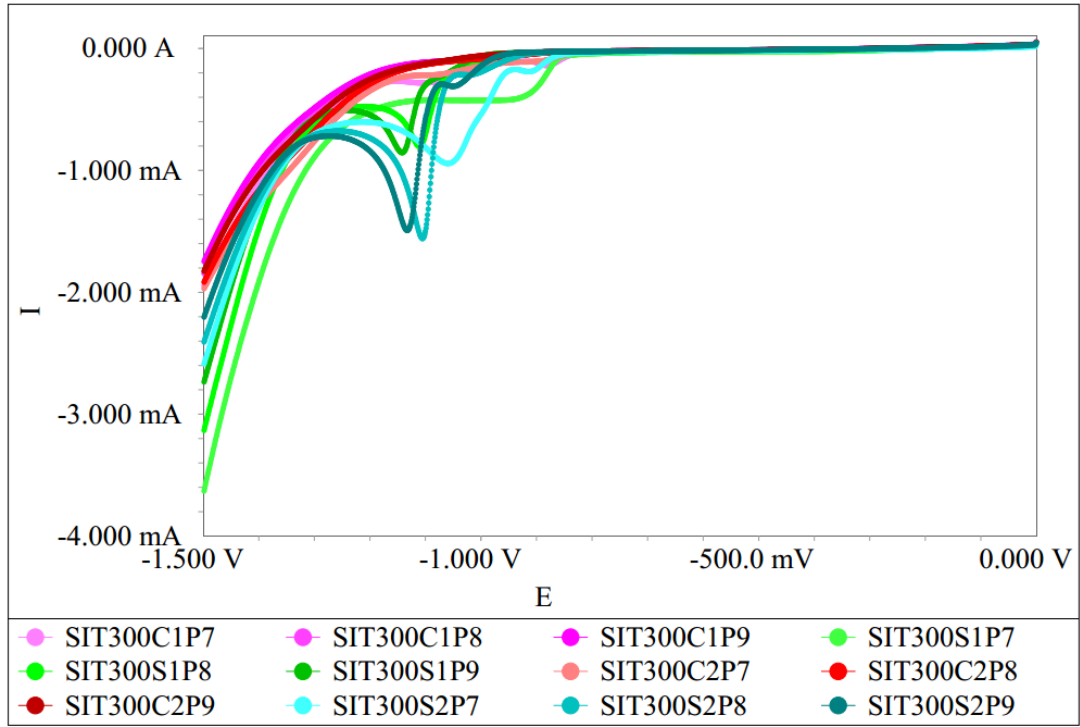
200 mM Tartarat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)'nin DTV'leri incelendiğinde Co(II) iyonunun -1000 mV'da indirgenmeye başladığı, Co(II) derişiminin artışı ile indirgenme potansiyelinin Sn(II) tartarat çözeltisinde olduğu gibi pozitif kaydığı görüldü, Şekil 4.19.



Şekil 4.19. 200 mM Tartarat çözeltisinde 1, 2, 4 ve 8 g/L Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı

#### 4.1.4. Sitrat çözeltilerinde Sn(II) ve Co(II) iyonlarının indirgenmesi

300 mM sitrik asit çözeltilerinde pH=8 ve 9'da 4 g/L ve 8 g/L Sn(II) içeren çözeltilerde çökme gözlenmesi sebebi ile 4 g/L ve 8 g/L Sn(II) ve Co(II) iyonu içeren DTV çalışmaları yapılmadı. 300 mM sitrat liganının bulunduğu ortamda Sn(II) katyonunun -1000 mV'dan daha pozitif potansiyellerde indirgenmeye başladığı, Sn(II) derişiminin artışı ile akım yoğunluğunu arttığı ve pH artışı ile de Sn(II) indirgenme potansiyelinin negatife kaydığı gözlemlendi, Şekil 4.20. Sn(II) katyonuna ait voltamogramlarda birden fazla pik gözlenmesi farklı Sn(II) katyonunun farklı koordinasyon bileşimi türlerinin varlığını göstermektedir. Co(II) katyonunun ise sitrat anyonu ile kompleks iyonu oluşturduğu ve indirgenme potansiyelinin -1100 mV'dan daha negatif potansiyellerde olduğu ve 2 g/L Co(II) içeren çözeltilerde -1000 mV civarında indirgenmenin olduğu gözlemlendi. Sitrat anyonunun Co(II) ile daha kuvvetli kompleks oluşturduğu ancak tek başına kaplama için uygun olmadığı sonucuna varıldı.

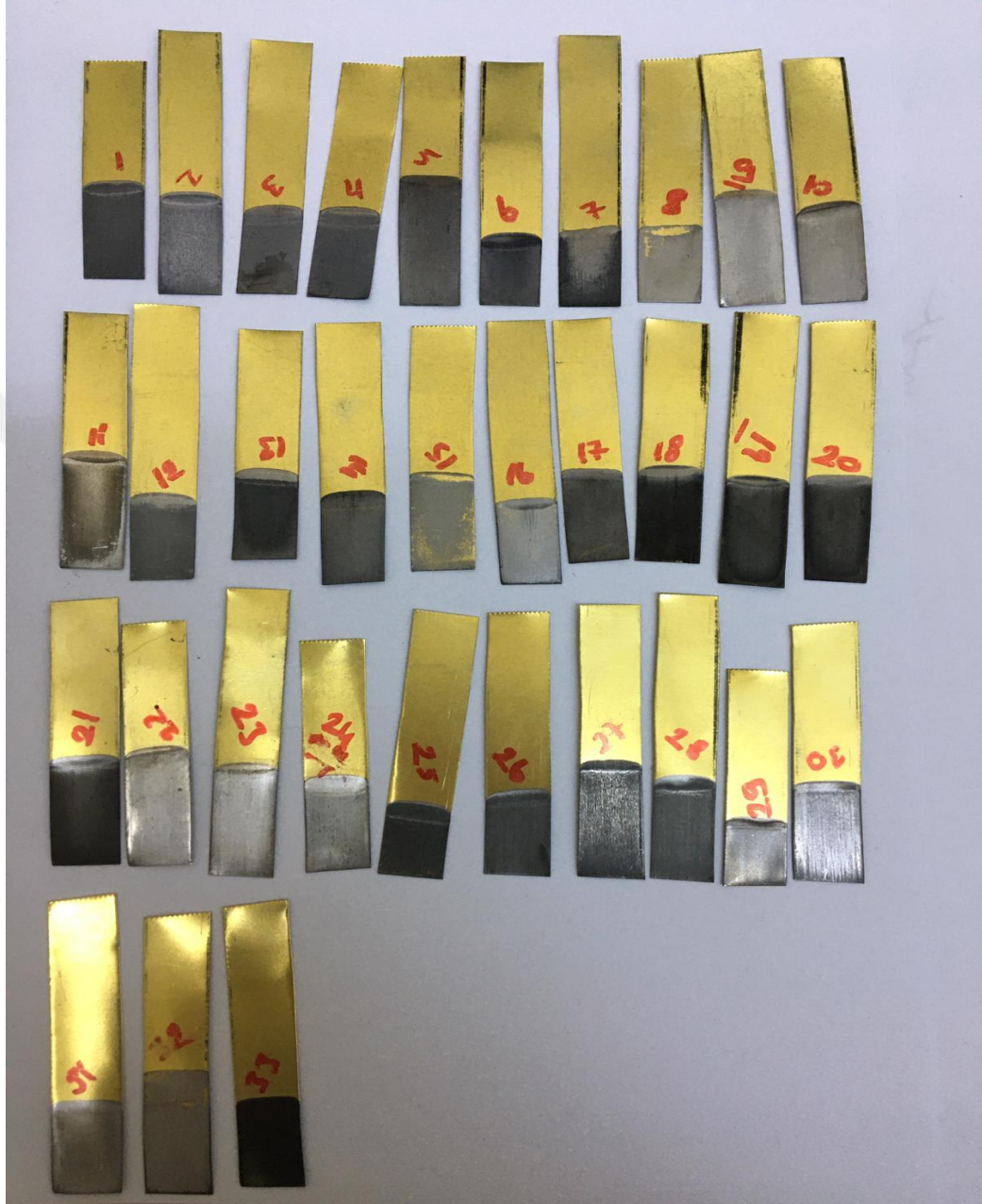


Şekil 4.20. 300 mM Sitrat çözeltisinde 1 ve 2 g/L Sn(II) ve Co(II)'nin elektrokimyasal davranışı

#### 4.2. Yüzey Morfolojisi ve Kimyasal Analiz

Çizelge 3.15'de yer alan bileşimlerin kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen kaplamalar Şekil 4.21'de verilmektedir. Bileşime ve akım yoğunluğuna bağlı olarak mat siyah, parlak siyah ve gri kaplamalar elde edildi. Siyahlatıcı olarak kullanılan glisin ve tiyosiyatın mat siyah oluşumunda etkili olduğu, 17, 18, 19, 20 ve 21 numaralı bileşimlerde görüldüğü gibi glisin ve tiyosiyatın beraber ilave edildiği bileşimlerde kaplamanın mat siyah olduğu ve 9, 10, 11, 22, 23 ve 24 numaralı EDTA temelli bileşimleri glisin ve tiyosiyatın olmasına rağmen kaplamaların gri olduğu gözlemlendi. 8, 11, 15, 22 ve 27 numaralı bileşimlerde kaplama sonrası silme işlemi sırasında kaplamanın yüzeyden uzaklaştığı gözlemlendi. SEM de ikincil elektron dedektörü kullanılarak yüzey topografik görüntüsü ve EDS dedektörü ile elementel harita ve bölgesel elementel analiz yapıldı. Tüm plakaların SEM, XRD ve AFM analizlerinin yapılmasının mümkün olmaması sebebi ile geneli temsil etmesi açısından sadece 8, 24, 31, 32 ve 33 numaralı plakaların yanısıra düğme halinde olan kaplamanın SEM EDS analizi yapıldı. Pirinç malzeme üzerine kaplama yapılması sebebi ile tüm EDS spektrumlarında Cu ve Zn elementleri de yer almakta olup karşılaştırma yapılabilmesi

amacı ile Sn/Co oranı verildi. Toz kırınım desenleri uluslararası kırınım veri merkezi (ICDD) toz kırınım verisi 4 (PDF-4) ile karşılaştırılarak fazlar belirlendi. XRD verileri Rigaku PDXL Version 2.8.4.0 programı ile değerlendirildi.

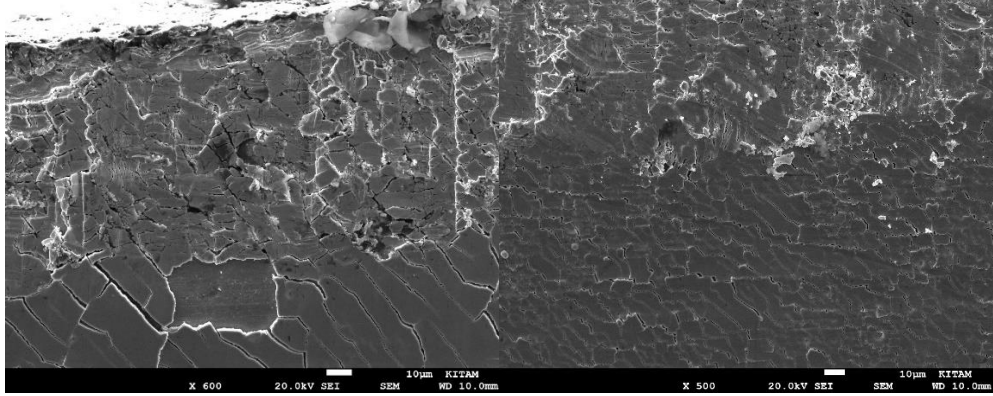


Şekil 4.21. Kaplama örnekleri

#### 4.2.1. 8 Numaralı kaplama

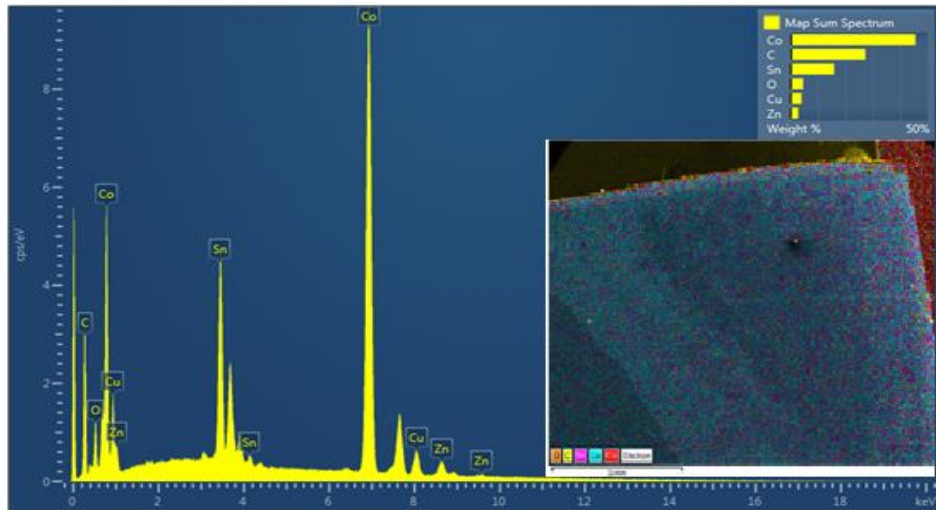
125 mM glukont ve 125 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2 g/L Sn(II), 8 g/L Co(II) ve 266 mmol glisin içeren bileşimde yapılan 8 numaralı kaplamanın 600x ve 2000x büyütmelerde

çekilen SEM SE görüntüsü incelendiğinde kaplamanın kalın ve yüzeyde kırıkların olduğu görülmektedir, Şekil 4.22.



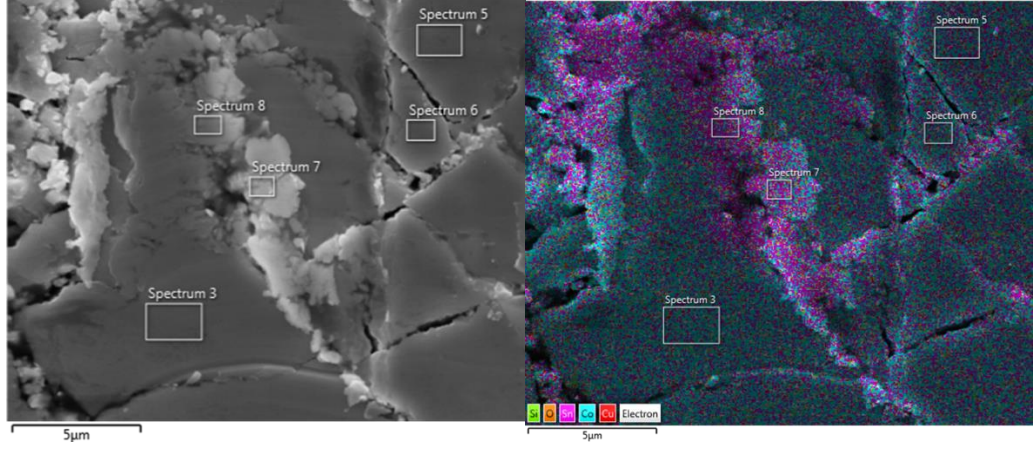
Şekil 4.22. 8 Numaralı kaplamanın 500X ve 600X büyütmede SEM SE görüntüsü

8 Numaralı kaplamanın EDS analizinde kaplama yüzeyinin genelde homojen ve kütlece Sn/Co oranının 0,33 olduğu gözlemlendi, Şekil 4.23. Ancak kırık bölgeler EDS element haritası ile incelendiğinde SEM SE görüntüsünde parlak olan bölgelerin yüksek kalay içeren faz olduğu gözlemlendi, Şekil 4.24. Spektrum 3, 5 ve 6 olarak tanımlanan bölgelerde Sn/Co oranlarının sırası ile 0,25, 0,40 ve 0,37 olduğu ancak spektrum 7 ve spektrum 8 bölgelerinde Sn/Co oranının sırası ile 1,3 ve 1,6 olduğu bulundu.



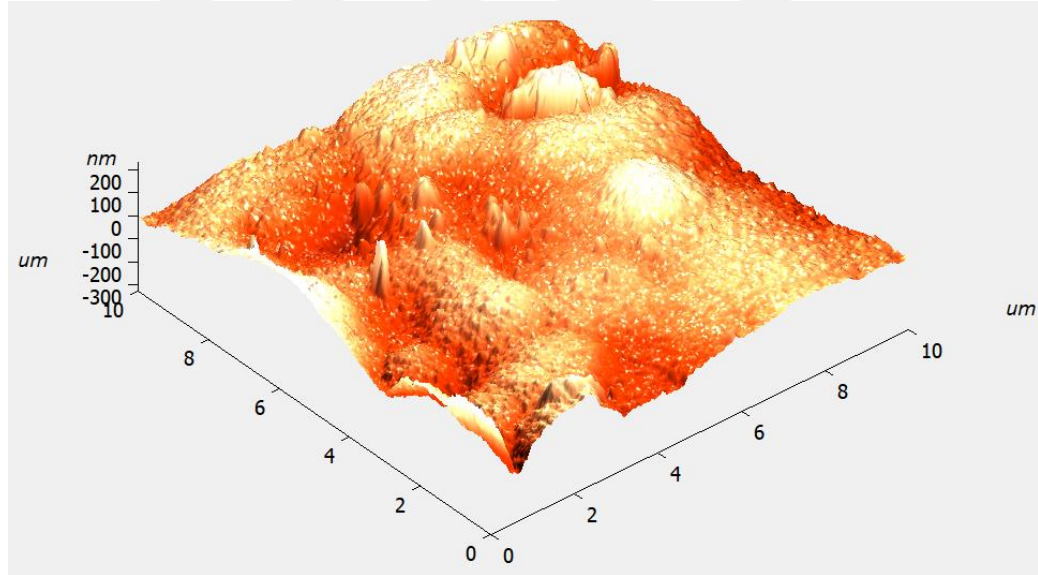
Şekil 4.23. 8 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu ve element haritası





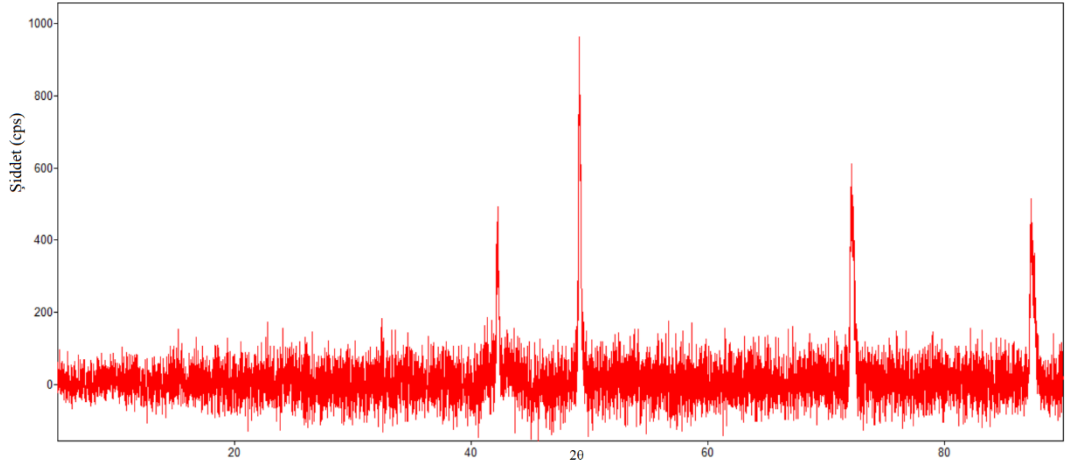
Şekil 4.24. 8 Numaralı kaplamada homojen olmayan yüzey

8 Numaralı kaplamanın AFM ile yüzey analizinde -326 nm çukur ve tepeler görüldü, Şekil 4.25. AFM ile elde edilen yüzey profili yüzeyin çok pürüzlü olduğunu göstermektedir. Yüzeyde yer alan çukur ve tepelerin bariz bir şekilde ayrılması kristallenmenin homojen olmadığını ve 8 numaralı banyo bileşiminin ve kaplama şartlarının çalışmanın amacına uymadığını göstermektedir.



Şekil 4.25. 8 Numaralı kaplamanın AFM görünüşü

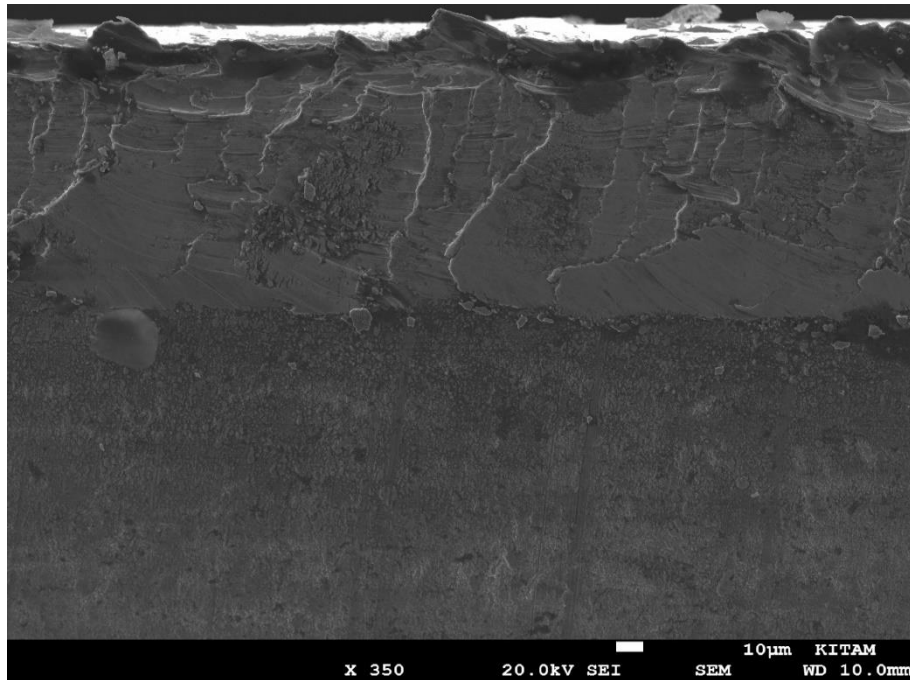
8 Numaralı kaplamanın toz XRD deseninde görülen şiddetli pikler PDF-4 kodu 04-003-2952 olan  $\text{Cu}_{0,66}\text{Zn}_{0,34}$  alaşımına aittir. Küçük pikler incelendiğinde PDF-4 kodu 04-004-6210 olan  $\text{Co}_{1,5}\text{Sn}$  ve 04-003-3857 olan  $\text{Co}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$  fazlarının varlığı tespit edildi, Şekil 4.26.



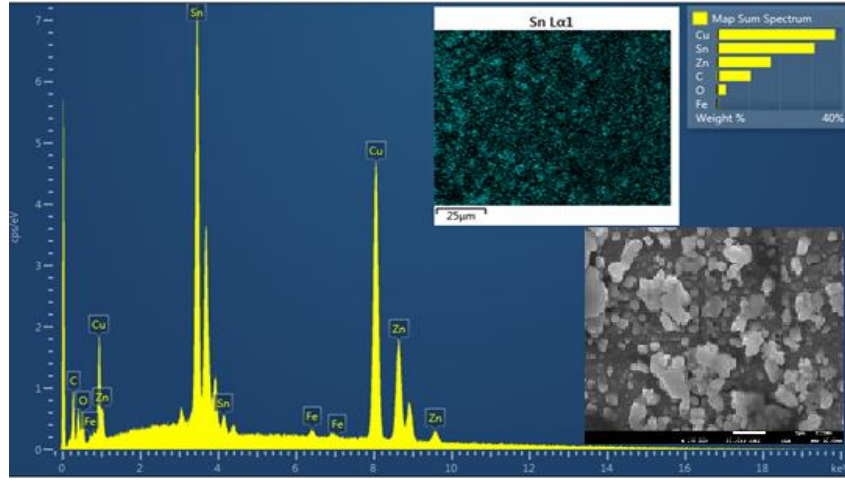
Şekil 4.26. 8 Numaralı kaplamanın toz XRD deseni

#### 4.2.2. 24 Numaralı kaplama

250 mM EDTA çözeltisinde yapılan çalışmalarda gri kaplama elde edildi. 250 mM EDTA çözeltisinde 2 g/L Sn(II), 8 g/L Co(II) ve 12 g/L tiyosiyanat içeren 24 numaralı bileşimde kaplamanın gri olduğu ve 350X büyütmede yüzeyin pürüzsüz olduğu gözlemlendi, Şekil 4.27. Ancak Şekil 4.28’de verilen 15000X büyütmede elde edilen SEM SE görüntüsünde yüzeyin homojen olmadığı ve EDS haritasında görüldüğü üzere kalayın belli bölgelerde kümeleniği gözlemlendi. EDS elementel analizinde Sn/Co oranı 2,33 olarak bulundu.

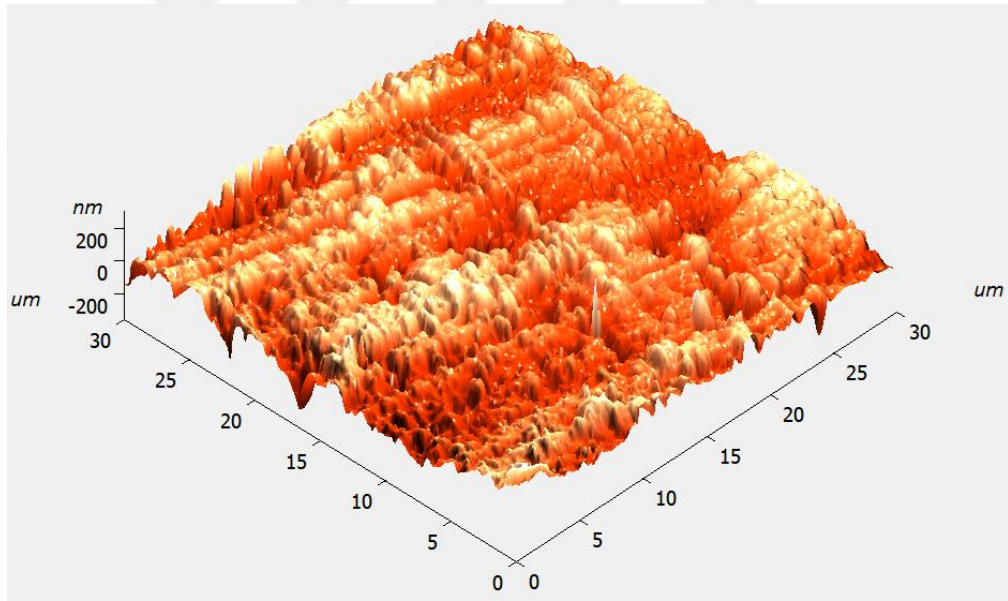


Şekil 4.27. 24 Numaralı kaplamanın 350X SEM SE görüntüsü



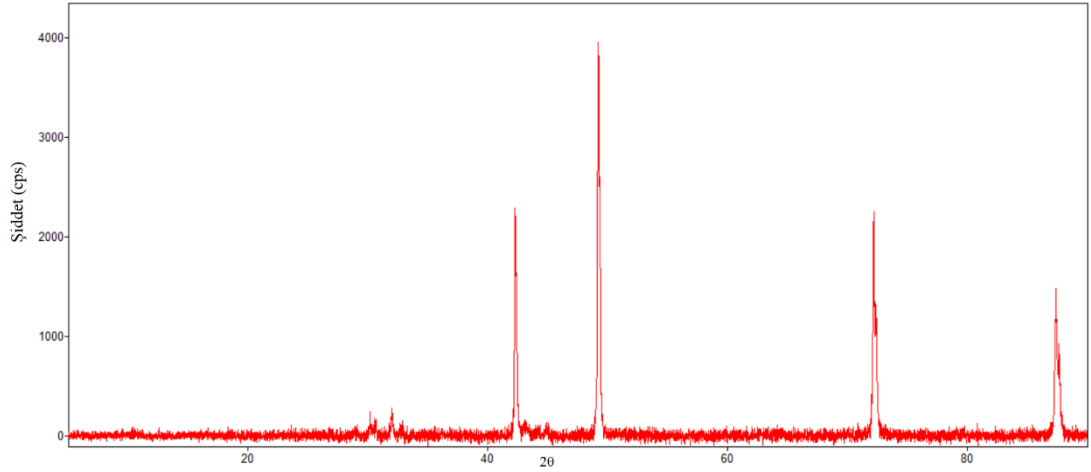
Şekil 4.28. 24 Numaralı kaplamanın 15000X SEM SE ve EDS görüntüsü

24 Numaralı kaplamanın AFM ile yüzey analizinde -350 nm çukur ve 305 nm tepelerin olduğu görüldü. 15000X büyütmede SEM SE görüntüsüne göre yüzey pürüzlülüğü olan kaplamanın AFM görüntüsüne göre yüzeyin pürüzlü olduğu ve kalay kristallerinin homojen olarak dağıldığı gözlemlendi, Şekil 4.29 .



Şekil 4.29. 24 Numaralı kaplamanın AFM görüntüsü

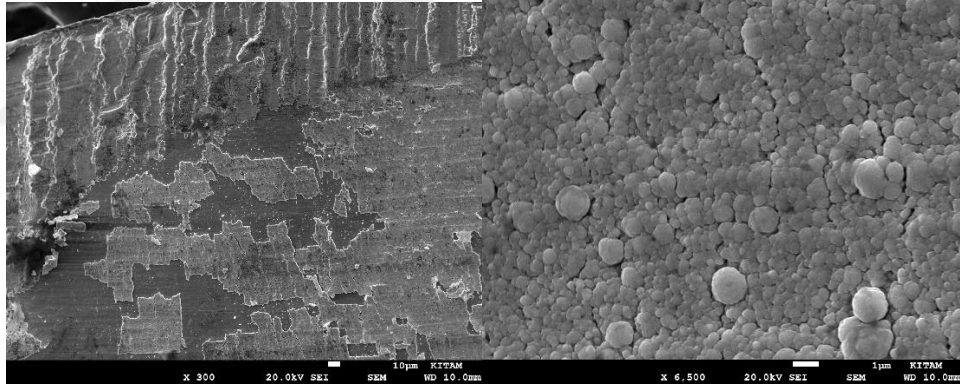
24 Numaralı kaplamanın toz kırınım deseninde pirinç alaşımından gelen sinyallerin şiddetli olduğu görüldü, Şekil 4.30. Kaplama kalınlığının ince olması durumunda zemin alaşımından gelen pikler kaçınılmazdır. Düşük şiddetteki piklerin PDXL programı ile değerlendirilmesinden kaplamada kalay metalinin olduğu ve PDF-4 kodu 01-083-7970 olan kalay fazını içerdiği bulundu.



Şekil 4.30. 24 Numaralı kaplamanın toz XRD deseni

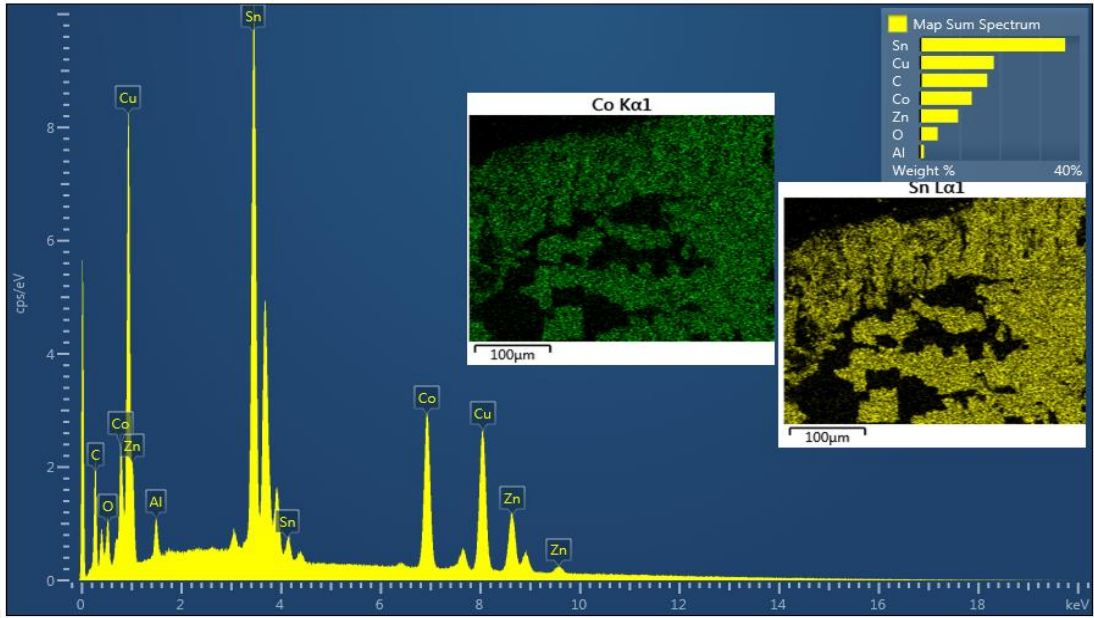
#### 4.2.3. 29 Numaralı kaplama

250 mM glukonat ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 4 g/L Sn(II), Co(II) ve tiyosiyanat, ve 1 g/L glisin bileşimin SEM SE görüntüsünde kaplamanın kalın olduğu, döküldüğü ve yüzeyin pürüzlü olduğu görülmektedir, Şekil 4.31.

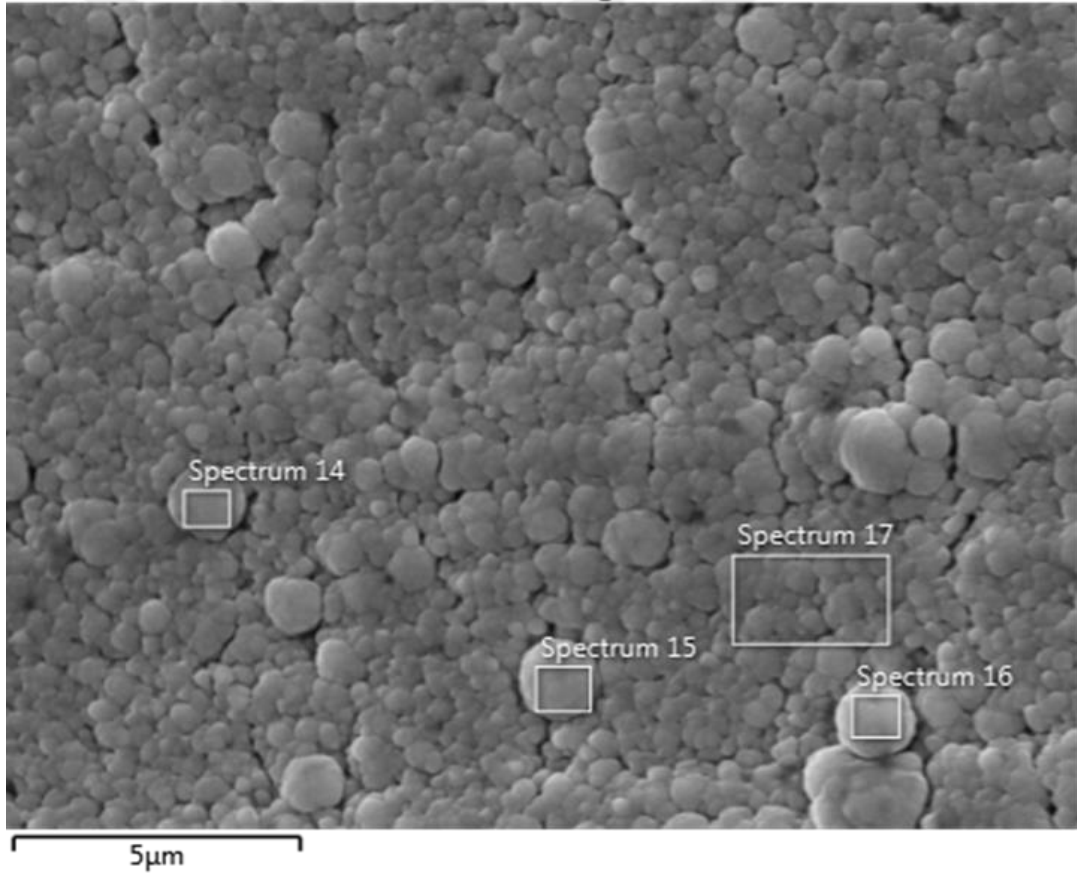


Şekil 4.31. 29 Numaralı kaplamanın 300X ve 6000X büyütmede SEM SE görüntüsü

EDS element haritası ise kaplamalarda Sn ve Co dağılımının homojen olduğu Sn/Co oranının ise bölgeler arasında değişiklik gösterdiği gözlemlendi, Şekil 4.32. Şekil 4.33'de verilen 14, 15, 16 ve 17 numaralı alanların EDS analizi sonucunda Sn/Co oranları sırası ile 4,28, 3,55, 4,28 ve 2,99 olarak bulundu. 14, 15 ve 16 numaralı alanlarda yer alan partiküllerin 1 µm boyuta sahip olduğu ve daha küçük partiküllere sahip 17 numaralı alanda yer alan partiküllere göre Sn/Co oranının yüksek olduğu bulundu.



Şekil 4.32. 29 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu ve element haritası

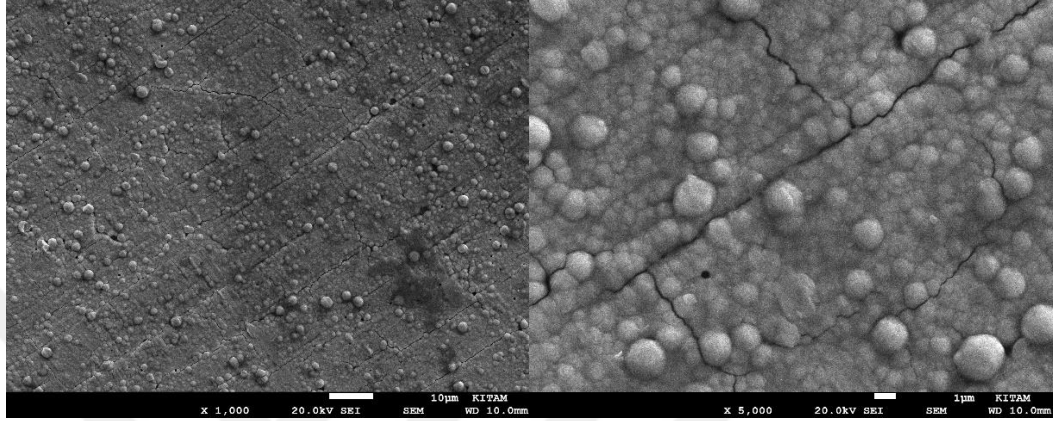


Şekil 4.33. 29 Numaralı kaplamada EDS ile alan analizi

29 Numaralı kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün çok yüksek olması sebebiyle AFM tipinin kırılma ihtimali bulunmaktadır. Bu nedenle AFM görüntüsü alınmadı.

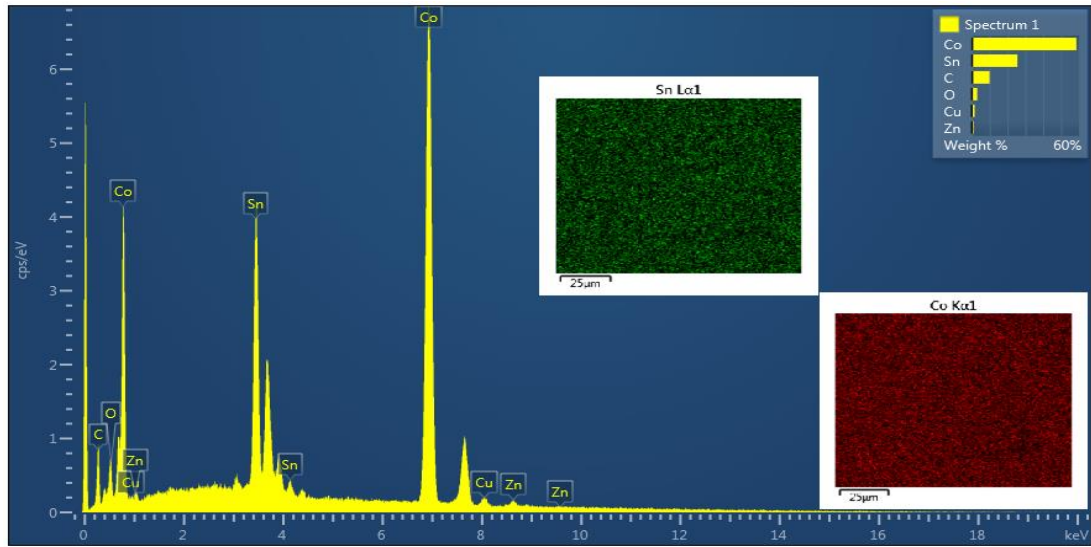
#### 4.2.4. 31 Numaralı kaplama

250 mM glukonat ve 250 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltide 2 g/L Sn(II) ve 4 g/L Co(II) ve 10 g/L glisin içeren pH=8 olan 31 numaralı kaplamanın SEM SE görüntüleri incelendiğinde yüzeylerin pürüzlü olduğu ve kaplamalarda kümelenmiş partiküllerin olduğu gözlemlendi, Şekil 4.34 ve Şekil 4.37.



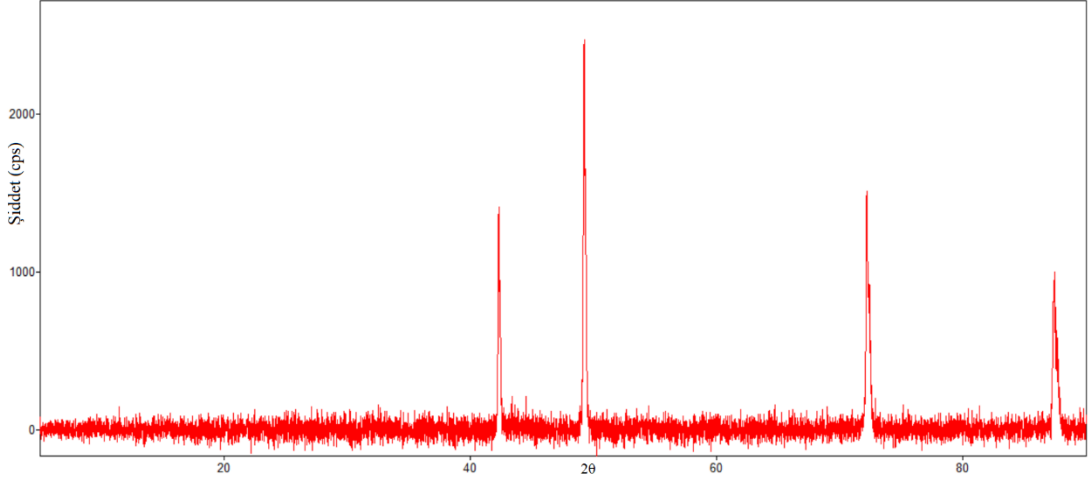
Şekil 4.34. 31 Numaralı kaplamanın 1000X ve 5000X büyütmede SEM SE görüntüsü

31 numaralı kaplamanın EDS analizinde kaplamanın homojen olduğu ve Sn/Co oranının ise 0,43 olduğu bulundu. Kaplamanın mat siyah olması ve nispeten yüksek kobalt içermesi sebebi ile kabul edilebilir bir kaplama olmadığı gözlemlendi.



Şekil 4.35. 31 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu

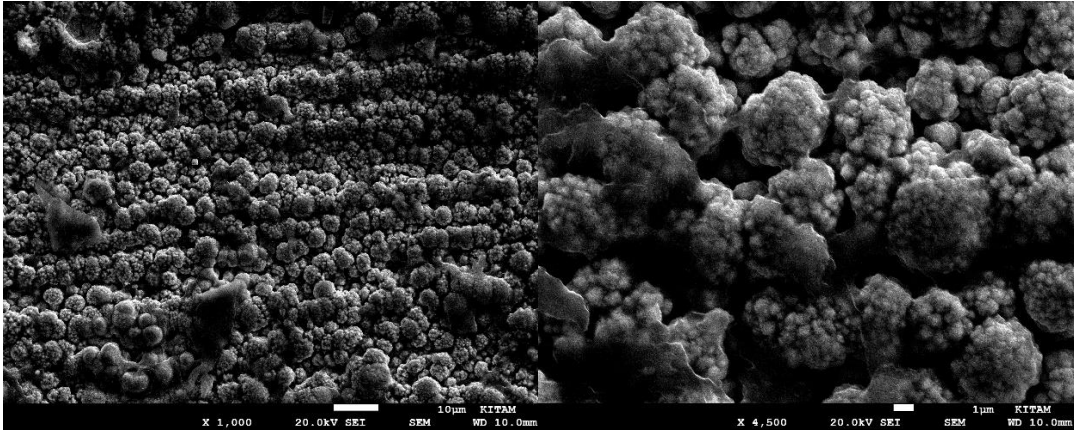
Toz XRD deseninde prinç fazına ait piklerin çok şiddetli olduğu ve diğer fazların yer almadığı görüldü, Şekil 4.36.



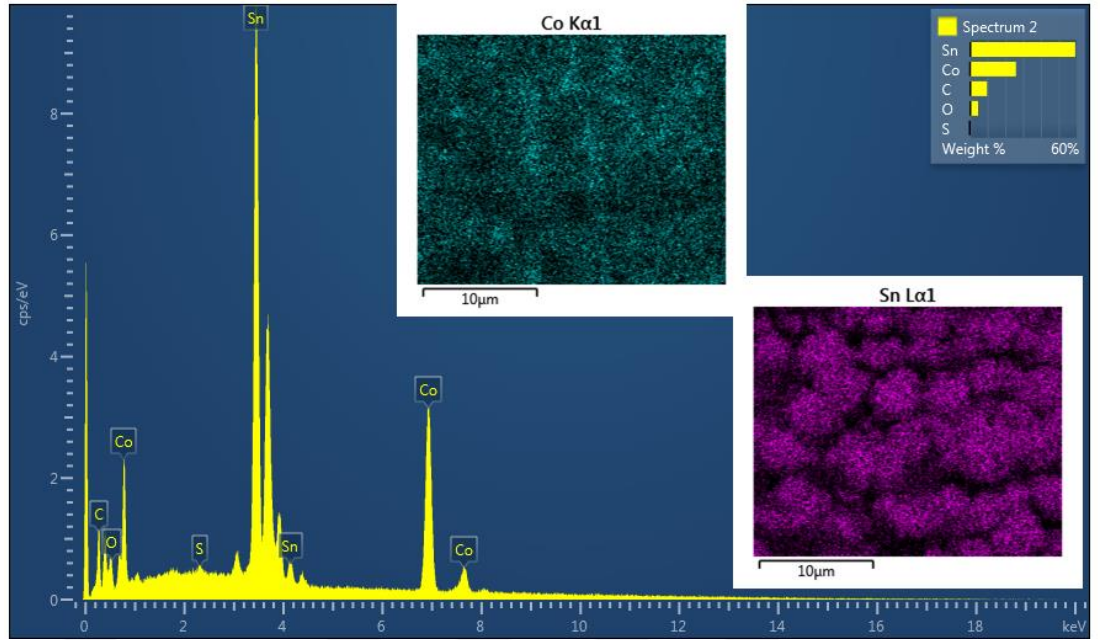
Şekil 4.36. 31 Numaralı kaplaya ait toz XRD deseni

#### 4.2.5. 32 Numaralı kaplama

32 numaralı kaplamanın SEM SE görüntüsünde 5-6  $\mu\text{m}$  çapında topaklanmalar görülmektedir, Şekil 4.37. EDS analizinde kaplamanın homojen olduğu ve Sn/Co oranının ise 0,9 olduğu ve pH artışı ile kaplamadaki kalay miktarının arttığı bulundu. İçerik açısından düşük kobalt içermesi sebebi ile kabul edilebilir bir kaplama olduğu ancak yüzeyin pürüzlü olması ve mat siyah olması sebebi ile uygun bir kaplama olmadığı görüldü.

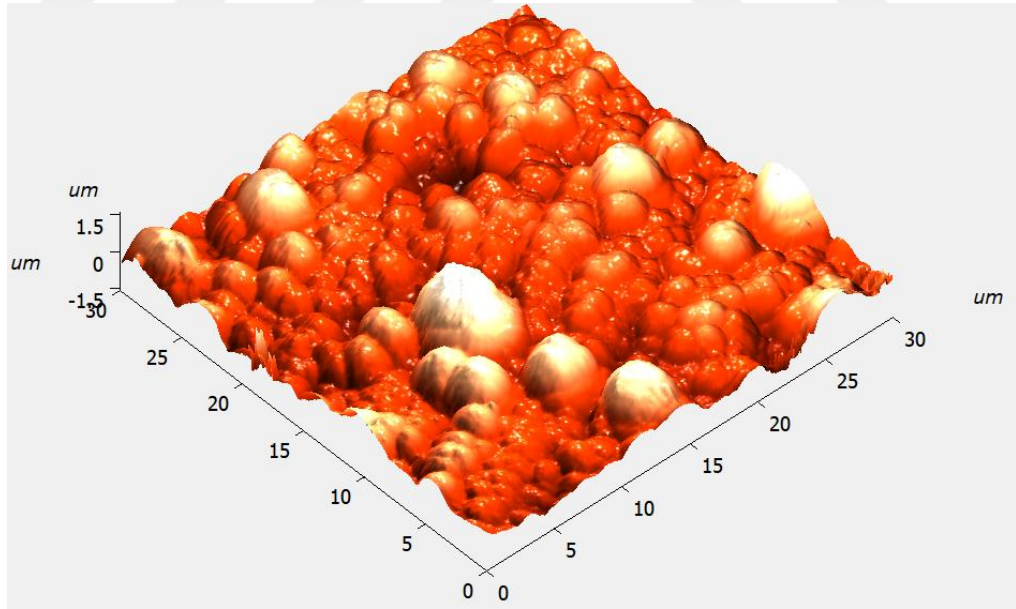


Şekil 4.37. 32 Numaralı kaplamanın 1000X ve 5000X büyütmede SEM SE görüntüsü



Şekil 4.38. 32 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu

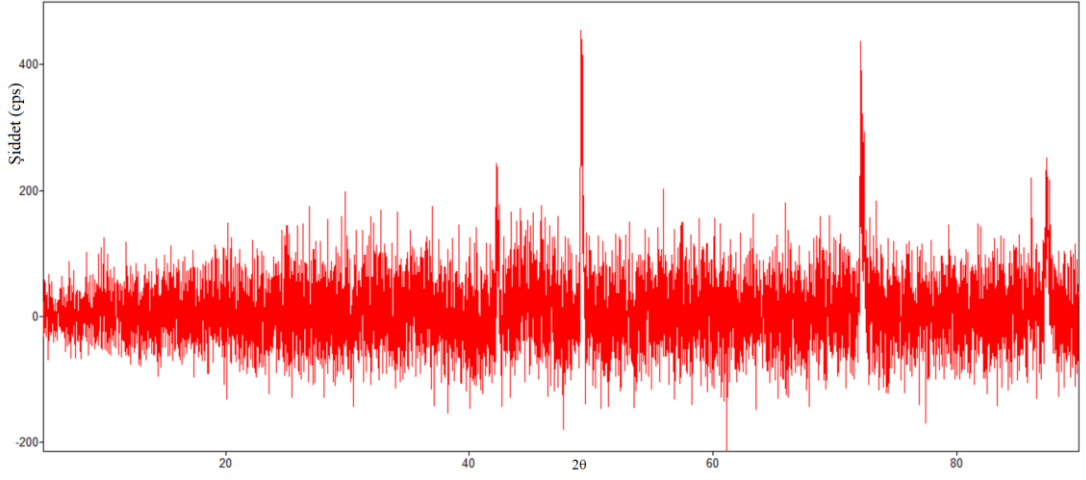
32 Numaralı kaplamanın AFM görüntüsü SEM SE görüntüsünü teyid etmektedir, Şekil 4.39. SEM SE görüntüsünde olduğu gibi büyük partiküller yer almaktadır. 1,5 μm çukur ve 1,6 μm tepenin olduğu görüldü.



Şekil 4.39. 32 Numaralı kaplamanın AFM görüntüsü

32 Numaralı kaplamanın toz XRD deseninde prinç alaşımına ait faz görülmektedir, Şekil 4.40.

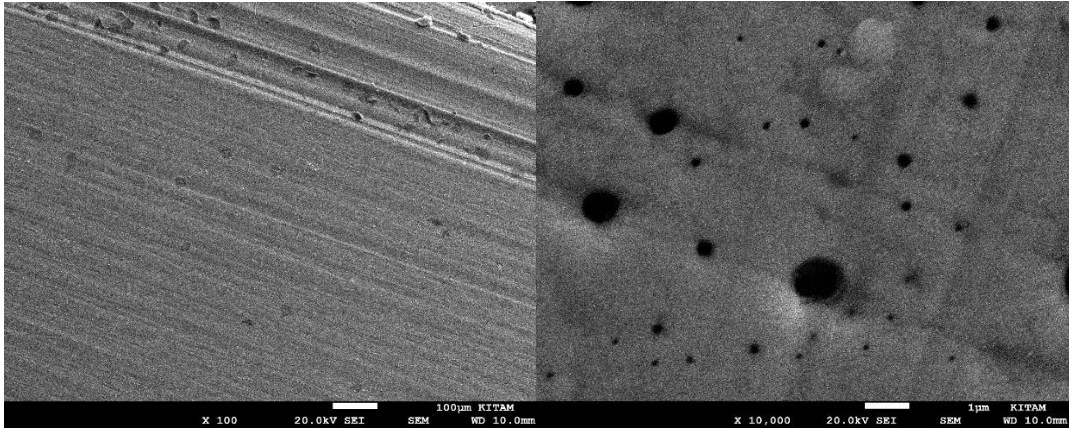




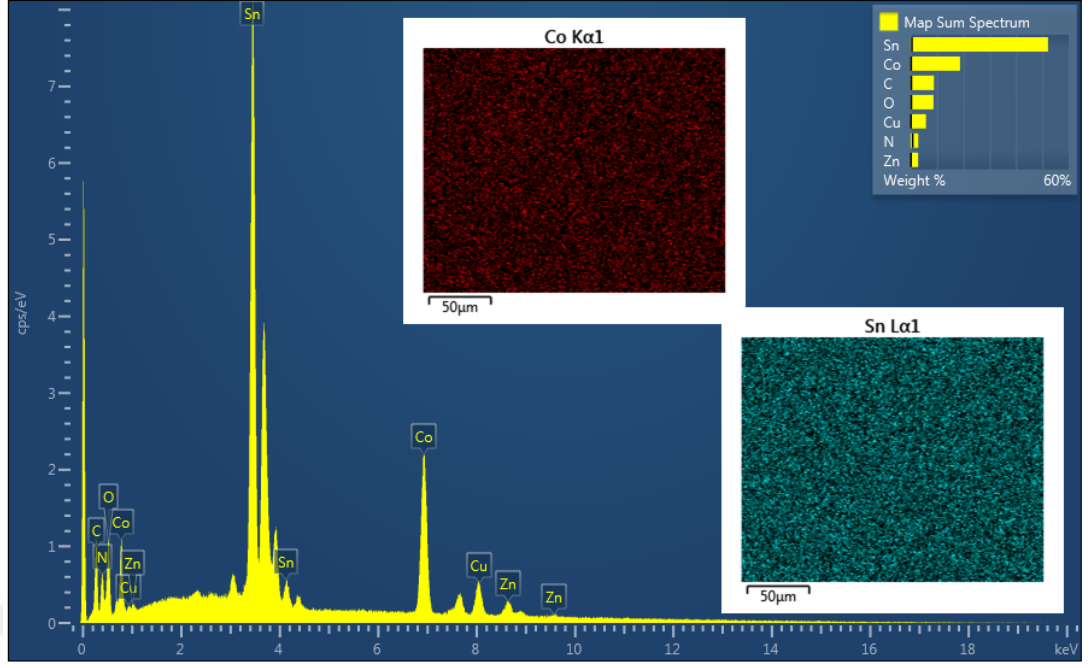
Şekil 4.40. 32 Numaralı kaplanın toz XRD deseni

#### 4.2.6. 33 Numaralı kaplama

250 mM glukonat ve 250 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltide 2 g/L Sn(II) ve 4 g/L Co(II) ve 3 damla siyahlatıcının eklendiği bileşimde yapılan 33 numaralı kaplamada istenilen amaca ulaşıldı, Şekil 4.41. EDS ile yapılan elementel haritalandırma sonuçları kaplamanın homojen olduğu ve Sn/Co oranının 2,99 olduğu bulundu, Şekil 4.42. Kaplamanın parlak siyah olması ve yüzey pürüzlüğünün olmaması 33 numaralı bileşimin kaplama için uygun olduğunu göstermektedir. 10000X büyütmede görülen boşlukların hidrojen çıkışından kaynaklandığı ve akım optimizasyonu ile bu boşluklarında ortadan kaldırılacağı sonucuna varıldı.

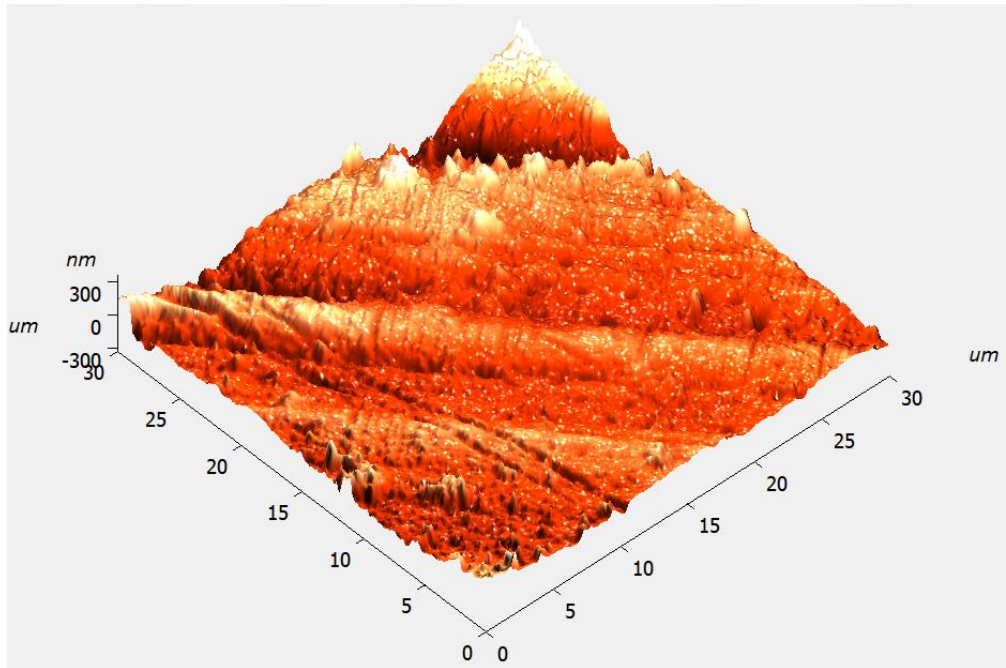


Şekil 4.41. 33 Numaralı kaplamanın 100X ve 10000X büyütmede SEM SE görüntüsü



Şekil 4.42. 33 Numaralı kaplamanın EDS spektrumu

Hedefe ulaşılan bileşimde AFM ile yüzey profil analizi yapıldı. 33 Numaralı kaplamada 300 nm kalınlığında pürüzlüklerin olduğu görüldü, Şekil 4.43.



Şekil 4.43. 33 Numaralı kaplamaya ait 3D görüntü

Sektörde banyo bileşimin testi Hull hücre çalışmaları ile yapılmaktadır. Aynı anda bir dizi akım yoğunluğu ile elektrobiriktirme yapmanın hızlı ve etkili bir yolu Hull hücresi kullanmaktır. SEM ve AFM verilerine göre çalışma kapsamında en iyi sonucu veren 33 numaralı bileşim seçildi. Kaplamalarda bütün akım yoğunluklarında elektrolitik kaplamanın tüm özelliklerini ortaya çıkarabilmek için yapılan Hull hücre testinde akımın önemi ortaya çıkmıştır, Şekil 4.44. Geniş akım yoğunluğunda istenen özelliklerde kaplama görülmektedir.



Şekil 4.44. 33 Numaralı kaplama bileşime ait Hull hücre testi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nikel içermeyen parlak siyah kaplamalar kalay-kobalt ve rutenyum gibi metaller ile yapılmaktadır. Rutenyum kaplamalar parlak renk açısından öne çıkmaktadır. Ancak maliyetin ön planda olduğu çalışmalarda Nikel içermeyen kalay ve kobalt banyolar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay ve kobalt banyolarda da üründe kobalt miktarının da 1-2 ppm gibi seviyelere düşürülmesi gerekmektedir.

Akademik çalışmalarda ise nikel içermeyen parlak siyah kaplamalar, kalay-kobalt banyolar ve bileşimi ile ilgili detaylı bilgi yer almamaktadır. Ancak patentlerde farklı banyo bileşimleri yer almaktadır. Patent verileri tarandığında çalışma aralıklarının oldukça geniş olması sebebi ile net bir bilgi ortaya konulamamaktadır (Du, 2009, 2012). Tez çalışmaları kapsamında patentlerde yer alan bileşimler arasında kalay ve kobalt koordinasyon bileşiklerinin (glukonat, tetraborat, EDTA, tartarat ve sitrat) kalay ve kobalt iyonlarının indirgenme potansiyeline etkisi incelenerek, kobalt ve kalayın beraber indirgenebildiği potansiyellerin belirlenmesi, ligandın türünün, derişimin, siyahlatıcı olarak kullanılan glisin ve tiyosiyanatın, pH ve sıcaklığın yüzey özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlandı.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda Sn(II) ve Co(II) iyonlarının beraber indirgenebilmesi ve kaplama yüzeyinde Sn/Co oranının kontrol edilebilmesi için Sn(II) ve Co(II) koordinasyon bileşikleri kullanıldı. Ligant olarak glukonat, EDTA, tartarat ve sitrat anyonları test edildi. İyonik iletkenliğin artırılması amacı ile Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi. pH=8 ve 9'da yapılan çalışmalarda pH stabilitesinin sağlanabilmesi amacı ile az miktarda borat kullanıldı. Siyahlaştırıcı olarak tiyosiyanat ve glisin kullanıldı. Parlak siyah eldesi için ticari sır içeren epiklorohidrin amin polimeri kullanıldı. Laboratuvarında elde edilen sonuçların fabrikada kullanılabilmesi için elektrokimyasal çalışmalarda elektrot olarak 304 çelik ve kaplama çalışmalarında katot malzemesi olarak prinç plaka kullanıldı.

İyonik iletkenliği arttırmak amacı ile kullanılan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ın, ligant olarak kullanılan glukonat, EDTA, tartarat ve sitratın DTV -1500 mV'ta kadar kararlı oldukları gözlemlendi. Tampon olarak kullanılan tetraboratın elektrokimyasal davranışının tam olarak ortaya konulamaması sebebi ile pH stabilitesi için en düşük miktarlarda çalışıldı.

Tartarat anyonu ile yapılan DTV çalışmalarında -1000 mV'da indirgenmelerin başladığı ve voltamogramlarda birden fazla pikin oluşması ortamda farklı Sn(II) ve Co(II) koordinasyon bileşiği türlerinin olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde sitrat anyonu ile yapılan DTV çalışmalarında Sn(II) iyonu içeren tüm çözeltilerde ve 2 g/L ve üzeri Co(II) katyonu içeren çözeltilerde farklı koordinasyon bileşiği olduğu görüldü. Birbirine yakın indirgenme potansiyeline sahip farklı türlerin bulunması kaplamalarda uygulanan potansiyelin kontrolünün çok hassas olmasını gerektirmektedir. Sanayi uygulamalarında bu hassasiyet sağlanamayacağı için kaplamalarda Sn/Co oranını da kontrol edilemeyecektir. Bu nedenle sitrat ve tartarat içeren bileşimlerde kaplama çalışmaları yapılmadı.

Glukonat ve EDTA çözeltilerinde yapılan DTV çalışmalarında derişimlerin artışı ile hidrojenin indirgenmesini katalizlemeleri sebebi ile hidrojen indirgenme potansiyelin pozitifte kaydığı ve akımın da arttığı gözlemlendi. Stokiyometrik oranda glukonat ve EDTA ligantın bulunması halinde hidrojen çıkışı ile birlikte Sn(II) ve Co(II) katyonlarının indirgenmesi ve indirgenmenin hidrojen çıkışı ile birlikte gerçekleştiği ortaya konuldu. pH artışı ile indirgenme potansiyellerinin negatifte kayması glukonat ve EDTA ile oluşan Sn(II) ve Co(II) koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarının arttığını göstermektedir. Glukonat ve EDTA temelli bileşimlerde oluşan Sn(II) ve Co(II) koordinasyon bileşiklerinin indirgenmesi çalışmalarında elde edilen voltamogramlarda sadece tek pikin bulunması tek tür koordinasyon bileşiğinin bulunduğunu göstermektedir. Glukonat ve EDTA anyonlarının ve oluşan koordinasyon bileşiklerinin stabilitesi sebebi ile kaplama çalışmalarında glukonat ve EDTA ile çalışmalar yapıldı.

Glukonat temelli bileşimlerde yapılan kaplama çalışmalarında Sn ve Co metallerinin alaşım oluşturarak kaplandığı ve EDTA temelli bileşimlerde ise kaplamalarda Co miktarının çok düşmesi sebebi ile gri kaplama oluştuğu gözlemlendi. Co(II) ile EDTA'nın oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin kararlılıkların daha yüksek olması sebebi ile kaplamalarda pH optimizasyonu yanısıra kaplama bileşiminde EDTA derişiminin de önemli olduğu bulundu.

Siyahlı olarak eklenen tiyosiyonat anyonunun ve glisininin siyah kaplamada etkili olduğu ancak kaplamaların mat olduğu gözlemlendi. Parlak siyah kaplama için epiklorohidrin amin polimeri kullanımının oldukça etkili olduğu bulundu.

Tez kapsamında yapılan çalışmanın kapsamı enüstriyel uygulama için gerekli tüm parametreleri belirlemek için yeterli değildir. Glukonat ve EDTA anyonlarının derişimlerinin farklı pH aralıklarında ve akım değerlerinde Hull hücrelerinde detaylı olarak çalışılması önerilir. Parlak siyah kaplama elde edilmesinde kullanılan epiklorohidrin amin polimeri önem arz etmektedir. Sektörde siyahlatıcı olarak bilinen polimerin farklı aminlerin varlığında testi ile daha az Co içeren kaplamalarda parlak siyahın elde edilebileceği değerlendirilmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- Abbott, A., Aldous, L., Borisenko, N., Coles, S., Fontaine, O., Gamarra Garcia, J. D., Gardas, R., Hammond, O., Hardwick, L. J., Haumesser, P.-H., Hausen, F., Horwood, C., Jacquemin, J., Jones, R., Jónsson, E., Lahiri, A., MacFarlane, D., Marlair, G., May, B., Medhi, H., Paschoal, V. H., Reid, J. E. S. J., Schoetz, T., Tamura, K., Thomas, M. L., Tiwari, S., Uralcan, B., van den Bruinhorst, A., Watanabe, M. and Wishart, J. 2018. Electrochemistry: General discussion. *Faraday Discussions*, 206, 405-426.
- Abbott, A., Barron, J., Elhadi, M., Frisch, G., Gurman, S., Hillman, A., Smith, E., Mohamoud, M. and Ryder, K. 2009. Electrolytic Metal Coatings and Metal Finishing Using Ionic Liquids. *Nanoscale Luminescent Materials*, 16:36, 47-63.
- Alp, A. 2006. *Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlama ve Elektrolitik Metal Kaplama*. Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Anonim, 2011. Zamak Alaşımı Nedir? Zamaktan Nasıl Para Kazanılır? [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi159/d159\\_3445.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi159/d159_3445.pdf) (Erişim Tarihi: 08.12.2019)
- Anonim, 2012. Zinc Die Casting Alloys <https://www.eazall.com/zinc-die-casting-alloys> (Erişim Tarihi: 07.12.2019)
- Anonim, 2017. Pourbaix diagram for water, including equilibrium regions for water, oxygen and hydrogen at STP. [https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix\\_diagram](https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram) (Erişim Tarihi: 31.12.2019)
- Anonim, 2019a. Metal Accessories. <http://simsekege.com.tr/english/metal-accessories-163.html> (Erişim Tarihi: 29.12.2019)
- Anonim, 2019b. NPN Textile Sources, Metal Accessories. [http://www.textilesources.com/metal\\_accessories.html](http://www.textilesources.com/metal_accessories.html) (Erişim Tarihi: 06.12.2019)
- Anonim, 2019c. Pirinç Nedir ? <https://www.orjinalmetal.com/index.php/tr/pirinc-dunyasi/pirinc-nedir.html> (Erişim Tarihi: 08.12.2019)
- Anonim, 2019d. Prinç Rulo ve Plakalar. <http://www.karametal.com/urunler/pirinc-rulolar-plakalar/> (Erişim Tarihi: 08.12.2019)
- Anonim, 2019e. Textil Accessories and Labels, Metal and Plastic Accessories. <http://www.keskintex.com/products/en/genel/genel.html> (Erişim Tarihi: 06.12.2019)
- Aydoğan, H. 2014. Bazı Antibiyotiklerin Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi ve Kantitasyon Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Yüksek Lisans, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 61, Aydın.
- Bagotsky, V. S. 2006. *Fundamentals of Electrochemistry* A John Wiley & Sons, 722, New Jersey.
- Baier, S. and Angles, R. M. 1939. Electrodeposition of Tin from Alkaline Solutions. *Transactions of the IMF*, 15:1, 1-30.

- Banthia, S., Sengupta, S., Mallik, M., Das, S. and Das, K. 2017. Substrate effect on electrodeposited copper morphology and crystal shapes. *Surface Engineering*, 34, 485-492.
- Beraich, M., Taibi, M., Guenbour, A., Zarrouk, A., Boudalia, M., Bellaouchou, A., Tabyaoui, M., Mansouri, S., Sekkat, Z. and Fahoume, M. 2019. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub> thin films for solar cells via co-electrodeposition technique: Effect of Electrodeposition time. *Optik*, 193, 1-6.
- Brenner, A. 1963a. *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, 122-174, New York and London.
- Brenner, A. 1963b. *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, 4-29, New York and London.
- Brenner, A. 1963c. *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, 44-74, New York and London.
- Burakowski, T. and Wierzchon, T. 1998. (Birinci Basım). CRC Press, 608.
- Cho, S., Han, H., Lee, C., Ahn, C. and Park, J. 2003. Tin-Cobalt Alloy Plating in a Pyrophosphate Bath. *Materials Science Forum*, 439, 57-61.
- Clarke, M., Elbourne, R. G. and Mackay, C. A. 1972. An Electrodeposited Bright Tin-Cobalt Intermetallic Compound, CoSn. *Transactions of the IMF*, 50:1, 160-163.
- Collazo, A., Figueroa, R., Nóvoa, X. R. and Pérez, C. 2015. Electrodeposition of tin from a sulphate bath. An EQCM study. *Surface and Coatings Technology*, 280, 8-15.
- Crow, D. R. 2017. *Principles and Applications of Electrochemistry* (Fourth Edition), 279, 138-139,
- Çetinkaya, E. 2006. Çinko-Nikel Alaşım Kaplamalarının Karakteristiklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 67, İstanbul.
- Dikici, T. 2009. Çelik Malzeme Yüzeyine Elektrolitik Yolla Kaplanan Zn-Ni-Co Alaşımının Mekanik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 125, İzmir.
- Donald, T. S., Andrzej, S. and Julian, L. R. 1995. (2nd Edition). Wiley-Interscience, 528.
- Du, Q. (2009). Nickel-free ferrous tin-cobalt alloy plating solution and process for utilizing plating solution for electroplating. China Patent No. CN101575720B. <https://patents.google.com/patent/CN101575720B/en>.
- Du, Q. (2012). Nickel-free black tin cobalt alloy plating solution and electroplating technology by using same. China Patent No. CN102560577A. <https://patents.google.com/patent/CN102560577A/en>.
- Düzgün, E. 2007. Hetero çok çekirdekli komplekslerden elektrokimyasal yöntemler yardımıyla hazırlanan malzemelerin incelenmesi. Doktora Doktora Tezi,



Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 137, Ankara.

- Fotovvati, B., Namdari, N. and Dehghan, A. 2019. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. *J. Manuf. Mater. Process.*, 3: 28, 1-22.
- Friedman, H., Eidelman Reichman, O., Feldman, Y., Moshkovich, A., Perfiliev, V., Rapoport, L., Cohen, H., Yoffe, A. and Tenne, R. 2007. Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surfaces. *Nanotechnology*, 18, 115703.
- Gómez, E., Gaus, E., Torrent-Burgués, J., Alcobe, X. and Vallés, E. 2001. Tin–cobalt electrodeposition from sulfate–gluconate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 349-354.
- Grigoriev, S. A. and Fateev, V. N. 2017. *Hydrogen Production Technologies*. Scrivener Publishing, 231-276, Beverly.
- Gurrappa, I. and Binder, L. 2008. Topical Review: Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization---a review. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 1-11.
- Hemsley, J. D. C. and Roper, M. E. 1979. Tin-Cobalt Alloy Plating from a Sulphate Electrolyte. *Transactions of the IMF*, 57:1, 77-80.
- Horton, D. J., Ha, H., Foster, L. L., Bindig, H. J. and Scully, J. R. 2015. Tarnishing and Cu Ion release in Selected Copper-Base Alloys: Implications towards Antimicrobial Functionality. *Electrochimica Acta*, 169, 351-366.
- Hrussanova, A. and Krastev, I. 2009. Electrodeposition of silver–tin alloys from pyrophosphate-cyanide electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:7, 989-994.
- Jeeva, P. A., Narayanan, S. and Karthikeyan, D. S. 2016. A review on black coatings for solar energy storing systems. *International Journal of ChemTech Research*, 9:3, 589-596.
- Jiang, M., Sato, J., Ohnuma, I., Kainuma, R. and Ishida, K. 2004. A thermodynamic assessment of the Co–Sn system. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 28, 213-220.
- Juang, R.-S. and Ju, H.-S. 2001. Effect of added complexing agents on extraction of Cu(II) from sulfate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Separation Science and Technology*, 36, 2499-2514.
- Kohl, P. A. 2010. *Modern Electroplating* (5th Edition). John Wiley & Sons, Inc., 115-130, Pennington, New Jersey.
- Konečná, R. and Fintová, S. 2012. *Copper Alloys – Early Applications And Current Performance – Enhancing Processes*. InTech 3-30, Croatia.
- Lowenheim, F. A. 1974. *Modern electroplating* Wiley, Newyork.
- Machado, S. A. S. and Avaca, L. A. 1994. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption. *Electrochimica Acta*, 39:10, 1385-1391.
- Mantell, C. L. 1960. *Electrochemical Engineering* (Dördüncü Baskı). McGraw-Hill, 680, New York.

- Medvedev, G. and Makrushin, N. 2001. Electrodeposition of Tin-Cobalt Alloy from a Sulfate Electrolyte with Organic Additives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 1842-1845.
- Medvedev, G., Makrushin, N. A. and Ivanova, O. 2004. Electrodeposition of Copper-Tin Alloy from Sulfate Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77, 1104-1107.
- Medvedev, G. I. and Makrushin, N. A. 2012. Electrodeposition of tin-cobalt alloy from a sulfate electrolyte with organic additives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85:1, 52-56.
- Miyashita, H. and Kurihara, S. 1970. Electrodeposition of Tin-Cobalt Alloy. *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, 21:2, 79-84.
- Novikova, G. V., Petrov, A. I., Staloverova, N. A., Samoilo, A. S., Dergachev, I. D. and Shubin, A. A. 2015. Complex formation of Sn(II) with glycine: An IR, DTA/TGA and DFT investigation. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 491-497.
- Olivares-Ramírez, J. M., Campos-Cornelio, M. L., Uribe Godínez, J., Borja-Arco, E. and Castellanos, R. H. 2007. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:15, 3170-3173.
- Orbay, A. 2013. Gümüş elektrot üzerinde sodyum borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesi mekanizmasının incelenmesi. Yüksek Lisans Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 67, İstanbul.
- Oriňáková, R., Morovska Turonova, A., Kladeková, D., Gálová, M. and Smith, R. 2006. 957-972.
- Özkan, İ. 2006. Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi / Improvement of the surface properties of materials by using nanotechnological techniques. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 74, İzmir.
- Palin, G. R. 1969. *Electrochemistry for Technologists*. Pergamon Press, 234, London.
- Parlak, N. U. 2008. Metal kaplama prosesi durulama banyo atık sularının elektrokoagülasyon ile arıtımı. Yüksek Lisans Tezi Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 177, Gebze.
- Paunovic, M., Schlesinger, M. and Snyder, D. 2010. *Modern Electroplating* (Beşinci Baskı). John Wiley & Sons, Inc., 1-32, Canada.
- Popov, K., Djokić, S. and Grgur, B. 2002a. Kluwer Academic Publihers, 49-72, Boston.
- Popov, K., Djokić, S. and Grgur, B. 2002b. Kluwer Academic Publihers, 191-196, Boston.
- Popov, K., Djokić, S. and Grgur, B. 2002c. Kluwer Academic Publihers, 11-14, Boston.

- Popov, K., Djokić, S., Nikolić, N. and Jovic, V. 2016. *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*. Springer, 171-203, Switzerland.
- Rudnik, E. 2013. Effect of anions on the electrodeposition of tin from acidic gluconate baths. *Ionics*, 19:7, 1047-1059.
- Rudnik, E. and Włoch, G. 2013. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. *Applied Surface Science*, 265, 839-849.
- Sahoo, P. and Das, S. K. 2011. Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials & Design*, 32:4, 1760-1775.
- Saraç, S. 1995. *Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler* (Birinci Basıkı). Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Schlesinger, M. 2010. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, Inc., 131-138, New Jersey.
- Schlesinger, M. and Paunovic, M. 2010. *Modern Electroplating*. A John Wiley & Sons 736, New Jersey.
- Shibe, V. and Chawla, V. 2013. An Overview of Research Work in Surface Coating. *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, 3:2, 85-88.
- Smiljanic, M., Rakocevic, Z., Maksic, A. and Strbac, S. 2014. Hydrogen Evolution Reaction on Platinum Catalyzed by Palladium and Rhodium Nanoislands. *Electrochimica Acta*, 117, 336-343.
- Sobha, J. D. 2012. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. Woodhead Publishing, 86-125, Oxford.
- Sujatha, M., Sabitha, R. and Pushpavanam, M. 2000. Electrodeposited Tin-Cobalt Alloy from a Neutral Gluconate Bath. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 78, 49-52.
- Survila, A. 2015a. *Electrochemistry of Metal Complexes*. Wiley-VCH, 183-240, Weinheim.
- Survila, A. 2015b. *Electrochemistry of Metal Complexes*. Wiley-VCH, 115-181, Weinheim.
- Szunerits, S. and Thouin, L. 2007. *Handbook of Electrochemistry* (Birinci Baskı), 391-428.
- Takadom, J. 2010. Black coatings: A review. *The European Physical Journal Applied Physics*, 52, 1-7.
- Taylor, S. R. 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 1-5, Oxford.
- Thakare, M. R., Wharton, J. A., Wood, R. J. K. and Menger, C. 2007. Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion–corrosion of WC-based hardmetals. *Wear*, 263:1, 125-136.
- TS10172 1992. Metalik kaplamalar-Elektrolitik kaplamada kullanılan terimler ve tarifler. TSE: Türk Standardları Enstitüsü.

- Tsai, W. L., Hsu, P. C., Hwu, Y., Chen, C. H., Chang, L. W., Je, J. H., Lin, H. M., Groso, A. and Margaritondo, G. 2002. Building on bubbles in metal electrodeposition. *Nature*, 417:6885, 139-139.
- Valkova, T. and Krastev, I. 2016. Influence of glycine on the electrochemical deposition of Sn-Co alloy from gluconate electrolyte. *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 78-84.
- Vidaković-Koch, T. 2016. *Encyclopedia of Membranes*. Springer, 630-631, Berlin.
- Vinokurov, E. 2010. Prognostication of the composition of a solution for electrodeposition of Sn-Co alloy and determination of its color characteristics. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 83, 258-262.
- Wanhill, R. and Hattenberg, T. 2005. *Corrosion-induced cracking of model train zinc-aluminium die castings*. Report NLR-TP-2005-205, Amsterdam:National Aerospace Laboratory.
- Westbroek, P. 2005. *Analytical Electrochemistry in Textiles* (1st Edition). CRC, 3-70, New York.
- Whittington, C. M. and Lo, W. Y. 2018. Prevention of nickel release from electroplated articles in the context of allergic contact dermatitis: further outcomes. *Transactions of the IMF*, 96:2, 63-70.
- Yapontseva, Y. and Kublanovsky, V. 2019. Electrodeposition of tin(II) from citrate complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 43, 73-83.
- Zangari, G. 2010. *Modern Electroplating* (Fifth Edition). A John Wiley & Sons, 617-636, New Jersey.

## ÖZ GEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Merve Kandemir  
Doğum Yeri : Havza  
Doğum Tarihi : 30/10/1993  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Havza Lisesi (2011)

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2016)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Timay Çıt Çıt Rivet ve Perçin Sanayi ve Ticaret A.Ş. (2016-Halen)

### Yayınlar

Ömer ANDAÇ and Merve KANDEMİR 2019. *The Effect of Tin and Cobalt Coordination Compounds on Nickel-Free Black Coatings*, Electrochemistry Conference 2019, September 20- October 02, Harbiye Military Museum and Conference Center, Istanbul, Türkiye.