

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ELEKTROLİTİK KALAY KAPLAMA VE OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Mehmet UYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ALP

Ağustos 2007

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ELEKTROLİTİK KALAY KAPLAMA VE OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Mehmet UYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 07/ 08/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Ahmet ALP Prof. Dr. Hatem AKBULUT Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı Jüri Üyesi Jüri Üyesi**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda katkılarını ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Ahmet ALP'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkür ederim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr Serdar ASLAN'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çalışma arkadaşlarım Araş.Gör. Ramazan KARSLIOĞLU ve Araş. Gör. Mehmet Oğuz GÜLER'e, Metalurji ve Malz. Mühendisi Mirac KUMAŞ ALAF'a Araş. Gör. Deniz KURT GÜLTEKİN'e, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında her türlü desteği sağlayan meslektaşlarım Metalurji ve Malz. Müh. Harun GÜL ,Fatih KILIÇ,ve Nuri ERGİN'e teşekkürü borç bilirim.

Bu tezde yapılan çalışmaları 105T206 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu tezde yapılan çalışmalara 2006-FBY-002 numaralı yüksek lisans projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına (BAPK) teşekkür ederim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Uzman Fuat KAYIŞ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Her türlü desteklerini gördüğüm aileme ve arkadaşım Neşe KÖKSAL'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELEKTROLİTİK KAPLAMA.....	3
2.1. Kaplamayı Etkileyen Faktörler.....	13
2.1.1. Katkı malzemeleri.....	14
2.1.2. Akım yoğunluğu.....	15
2.1.3. Kaplama kontrollerin değişimi.....	15
2.1.4. Empüriteler	16
2.2. Kaplama Elemanları.....	17
2.2.1. Katot	17
2.2.2. Anot	18
2.2.3. Kaplama banyosu kabı	20
2.2.4. Akım üretimi	21
2.2.5. Akım dağılımı.....	21
2.2.6. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama	22
2.2.7. Dolaşım ve süzme.....	23

2.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı	23
2.3.1. Porozite	26
BÖLÜM 3.	
YÜZEY TEMİZLEME	28
3.1. Yağlı Maddelerin Alımı.....	28
3.1.1. Organik çözücüler.....	28
3.1.2. Alkali çözelti kullanımı.....	29
3.1.3. Elektrolitik temizleme işlem.....	29
3.2. Tufalin Alımı.....	30
3.2.1. Demir ve çeliğin asitle temizleme.....	30
3.2.2. Oksit tabakasının elektrolitik yolla alımı.....	30
3.2.3. Kum püskürtme.....	31
3.2.4. Tel fırça ile temizleme.....	31
3.3. Parlak Kaplama.....	31
BÖLÜM 4.	
ELEKTROLİTİK KALAY KAPLAMA.....	33
4.1. Kalayın Özellikleri	33
4.1.1. Kalayın fiziksel özellikleri.....	33
4.1.2. Kalayın kimyasal özellikleri.....	34
4.2. Elektrolitik Kalay Kaplama.....	36
BÖLÜM 5.	
PLAZMA OKSİDASYON	40
5.1. Plazma Özellikleri	42
BÖLÜM 6.	
KALAYOKSİT İNCE FİMLER.....	43
6.1. SnO ₂ Uygulamaları.....	47

BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	50
7.1. Amaç ve Gerekçe.....	50
7.2. Elektrolitik Kalay Kaplama.....	50
7.2.1. Numunenin hazırlanması.....	51
7.2.2. Banyonun hazırlanışı.....	51
7.2.3 Elektrolitik kaplama.....	51
7.3 Elektrolitik Kaplamaların Plazma Oksidasyonu.....	52
7.4 Elektrolitik Kaplamaların Termal Oksidasyonu.....	53
7.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	54
7.5.1. Taramalı electron mikroskobu.....	54
7.5.2. X-ışınları difraktometresi.....	54
7.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	54

BÖLÜM 8.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
8.1. Elektrolitik Kalay Kaplama Çalışmaları.....	55
8.2. Plazma Oksidasyon Çalışmaları.....	57
8.3. Termal Oksidasyon.....	65

BÖLÜM 9.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
9.1.Sonuçlar	72
9.2.Öneriler.....	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

M	: Metal
μm	: Mikrometre
Å	: Angstrom
DC	: Doğru akım
I_a	: Aktivasyon polarizasyon bölgesi
I_c	: Konsantrasyon egrisi
eV	: elektron volt
TP	: Atış gücü
e	: Elektron
AC	: Alternatif Akım
H	: Kaplamanın Sertliği
YS	: Maplamanın Mukavvemeti
D	: Tane boyutu
σ_0	: Gerilme Sabiti
nm	: Nanometre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X ışınları difrakstometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kaplama hücresi.....	
Şekil 2.2.	Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar	10
Şekil 2.3.	Polarizasyon eğrisi.....	11
Şekil 2.4.	Polarizasyon konsantrasyonu	13
Şekil 2.5.	Kaplamayı etkileyen faktörler.....	15
Şekil 2.6.	Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi.....	16
Şekil 2.7.	Elektrolitik kaplamada süreksizliklerin nedenleri.....	17
Şekil 5.1.	Nötr Bir Atomun Şematik Gösterimi.....	23
Şekil 5.2.	İyonlaşma ve Plazma Gazının Oluşumu.....	24
Şekil 6.1.	Kalayoksitin kafes yapısı.....	26
Şekil 6.2.	Sn-O faz diyagramı	27
Şekil 6.3.	(a) SnO(001) ve (b) SnO ₂ (101) yüzeylerinin karşılaştırılması. Küçük, parlak toplar ve büyük, koyu toplar sırasıyla kalay ve oksijeni temsil etmektedir.....	29
Şekil 6.4.	SnO Kristal Yapısı	31
Şekil 7.1.	Plazma Oksidasyon Sistemi.....	35
Şekil 8.1.	1.5 A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	55
Şekil 8.2.	3 A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü.....	56
Şekil 8.3.	6 Amp/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü.....	57
Şekil 8.4.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir.....	58
Şekil 8.5.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik	

	kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi.....	58
Şekil 8.6.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD analizi.....	59
Şekil 8.7.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası AFM analizi.....	59
Şekil 8.8.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri	60
Şekil 8.9.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi.....	61
Şekil 8.10.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD grafiği.	61
Şekil 8.11.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası AFM analizi.....	62
Şekil 8.12.	1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri.....	63
Şekil 8.13.	1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi.....	64
Şekil 8.14.	1,5 A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD analizi.....	64
Şekil 8.15.	1,5 A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası AFM analizi.....	65
Şekil 8.16.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri.....	66

Şekil 8.17.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası EDS analizi.....	67
Şekil 8.18.	3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası XRD analizi.....	67
Şekil 8.19.	1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri.....	68
Şekil 8.20.	1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası XRD analizi.....	69
Şekil 8.21.	1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası AFM analizi.....	69
Şekil 8.22.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri....	70
Şekil 8.23.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası EDS analizi	71
Şekil 8.24.	6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası XRD analizi	71

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Kalayın Özellikleri.....	33
Tablo 6.1.	SnO ₂ yapısındaki elementlerin oranı	45
Tablo 6.2.	SnO yapısındaki elementlerin oranı.....	47
Tablo 7.1.	Elektrolitik kalay kaplama parametreleri.....	52
Tablo 7.2.	Plazma oksidasyon çalışma şartları.....	52
Tablo 7.3.	Termal oksidasyon çalışma şartları.....	52

ÖZET

Anahtar kelimeler: Elektrolitik kalay kaplama, SnO₂ kaplama, plazma oksidasyon, termal oksidasyon, SEM-EDS, X-ışını, AFM.

Elektrolitik kalay kaplama hem asidik hem de alkali banyolarda yapılmaktadır. Fluoboratlı kalay banyoları bilinen en eski asidik banyolardan biridir. Genellikle yüksek hızlı kaplamalarda kullanılır. Alkalin banyolar ise sodyum ve potasyum stanat banyoları olarak isimlendirilir.

İnce film olarak kalay oksit çok geçirendir, optik geçirim değerleri % 95'e ulaşır. SnO₂ n-tipi yarıiletkenidir. SnO₂ ince filmler Li-iyon pilleri, gaz sensörleri, optoelektronik vb. birçok teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. SnO₂ ince film kaplama üretmek için DC plazma, sol-jel, CVD, RF sızratma, pulse lazer kaplama, ıslak kimyasal sentezleme ve termal buharlaştırma gibi değişik metotlar uygulanmaktadır.

Bu çalışmanın da önemli bir ana amacı SnO₂ esaslı ince film kaplamalar üretmektir. Bu amaçla öncelikle çelik yüzeylere farklı akım yoğunluklarında elektrolitik kalay kaplanmıştır. İkinci olarak bu kaplamalar plazma ve termik yolla oksitlenmişlerdir. Daha sonra SEM-EDS, AFM ve X-ray cihazları yardımıyla, yapılan kaplamalar karakterize edilmiştir.

ELECTRODEPOSITION OF TIN AND OXIDATION

SUMMARY

Keywords: Tin electroplating, SnO₂ coating, plasma oxidation, thermal oxidation, SEM-EDS, R-ray, AFM.

Tin electroplating was carried out both of acidic and alkaline baths. Fluoborate tin baths which are known is one of the oldest acidic bath. It is generally used at the high current density. Alkaline baths were named as sodium stannate and potassium stannate.

Tin oxide as tin film is much permeable and optical permeability values of it reach to 95 %. SnO₂ is n-type semiconductor. Tin oxide tin films were used at a lot of technological applications in Li-ion piles, gas sensors, opto-electronic etc. DC plasma, sol-gel, CVD, RF sputtering, pulse laser deposition, wet chemical synthesis, thermal evaporation and other methods have been used to produce SnO₂ tin film coatings.

The one of the most important main aim of this study is to produce the tin film coatings essentially SnO₂. For this purpose, firstly tin was coated with electroplating method at different current density on the steel substrate. Secondly these coatings were oxidized by plasma and thermal oxidation methods. After that, these coatings were characterized using with SEM-EDS, AFM and X-ray systems.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Elektrolit normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltilidir. Bazı metaller yüksek değerde negatif yük bırakma potansiyeline sahip olduklarından sulu çözeltileri kullanılarak kaplanamazlar. Bu tür metallerin sulu çözeltileri kullanılarak birikimleri için yapılacak denemede katotta hidrojen çıkışı olacaktır. Alüminyum bu türün önemli bir kaplama metalidir ve alüminyum kaplama ergitilmiş tuz yada sulu olmayan organik elektrolit kullanılarak gerçekleştirilir.

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Uygulamada ekonomik yönden başlıca istenen şey yüksek birikim hızıdır. Bu ise yüksek akım yoğunluğu demektir. Katotta derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak için çözeltideki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Aynı zamanda çözeltide iyi bir iletkenlik sağlamak ve dirençsel kayıpları azaltmak için çözeltideki toplam iyonik derişimin de yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzlarının kullanımını sınırlandırır. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmaması gerektiğidir.

Elektrolitik kalay kaplamada asidik ve alkali olmak üzere iki farklı banyo türleri kullanılmakta olup, çoğunlukla asidik esaslı kimyasal banyolarla karşılaşılır. Bu banyoları fluoborik asitli, sülfürik asitli, PSA(phenolsülfirik asit) ve metan sülfatlı banyolar olarak 4 gruba ayırabiliriz. Alkali esaslı banyoları ise genelde sodyum stannat ve potasyum stannat banyolar olarak sınıflandırmak mümkün olmaktadır.

Fluoborat esaslı kalay banyoları bilinen en eski banyolardan bir tanesidir ve genellikle yüksek hız kaplamalarında kullanılır. $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ çok çözüdüğünden yüksek akım yoğunluğunda kullanılmasına izin verir. Bu banyolarda genellikle β

naphthol, jelatin pepton gibi organik katkı malzemeleri ilave edilir. Böylece kaplamanın düzgün ince taneli olmasını sağlar.

Fluoborat esaslı kalay kaplamaların avantajları ve dezavantajları vardır. Yüksek akım yoğunluğunda çalışabilmeye imkanı sağlaması; yüksek atış gücü (dağıtma gücü-throwing power), anot ve katotta yüksek akım verimini sağlar. Dezavantajı ise borik asit ve flor iyonlarından dolayı çevreye zarar vermesi, bu yüzden artık kimyasalları temizleme işleminin pahalıya mal olabilmesidir.

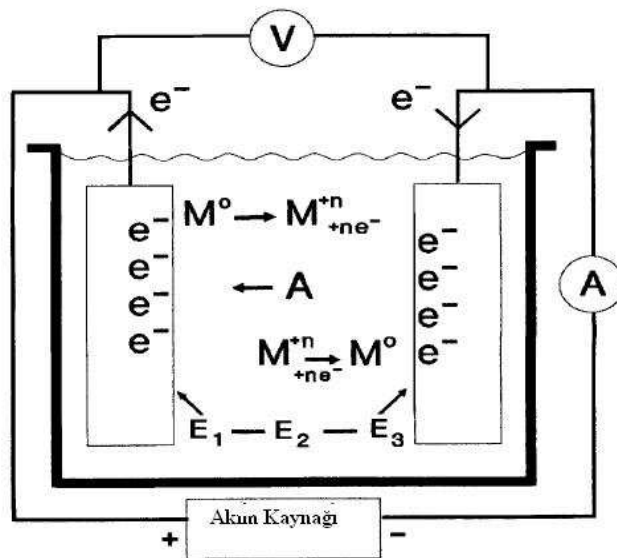
Kalay oksit bir seramik malzemedir. Çoğu seramik fazlar metaller gibi kristal yapıya sahiptirler. Bununla birlikte, çok sayıda serbest elektrona sahip değildirler. Genellikle metallerden daha yüksek erime noktasına sahiptirler, daha serttirler ve kimyasal değişimlere daha dirençlidirler .

İnce film olarak biriktirildiğinde kalay oksit çok geçirgendir, optik geçirim değerleri % 95'e ulaşır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarını işleme yeteneği de eklendiğinde, SnO₂ birçok uygulama alanı bulmuştur. SnO₂ polikristalin formda yaklaşık 3.6 eV optik band boşluklu bir n-tipi yarıiletkenidir. Bu özellikleri nedeni ile halen çok araştırılan bir yarı iletken olan, Li pillerinde kullanılan grafit anodun yerine kalın kalay oksit kaplamaların elde edilmesi, üretimi, bu çalışmanın da önemli bir ana amacını oluşturmuştur. Özellikle elektrolitik yolla yapılmış kalay kaplamanın, plazma va termal oksidasyon yoluyla oksitlenmesi ile SnO₂ kaplamaların üretimi şu ana kadar literatürde çalışılmamış, orijinal bir konudur. Bu açıdan da bu çalışma büyük önem arz etmektedir.

BÖLÜM 2. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA

Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanır. Redresörlerin uygulama şekli 10 – 20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanır. Kademeli değil, değişken (variabl) redresörler tercih edilmelidir.

Şekil 2.1.'de basitleştirilmiş bir kaplama hücresi görülmektedir. Bir DC güç kaynağı (genellikle bir doğrultucu ya da jeneratör) çıkışa doğru tek yönlü bir akım sağlar ki, aynı zamanda sistemin üzerine bir potansiyel fark yükler. Akım akışı harici iletkenlerdeki elektronlardır. Solüsyondaki elektrik transferinin mekaniği iyon adı verilen elektriksel olarak yüklenmiş partiküller tarafından kontrol edilir. Potansiyel uygulandığında, pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektrota (katot) doğru ve negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrota (anot) doğru hareket eder ve elektrik devresi tamamlanır. Elektrolit genellikle prosesi etkileyen başka bileşenler de içerir.



Şekil 2.1. Kaplama hücresi

Elektrolitik metal kaplama, metal iyonlarının içerdiği bir çözeltiye iletken bir yüzeyin daldırılması ile gerçekleşir. Yüzey, elektriksel olarak dıştan sağlanan bir güce bağlıdır ve akım çözeltinin içinden yüzeye geçer. Bu M metalin oluşması için elektronlarla (e^-) M^{n+} metal iyonlarının reaksiyonuna neden olur[2].

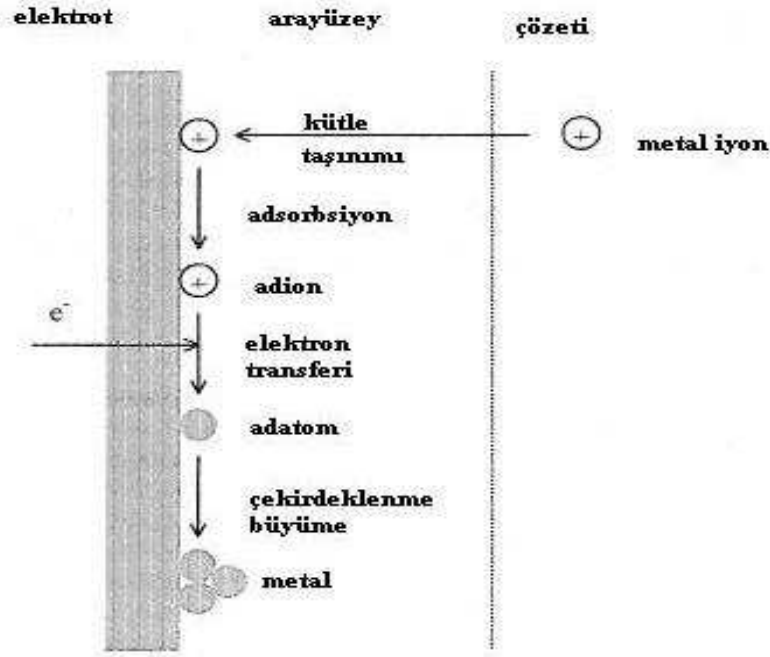


Katot reaksiyonları, ilgili iyonların indirgenmesi ve elektronların tüketilmesinden dolayı indirgenme reaksiyonları olarak karakterize edilir. Elektronların serbest kaldığı ve valans değerlerinin arttığı durum ise oksidasyon reaksiyonlarıdır. Anodik reaksiyonlarda serbest kalan elektron sayısı, katodik reaksiyonlarda harcanan elektron sayısına eşit olmak zorundadır.

Bir M metali M^{+z} iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında, metal ve çözelti iki faz arasında M^{+z} iyonları yer değiştirecektir. Bazı M^{+z} iyonları kristal latisten çözeltiye bazıları çözüldükten kristal latise hareket edecektir [3].

Bir metalin kaplanmasının üç adımda gerçekleştiği söylenebilir.

- Çözeltiden arayüze metal iyonlarının transferi
- Elektrot metalin üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu ve adatomların oluşması için elektrotta elektronların transferi
- Adatomların yüzey difüzyonu, çekirdeklenme ve büyüme



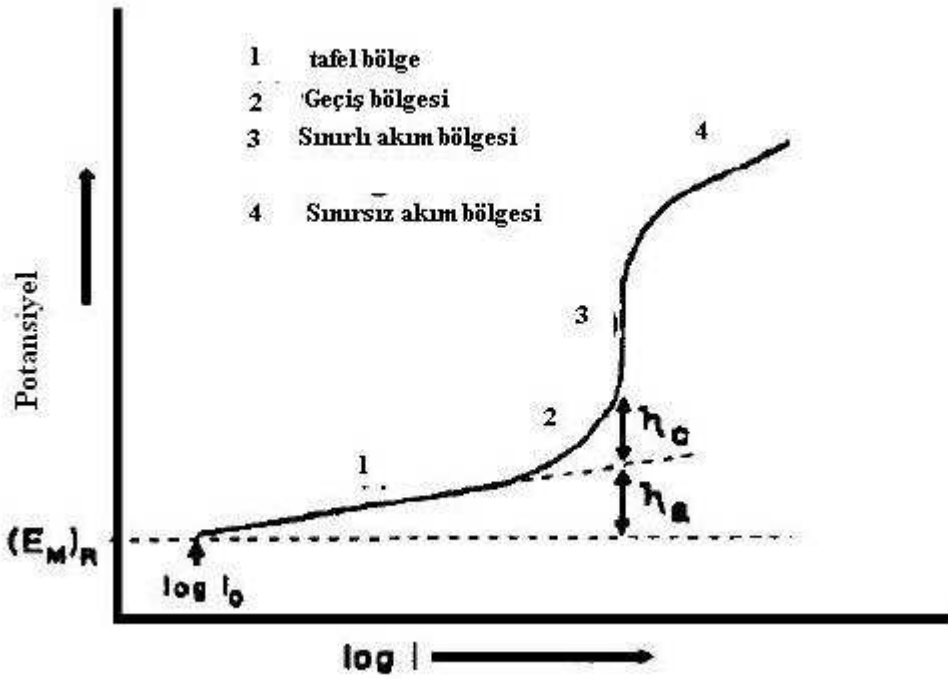
Şekil 2.2. Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar[3]

Çözeltinin reaksiyon hızı, metalin birikme hızı olup, çözeltideki akım yoğunluğu ile belirlenebilir. Akım yoğunluğu itici güce bağlıdır ve bu yüzden aşırı potansiyel yüzeyi ile alakalıdır [4].

Eğer yeteri kadar negatif olduğunda, çözeltiliye aşırı voltaj uygulanırsa tüm metal iyonları reaksiyona girer. Elektrolitik kaplamada “limit akım yoğunluğu” terimi yeterli birikimin elde edilmediği değerin üzerindeki sayıyı ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim koyu ve pudransı ya da süngerimsi görüntüde olabilir.

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gereklidir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1 ile 10 amp /dm² aralığındadır. Fakat bazı özel durumlar için daha yüksek değerler kullanılır [5].

Şekil 2.3’de tipik bir akım potansiyel eğrisi görülmektedir. Aktivasyon polarizasyon bölgesi (I_a), konsantrasyon eğrisi (I_c), anodik ve katodik eğrinin kesiştiği yer (I_o) gösterir [1].



Şekil 2.3. Polarizasyon eğrisi

Aynı zamanda aşırı potansiyel veya aşırı voltaj diye bilinen polarizasyon, elektrolitik yöntemlerde önemli bir faktördür. Kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi için minimum bir enerjiye sahip reaktanlara sahip olunması gerekir. Elektrokimyasal reaksiyonun devam etmesi için elektrot/çözelti ara yüzeyinde potansiyel bariyeri yenmesi için aşırı potansiyele ihtiyaç vardır ve bu aşırı potansiyel aktivasyonu diye isimlendirilir. Kendi kendine yük transfer reaksiyonu için aşırı potansiyele ihtiyaç vardır ve kinetik kontrollüdür. Hücre koşullarında katot tepkimesi en düşük negatif değere sahip yük bırakma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük pozitif potansiyele sahip tepkimedir.

Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanan gerilimin bu iki değer farkından büyük olması gerekir.

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

Kaplanan yüzeyi dikkate alması nedeniyle katottaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belirli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olur ya da belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama prosesini sağlar. Kaplama sırasında katot bölgesine metal iyonlarının difüzyonu, birikim ile başa baş gitmediği bir noktaya ulaşılır ve bu noktada bir teorik limit akım yoğunluğu söz konusudur. Uygulamada bu akım yoğunluğuna ulaşılmadan önce birikim yeterli ve istenilen özellikte değildir.

Birikimin kalınlığının yüzeyin her bölgesinde aynı olması için, akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması gerekir. Bu ise ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki uzaklık aynı ise olasıdır. Uygulama da ise durum bundan farklıdır ve anot ile katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direncin farklı olması yüzünden bu noktalardaki akım yoğunluğu farklıdır. Bu tür durumlarda birikimin kalınlığı her noktada aynı değildir. Eğer yalnızca direnç tek etken olsa, birikimin her noktada aynı olmaması söz konusu olup, yalnızca elektrot sisteminin geometrisine bağlı olurdu. Ancak diğer etkenler de birikimin tekdüzeliğini etkiler. Buna rağmen kaplama sisteminin geometrik düzenlenişi de önemlidir .

"Dağıtma gücü" terimi düzensiz bir katot yüzeyinde kaplama sisteminin düzenli bir birikim üretme yeteneğini tanımlamak için kullanılır. Bir elektrolitin dağıtma gücü, akım veriminin akım yoğunluğu ile ve polarizasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi sağlanarak iletkenlik ile saptanır. Elektrolitin iletkenliğindeki daha büyük değişimler, direnç değişiminde daha küçük ve bu nedenle akım yoğunluğunda da daha küçük değişimlere neden olur. Metalin birikiminde etkili olan toplam akımın yüzdesi olan akım verimi, akım yoğunluğu ile değişir. Bazı çözeltilerde akım yoğunluğu arttıkça akım verimi de artar bu ise dağıtma gücünün gelişimine neden olur.

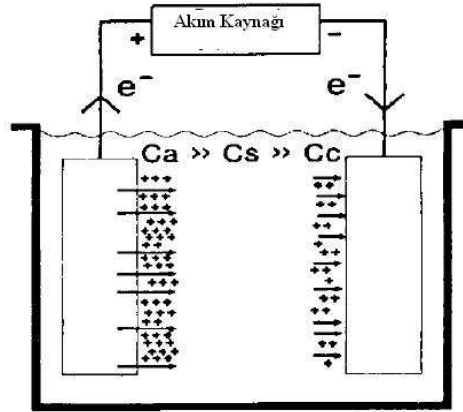
Diğer bazı çözeltilerde akım veriminin değişimi dağıtma gücünü azaltıcı yöndedir. Katottaki polarizasyon doğrudan doğruya akım yoğunluğuna bağlıdır. Anoda yakın bölgelerdeki polarizasyon uzak olanlara göre daha fazladır. Polarizasyonun artırılmasının etkisi, elektrot tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli uygulanan gerilim payının artırılması şeklindedir. Bu ise akım miktarının azalmasıyla

gerçekleşir. Bu nedenle polarizasyonun etkisi akım yoğunluğundaki değişimlerin azalması şeklindedir. Polarizasyonun akım yoğunluğu ile değişiminin daha büyük olması, tüm diğer değişimlerin daha küçük olmasına ve dağıtma gücünün daha büyük olmasına neden olur.

Bazı kaplama çözeltilerinde akımın belirli aralıklarla yön değiştirmesi yoluyla birikimin daha tekdüze (uniform) olduğu saptanmıştır. Bu genellikle siyanür çözeltilisinde ve özellikle bakırın elektrolitik rafinasyonunda uygulanır. Akım yönünün değiştirilmesi katot çevresindeki elektrolit tabakasında bir değişime, yüzeydeki katkı maddelerinden oluşan ince tabakada iyileşmeye, yük çekimi ile tutulan yabancı taneciklerin koparılmasına ve bir miktar metalin çözünmesine neden olur. Bu prosesler difüzyon kontrollüdür ve eğer önemli oranda gerçekleşirse yön değiştirme zamanı saniye ya da daha fazla büyüklükte olmalıdır. Yön değiştirme zamanı ve akımdaki yön değiştirmenin daha büyük değerleri kaplama prosesinin toplam veriminden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. Çoğu kez ters yönde akan elektrik miktarı normal yönde akan miktarın % 20'sinden azdır, fakat bazı durumlarda daha büyük yüzde değerler de kullanılmaktadır .

Katodik aşırı potansiyel aktivasyonu potansiyel bariyere en yakın içerideki elektriksel çift tabakada iyonların enerji seviyelerini kaydırır.

Elektrotta iyon konsantrasyonundaki değişiminin polarizasyona etkisi büyüktür. Prosesin biriktirme ve çözünme sonucu olarak anotta metalik iyon konsantrasyonunun artışı ve katottaki konsantrasyonun azalması şekilde gösterilmiştir. Konsantrasyon değişimi nedeniyle bu etki konsantrasyon polarizasyonu (Şekil 2.4.) diye adlandırılır[1].



Şekil 2.4. Konsantrasyon polarizasyonu

Katodik konsantrasyon polarizasyonu hidrojen çıkışına neden olabilir. Katot filmin pH'ı artar, hidrat veya hidroksitler çökebilir ve kaplamada gazlar absorbe olabilir. Hidrojenin birlikte birikmesi kaplamanın mat olmasına ve altlığın içine difüzyonu ve göçü ile hidrojen gevrekliğine neden olabilir [1].

Bir hücreye bir gerilim uygulandığında hücrede geçerli koşullar altında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotta reaksiyon olur. Yük bırakma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vs. gibi etkenlerle değişir. Bu değişimin büyüklüğü farklı türler için farklı değerdedir. Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur. Bu şekilde iki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı da söz konusu olur. Bu durumla uygulamada bir çok sistem için karşılaşılr ve bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Hidrojen çıkışı birikimde delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz haldeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorpsiyonu kırılganlığa neden olur. Öte yandan hidrojen kabarcıkları çözeltide etkili bir karışmayı sağlar [5].

Hidrojen ve oksijen aşırı voltajını etkileyen faktörler:

Elektrot bileşimi

-Metal elektrotun türü

-Elektrot yüzeyin yapısı

-Akım yoğunluğu

-Sıcaklık

-Karıştırma veya banyonun çalışma sıcaklığının artması konsantrasyon polarizasyonunu minimuma indirir. Yüksek akım yoğunluğuna ve daha yüksek kaplama hızına izin verir.

Kaplama banyosunun “atış (dağıtma) gücü” altlık yüzey üzerine uniform kaplama (kalınlık dağılımı) derecesini gösterdiğinden kaplamanın özelliklerini karakterize etmede önemlidir ve tüm kaliteyi etkiler. Kaplama dağılımını etkileyen faktörler aşağıda belirtilmiştir.

- Çözeltinin Türü

- basit “serbest” iyonlar

- kompleks iyonlar

- Polarizasyon

- İletkenlik

- Katot verimi-akım yoğunluğu eğrisi

- Kaplama banyosunun geometrisi

- Diğer faktörler

-Altlığın yapısı ve bileşimi

Genellikle serbest metalik iyonlar içeren elektrolitler kompleks iyon içeren banyolardan daha zayıf atış gücü gösterirler. Akım dağılımını kaplama sistemlerin geometrisi tümüyle etkiler. Yüksek akım yoğunluğunda katot polarizasyonun artması akım verimliliğinin düşmesine atış gücünün gelişmesine neden olabilir. Bu yüzden katot akım verimliliği-akım yoğunluğu eğrisi kaplama banyoların atış gücünü belirlemede yardımcı olabilir. Eğer akım yoğunluğu ile katot verimi azalır atış

gücü aynı oranla gelişir. Örneğin alkali stannat (kalay kaplama) ve alkali siyanür gibi kompleks iyon içeren banyolarda katot polarizasyonu istenir.

Schaefer and Pochapsk e göre % TP (atış gücü) değerleri geleneksel kaplama banyolarında genellikle 4 farklı sınıfa ayırmıştır.

Alkali stannat ve zinkat (%TP> 50)

Diğer siyanür banyolar (%TP =25-50)

Asidik banyolar(%TP> 0 -25)

Krom kaplama (%TP =-100 -0)

Krom için akım yoğunluğunun artması ile katot akım verimi belli bir dereceye kadar artacağından geniş bir negatif makro atış gücü aralığı verilmiştir [1].

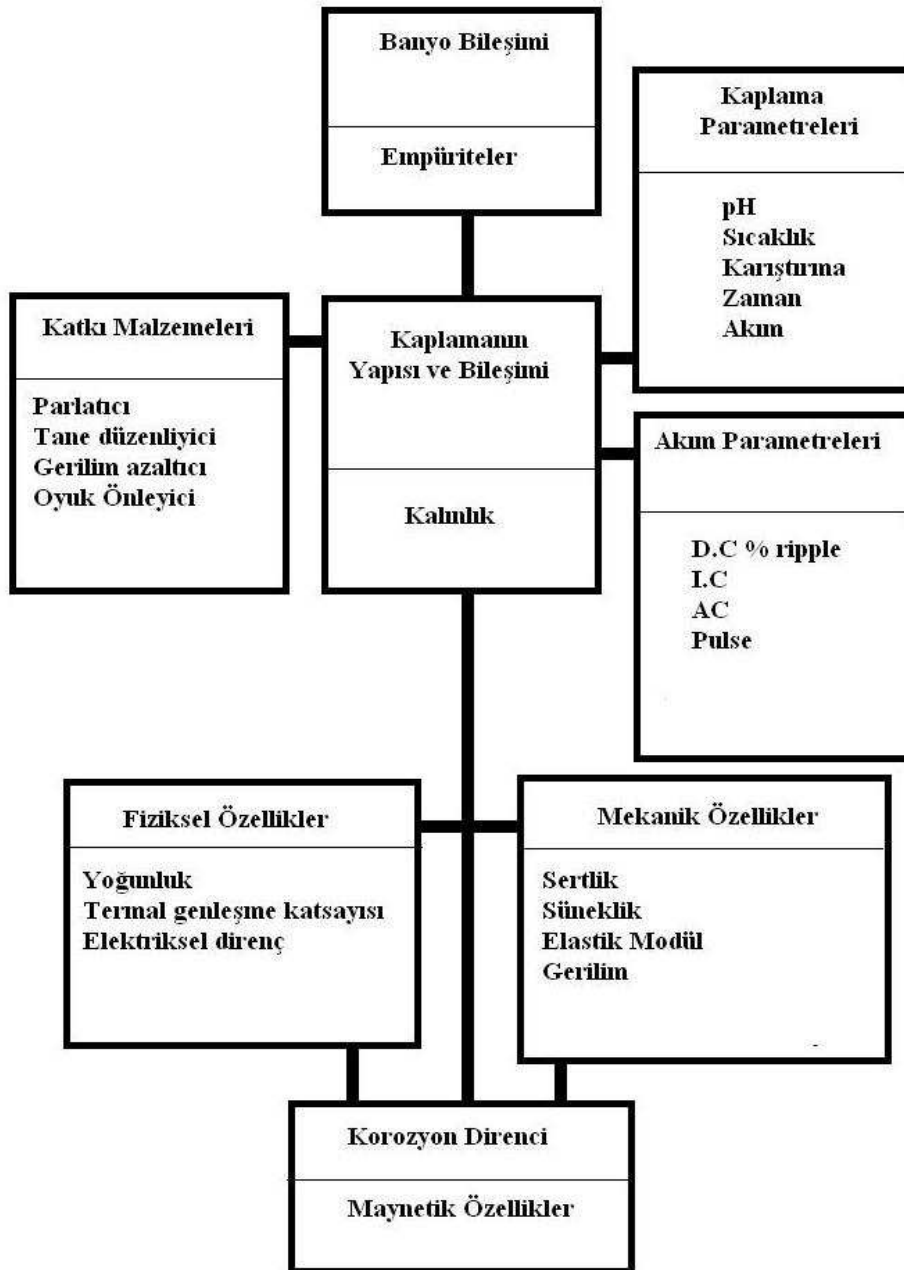
Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Uygulamada ekonomik yönden başlıca istenen şey yüksek birikim hızıdır, bu ise yüksek akım yoğunluğu demektir. Katotta derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak için çözeltildeki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Aynı zamanda çözeltilde iyi bir iletkenlik sağlamak ve dirençsel kayıpları azaltmak için çözeltildeki toplam iyonik derişiminde yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzlarının kullanımını sınırlandırılır. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise metal tuzu anyonunun anotda yükünü bırakmaması gerektiğidir. Nitrat, klorür ve sülfatlar genellikle kullanılan anyonlardır aynı zamanda bunların tuzlarının karışımı da kullanılır. Bazı sistemlerde ise fluoboratlara ve bazı organik asitlerin tuzları kullanılmaktadır.

Metal tuzunun ve yanında elektrolitin diğer bileşenlerinin bulunduğu kaplama en uygun birikim veren kaplamadır. pH, kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözeltil asidik olmalıdır, aksi halde alkali çözeltilde kaplama metali hidroksit halinde çöker. Öte yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır, bunun nedeni kompleks iyonların çoğu asidik çözeltilde kararsız halde bulunmalarıdır. Hidrojen ya da hidroksil iyonlarının çözeltilde bulunması iletkenliği artırır ve bu amaçla bazen asidin aşırısı çözeltilde eklenir. Hidrojen iyonu derişimindeki artış, yük bırakma potansiyelinin değişmesine, bu ise katotta hidrojen

çıkışına neden olur. pH aynı zamanda kompleks iyonun yapısı ve basit iyonun hidrasyon derecesini etkiler. Bunun sonucu olarak birikimin özelliğini de etkiler. Eğer katotta hidrojen ya da anotta oksijen yükünü bırakmışsa, sistem pH'daki değişimleri karşılayacak şekilde düzenlenmelidir. Bazı kaplama banyolarında en uygun pH değerini korumak amacıyla tampon çözeltiler kullanılır.

2.1. Kaplamayı Etkileyen Faktörler

Kaplamanın özellikleri, yapısı ve bileşimi genellikle parametreler (Şekil 2.5) ile kontrol edilir [1].



Şekil 2.5. Kaplamayı etkileyen faktörler

2.1.1. Katkı malzemeleri

Kaplamanın arzu edilen özelliğe dönüşmesi için çözeltilere sıklıkla katkı maddeleri ilave edilir. Bazı inorganik bileşikler çözünmesine rağmen, genelde ilaveler organik ve koloidal haldedir. İlaveler kullanıldığında parlaticı, seviyeleme için tane düzenleyici, gerilim azaltıcı gibi özellikleri gösterirler [1]. En ciddi etkileri birkaç mg/l den birkaç yüz mg/l ye kadar değişen aralıklarda, küçük konsantrasyonlarda ortaya çıkar. Genelde verimli konsantrasyon aralığı 10^{-4} ile 10^{-2} mol/l'tir. Bu mekanizmanın etkilerinden literatürde çok fazla bahsedilmesine rağmen, kesin olarak belli değildir. Çoğu ticari ilaveler patentli olduğundan çok fazla sayıda patentli literatür içerir. İlavelerden verim almak için biriktirme sırasında adsorbe olması veya çözeltiliye dahil edilmesi gereklidir. Bu maddeler elektrolit içine çok az (% 0.01) olarak katılır. Ancak bu miktar bile birikimin özelliğinde büyük değişimlere yetecek orandadır [6].

Katkı maddelerinin kullanımında ilk uygulamalarda büyük boyuttaki düzensizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır. Tutkalın kullanımı sonucu, kurşun kaplamada dallanma eğiliminin azaldığı gözlenmiş, bu tür birikime yatkın diğer metallerde de aynı etki görülmüştür. Yakın geçmişte, çok daha küçük boyuttaki düzensizlikleri de giderici katkı maddeleri bulunmuştur.

Büyük boyutlu (makroskobik) düzensizliklerin giderilmesi düzgün fakat donuk bir yüzey verir. Küçük boyutlu (mikroskobik) düzensizliklerin giderilmesi daha sonra parlatmaya gereksinim göstermeyen, parlak yüzey elde edilmesini sağlar. Herhangi bir proseste kullanılan katkı maddelerinin özelliği ve miktarı deneysel olarak saptanmıştır. Öte yandan mekanizma çalışmaları bu tür maddelerin birikim prosesinde etkili olduğunu da göstermiştir.

Katkı maddeleri birikim yüzeyi tarafından absorplanır, daha ince birikimin oluşmasını sağlar ve kristalin büyümesini önler. Katkı maddeleri birikimin görünümünde olduğu kadar mekanik özellikleri üzerinde de etkilidir. Parlak birikimler diğerlerine oranla daha ince tanecikli birikimlerdir [7].

2.1.2. Akım yoğunluğu

Elektrolitik kaplamada, akım yoğunluğunun kaplamanın oluşması üzerinde büyük etkisi vardır. Böylece tanktaki akımı bilmek önemlidir. Düzgün şekilli cisimler için yüzey kolayca hesaplanır ve ampermetre ona göre ayarlanır. Şekli düzgün olmayan cisimler için yaklaşık kaplama yüzeyini hesaplamak olanaksızdır. Bu takdirde akımın ayarlanabilmesi için bir voltmetre gereklidir. Örneğin, bir nikel kaplama banyosunda her desimetre kare için 6 amperlik bir akım yoğunluğu ile çalışılmak istendiğinde, genellikle kabul edilen kural, 1 desimetre karelik düzgün bir yüzey tankta katoda yerleştirildiğinde ve akım 6 ampere ayarlandığında, okunan voltaj, kaplanacak maddenin boyutuna, şekline bakmaksızın diğer yüzeyde aynen bir daha elde edilirse, istenen akım yoğunluğu temin edilmiş sayılır. Akım yoğunluğunun artması iyonların hızlı hareket etmesinden dolayı ince taneli yapıya sahip olmasına neden olur [8].

2.1.3. Kaplama kontrollerin değişimi

Çalışma şartlarının değişken olmasının etkileri bir dereceye kadar çözelti kompozisyonuna bağlıdır. Ayrıca bu faktörler kendi içinde de birbirine bağlıdır. Kaplamanın özelliklerine ve yapısının üzerine olan etkisini değiştirebilir. Genellikle önceden belirlenemeyip, optimum koşul deneysel olarak belirlenebilir.

Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırıcı da kullanılmaktadır. Kaplamaların özelliklerini, difüzyon tabakasını ve polarizasyonu etkiler. Rich düşük frekanslı titreşimler kullanılarak (16 - 30 kHz) daha uniform kaplamaların elde edileceğini belirtmiş, Roll ise 0,3-0,5 watt cm⁻² yoğunluğunda, 20-50 kHz frekansta en iyi sonucu verdiğini söylemiştir. Fakat Hickman, verilen bu frekans ve şiddet değerlerinin yetersiz bir tanımlama sağladığını ve difüzyon tabaka kalınlığı kontrolü için, ultrasonik karıştırıcı ile sınırlayıcı akım metodunun kullanılmasını önermiştir[1].

Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırıcı kullanmanın bazı avantajları şunlardır:

- 1-Kaplamanın hızlı olmasını sağlayan yüksek akım yoğunluğunda çalışma imkanı verir.
- 2-Adhezyonu geliştirir.
- 3-Poroziteyi azaltır.
- 4-Parlaklığı artırır.
- 5-Sertliği artırır (Özellikle krom kaplama için).

2.1.4. Empriteler

Pratikte çözeltide serbest empüritelerin olması kaplamanın sürdürülmesini olanaksız kılar. Empürite kaynakları şunlardır:

- 1- Bakım veya banyo değişimi sırasında kullanılan kimyasallar
- 2- Kirli anotlar
- 3- Yanlış temizlenmiş anotlar anot torbaları filtreler
- 4- Organik katkıların parçalanması
- 5- Kaplama sırasında çözünenlerin birikmesi
- 6- Banyoda kullanılan suyun içindeki kimyasallar
- 7- Çözeltilerde kullanılan baraların korozyonu
- 8- Havada uçan kir ve yağ partiküllerin çökmesi
- 9- Kaplama öncesi hazırlık ve temizliğin yetersiz veya yanlış olması

Organik empüriteler genellikle zayıf adhezyon, daha kırılabilir gerilimli bir yapı ve daha koyu kaplamalara sebep olur. Metalik empüriteler ise, zayıf atış gücü, zayıf yapışma, düşük katot verimi, kırılabilir gevrek bir yapı, yanmış ve rengi solgun kaplamalara neden olabilir.

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

Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilmesi gerekir. Organik safsızlıklar, katkı maddelerinin davrandığı biçimde, aynı mekanizma ile birikimin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla, filtrasyonun yanı sıra, elektrolitin hazırlanması sırasında saflığının yeterince sağlanması, bazen de elektrolitin sürekli sirküle ettirilmesi gerekir[5].

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini artırır. Bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabilmesi demektir. Sıcaklık, birikimin özelliğini etkiler ve sıcaklıktaki aşırı artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşması ve duman problemlerini artırır. Kaplama banyolarında yüksek asit derişimi nedeniyle ve siyanür vs.nin ortamda bulunması nedeniyle oluşan duman tehlikeli durumlar yaratır ve bazen ciddi önlemlerin alınmasını gerektirir.

Diğer değişkenlerde göz önüne alınarak, en uygun sıcaklık, kaplama hızı ve birikim kalitesi arasında en iyi ortak noktayı sağlayacak ve genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından hemen hemen kaynama noktasına kadar değişen bir aralığı kapsar.

2.2. Kaplama Elemanları

2.2.1. Katot

Kaplama banyosunda kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması daima gereklidir ve bu işlem için gerekli araç ve gereçler kaplama tesisini tamamlayıcı parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce yalnızca yağ ve pislikten değil, aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakalardan da uzaklaştırılması gerekir. Temizlemedeki ilk adım yağ ve kirliliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir en fazla kullanılan çözücü trikloretilendir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen

metalin türüne göre değişir. Fakat genellikle kullanılanlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum metasilikat ve sodyum siyanürdür. Genellikle çözelti, deterjan ya da sabun da içerir ve çözelti ısıtılır. Büyük parçalar el ile, çok sayıda küçük parça ise, bir varilde temizleyici çözelti ile temizlenir. Normal olarak temizleme parçanın temizleme çözeltisine daldırılması ya da püskürtme ile yıkanması şeklinde yapılır.

Temizleme işlemlerinde elektroliz sık sık başvurulan bir yoldur. Bir elektrolitik hücrede parça katot ya da anot haline getirilir ve hidrojen ya da oksijen çıkışı olur. Bu gazların çıkışı temizleme işlemine yardımcı olur. Çözeltiyi içinde bulduran kap genellikle diğer elektrottur ve en fazla gaz çıkışını sağlamak amacıyla yüksek akım yoğunluğu uygulanır. Anodik ve katodik temizlemenin her ikisinin de bazı yararlı ve sakıncalı yanları vardır ve bazı birimlerde bu nedenle polarite belirli süre aralıklarla değiştirilir. Alkalin işlemde sonra parça yıkanır ve asit içerisine daldırılır. Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzeyin oluşmasını sağlar. Ön işlemin detayı metale ve giderilmesi gereken yabancı maddeye göre değişir. Bazı işlemlerde tüm adımlar uygulanmaz. Bazılarında ise ek yada bir başka yöntem de uygulanabilir.

Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse, kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir. Uygulanan yöntemler arasında, uygun bir bağlayıcı içinde metal ya da ince grafit tozunun uygulanması, ince bir tabaka halinde metalik bir kimyasal madde birikimi, püskürtme ile veya vakumda metallendirme işlemi yapılması sayılabilir. Bu işlemde sonra elektrolitik metal kaplama kalınlığının artırılması için uygulanır. Bu işlem cam, ağaç ve seramik gibi birçok maddeye uygulanabilir, ancak ana uygulama alanı plastiklerin kaplanmasıdır.

2.2.2. Anot

Genel uygulamada kaplanacak metal çözünebilen türde anot olarak kullanılır. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması, anottaki akım veriminin katottaki ile aynı olmasına

bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse, belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir. Anodun pasifleşmesi, engellenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olabilir.

Alkali banyoda demir ince bir oksit tabakası ile kaplanır ve nikel de ince bir oksit tabakası ile kaplanmaya yatkındır. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse, elektrot potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçimi ile olasıdır. Anodun cinsi de başlı başına önemli bir etkidir. Diğer elementlerden eser miktarda bulunması genellikle pasifleşme şansını azaltır. Örneğin nikel anoda % 0,1 oranında sülfür katılmasında olduğu gibi.

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

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

Bir kısım kaplama işlemi için çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir. Fakat metal iyonu derişiminin başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türden anot kullanılması halinde anot tepkimesi oksijen gazinin açığa çıkması şeklindedir. Bunun sonucu çözeltinin asiditesinde bir artış söz konusu olur. pH'ın önemli olduğu birikimlerde bu durumu düzeltici önlemlere gerek vardır.

2.2.3. Kaplama banyosu kabı

Başlıca istenen özellikler kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Çelik tanklar alkali elektrolitler ve kurşun kaplı tahta ya da çelik tanklar asit elektrolitler için kullanılır. Çelik tankların lastik ya da plastik ile kaplanması yaygındır ve camla kuvvetlendirilmiş plastik tank yapımında kullanılır. İşlem sıcaklığı ve ısıtmanın şekli tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkenlerdir. Isıtma doğrudan doğruya brülörle, buhar ceketli ile ya da su buharı geçirilen helikon borularla yapılır.

Daldırma yolu ile elektriksel ısıtıcılarla ve hatta daldırma yolu ile gaz ısıtıcılarla ısıtma yapılabilir. Sabit sıcaklığı sağlamak amacıyla uygun bir termostat düzenlenmesine ve ayrıca pompalama ve filtrasyon düzeneklerine gerek vardır.

Normal bir kaplama işleminde kaplanacak parça uygun bir taşıyıcıdan bir iletken tel aracılığı ile banyo içine asılır, anotlarda benzer şekilde tank içine asılır. Kaplama işletmelerinin çoğunda işlem süreklidir bu nedenle kaplanacak parça taşıyıcı üzerinde değişik temizleme tankları, kaplama tankı ve daha sonra bir yıkama tankı içinden geçirilir. Bu yüzden kaplama işletmesinin düzenlenmesinin her adımında (temizleme yıkama, kaplama v.s) yeterli süre sağlanacak biçimde yapılmalıdır. Yukarıda sözü edilen sistem vida, somun, musluk gibi küçük parçalar için çok uygun değildir. Bunlar için varil kaplama yöntemi kullanılır. Bu yöntemde çok sayıda küçük parça elektrolit içeren ve dönen bir varil içine doldurulur. Güç kaynağından parçalara elektriksel bağlantı varil içinde uygun şekilde düzenlenmiş katot temas uçları aracılığı ile yapılır. Bazı sistemlerde varil dikey bir eksen etrafında tüm silindirik tankın dönmesi şeklindedir. Bu tür bir sistemde anot varilin açık olan üst kısmından daldırılır. Daha yaygın kullanılan ve yukarıda sözü edilen sistemin yerine geçebilecek bir başka sistemde, genellikle enine kesiti hegzagonal olan delikli bir plastik kaplama tankı varilin boyuna doğru olan ekseni etrafında döndürülür. Anotlar tank içinde bu kez varilin dışında olan bölgeye asılır.

2.2.4. Akım üretimi

Elektrolitik kaplamada kullanılan doğru akım düşük voltajda gerçekleştirilir. Pek çok üreteçler doğrudan doğruya motora bağlanmıştır. Az akım gerektiren küçük işletmelerde motor-jeneratör uygundur. Jeneratörler üretim güçlerine göre 50-2500 amper ve 6 veya 12 volt arasında imal edilirler. Büyük motor jeneratör tipi ise 500 beygir gücünde olup 30 ton ağırlığındadır. Jeneratörlerin bağlanması şönt seri veya karışık olup, son bağlanma şekli tercih edilir. Genellikle yeterli kapasitedeki bir jeneratörün işletmesi bütün kaplama, temizleme işlemlerinde kullanılmak üzere monte edilmesi yapılan yatırıma göre ekonomik olabilir. Eğer işlemin sürekliliği önemli ise tamir ve duraklama göz önüne alındığında en az iki jeneratör gereklidir. Eğer değişik işlemler yapılacaksa reostalarda güç kaybını önlemek için 6-12 Voltluk jeneratörler kullanılır.

2.2.5. Akım dağılımı

Akım, jeneratörlerden kaplama banyolarına iletkenlik çubuklarıyla taşınırlar, genellikle dikdörtgen biçimindedirler. Bakır çubuklar yüksek elektrik iletkenliklerinden ötürü her yerde kullanılırlar 6,5 mm kalınlıkta ve 2,5-10 cm genişlikte düz çubuklar halinde imal edilirler. 6 metre veya daha kısa uzaklıklarda her 800–1000 amper için 6,5 cm² kesit gerekir. Uzun mesafeler için kesit arttırılmalıdır. Jeneratörlerden 6 m. ötede olan bir banyo için 12 m. iletken gereklidir. Her inç karede 1000 amper için 0,3 volt'luk bir gerilim düşmesi olacaktır. Eğer akım ileticileri yeterli akım taşıma kapasitesine sahip değilseler pek çok iletken bir araya getirilerek akımın paralel geçmesi sağlanır. Çubuklar arzu edilen uzunluğu sağlamak için birbirlerine eklenirler.

Paralel telli dirence sahip bir reosta minimum 120, maksimum 1300 amperlik bir akımı 6 voltluk bir gerilim altında verir. Bununla beraber ayarı kolaylaştırmak için direnç tellerinin uygun bir oranda olması arzu edilir. Reostaların akım şiddetleri genellikle küçük yükler için 15, büyükler için ise 7500 amper'e kadar değişir. Büyük boyutlar pahalı ve verimsizdir [5].

2.2.6. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama

Bazı elektrolitik kaplamalarda çözeltiyi karıştırmak gerekir. Karıştırma çözeltinin bileşimini daha homojen tutar ve daha büyük akım yoğunluğunda çalışmasını sağlar. Hava yardımıyla tanktaki elektroliti karıştırma kolay yoldur. Hava genellikle delikli kurşun veya boru ile verilir ve çıkan kabarcıklar devamlı olarak çözeltiyi aynı konsantrasyonda tutar. Fakat elektrolitik kaplamada pek fazla kullanılmaz. Çökeltiyi karıştırarak kaba birikimler oluşmasına yol açar. Fakat yüksek akım yoğunluğu eldesine olanak sağlar ve yoğun metal birikimi üretir. Siyanürlü çözeltilerde, hava ile karıştırma karbonat oluşumunu hızlandırdığından arzu edilmez. Pb, Zn ve Ni kaplamada hava ile karıştırmak arzu edilmemekle beraber, zararlı olduğu da iddia edilemez [9].

En uygun karıştırma yöntemi varil kaplama denilen çalışmadır. Ekseni etrafında dönen ve 45° eğimli üstü açık bir silindirik tanktan ibarettir. Varilde kaplaması yapılacak cisimler varilin içine bağlanmış metal çubuklar vasıtası ile negatif uçla temas halinde tutulur. Bu sistemin esas dezavantajı anot bölmesinin küçük ve çökeltinin işlem bitiminde boşaltılması zorunluluğunun olmasıdır. Fakat yapısal basitliği lehine bir faktördür.

Varil kaplamasının başka bir çeşidi ise, kaplanacak cisimi ihtiva eden delikli bir yatay silindirden oluşur. Silindir tanktaki çözelti içinde döner, şarj veya deşarj olur. Silindir tahta, selüloid, sert kauçuk veya formika gibi iletken olmayan maddelerden yapılır.

Delikli silindir (tambur), direnci arttırarak 10 veya 12 voltluk bir gerilim oluşturur. Direnci azaltmak için, kaplama çözeltisi yüksek metal iyonu konsantrasyonunda hazırlanır. Her iki tip elektrolitik kaplama varili, özellikle somun, civata, vida gibi ufak cisimleri kaplamaya yarar. Kaplanacak malzemenin dönerken hareketi hafif aşındırma ve parlatma etkisi yapar. Aynı anda varilin hareketi çözeltiyi de karıştırır.

Döner tamburların kaplama bölümü, tankın üzerinde bir dikey haldeki hafifçe dönen bir tekerleğe asılmıştır. İçindeki anot sıraları da zıt yönde dönerler. Başka bir tip olan

uzun dikdörtgen şeklindeki tanka, kaplanacak malzeme tankın etrafında taşıyıcı bir konveyör ile hareket ettirilerek verilir. Geniş çapta üretim için, bu konveyörlü kaplama makinesi gibi çeşitli makineler geliştirilmiştir. Bu makineler temizleme, asitleme, kaplama ve kurutma işlemlerini otomatik yapacak şekilde imal edilmişlerdir [5].

2.2.7. Dolaşım ve süzme

Kaplamada kullanılan anotlar saf değildir ve bu nedenle tankın dibinde anot çamuru zamanla birikir. Bazı karıştırma işlemlerinin uygulandığı tanklarda bir kısım çamur süspansiyon halinde çözeltide kalır. Çamuru gidermek için kaplama çözeltisi arada bir süzülmalıdır. Çözelti uygun bir filtre yardımıyla süzülür. Bilinen filtre preslere benzer bir tip filtre inşa edilmiştir. Çözeltinin metalle temas ettiği kısımlar bronzdandır. Benzer çözeltileri ihtiva eden birden fazla tank mevcut ise çözelti tanklarda dolaşır ve filtrelerden süzülür [5].

2.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı

Malzemelerin krisal yapısı ile o malzemelerin özellikleri belirlenir. Küçük yapısal farklılıklarda bile, elektrolitik kaplanmış malzemelerin özellikleri önemli derecede etkilenir. Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi ve diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma ve elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar.

Elektrolitik kaplamalarda 4 tür yapı ile karşılaşılır [10]:

- 1-Kolonsal
- 2-Fibersi
- 3-İnce taneli
- 4-Band (lamelli) biçimli

Kolonsal yapı, sülfat veya fluoborik asit banyolarından yüksek sıcaklık veya düşük akım yoğunluklarında, düşük kaplama hızlarında yüksek metal konsantrasyonlarında, organik ilavelerin olmadığı asidik çözelti banyolarında elde edilir. Bu tür kaplamalar genellikle diğer yapılara göre daha düşük sertlik ve mukavemet ile yüksek süneklik gösterirler. Bu yapılar çok yoğun ve düşük elektriksel direnç gösterirler.

Fiber yapılar, kolonsal yapının daha ince halidir. Bu tür yapılar yüksek akım yoğunluğu veya düşük sıcaklıklarda organik ilavelerin varlığı gibi bazı kaplama şartlarında elde edilir. Oluşan yeni çekirdekler oluşan tanelerin büyümesinden daha etkindir. Fiber yapıları kaplamaların özellikleri ince taneli ile kolonsal taneli kaplamaların arasındadır.

İnce taneli yapı genellikle kompleks iyonik çözeltilerden ve organik ilavelerin katılmasıyla elde edilir. Bu kaplamalar birlikte kaplanan yabancı malzemelerin bulunmasından dolayı yüksek elektrik direnci gösterirler. Daha az yoğun ve daha az saftırlar. Basit iyonik asit çözeltisi kullanıldığında, eğer fiber yapıları kaplama şartları daha fazla artırılırsa, bu yapı geliştirilebilir. Örneğin çok yüksek akım, yüksek bir pH (Nikel çözeltisi durumunda) veya belirli organiklerin birlikte biriktirilmesi sonucunda bu yapı oluşabilir. Bu tür yapıdaki kaplamada tane boyutu 10^{-2} ile 10^{-6} cm arasındadır. Bu kaplamalar genellikle sert mukavemetli ve parlak kaplamalardır. Fakat bazı ince taneli yapıların sünek olabildiği, fark edilmiştir.

Lamelli (Bant tipi) yapıda, taneler lameller içinde çok küçük olarak bulunur. Bu yapılar kaplamada çok az miktarda S ve C dan kaynaklanan sülfür içeren organik gibi katkıların ilavesi ile kaplamanın parlak olmasından belirlenebilir. Altın-bakır, kobalt-fosfor, kobalt-tungsten ve nikel-fosfor gibi alaşım kaplamalarda bu yapı gözükülebilir. Bu kaplamalar, genellikle yüksek mukavemet ve sertlik, fakat düşük

süneklik gösterir. Benzer lamelli yapı periyodik ters akım veya pulse (kesikli) akım ile yapılan kaplamada oluşabilir.

Elektrolitik veya akımsız kaplamalarda tane boyutunun hesabı kaplamanın sertliği ile de ilgili olarak genellikle Hall- Petch bağıntısı ile bulunabilir. Yada tane boyutu bilinen bir kaplamanın sertliği (mukavemeti) de aynı formülden hesaplanabilir:

$$H \text{ (yada YS)} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

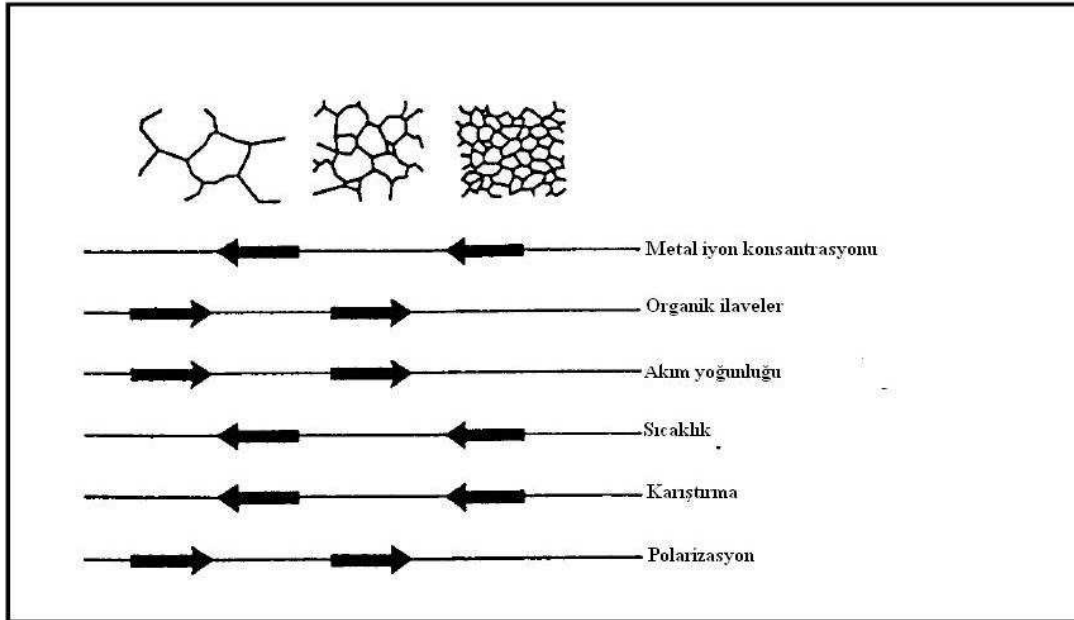
H = Kaplamanın sertliği

YS = Kaplamanın mukavemeti

D = Tane boyutu

σ_0 = Sabit

Aşağıda Şekil 2.6. banyo koşullarına bağlı olarak oluşan kristal (tane) boyutunun değişimini göstermektedir.



Şekil 2.6. Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi

Kaplama çözeltisinde tane boyutu aşağıdaki şartlara bağlı olarak azaltılabilir:

- 1-Akım yoğunluğunun artması
- 2-Katot potansiyelin artması
- 3-Çözeltinin az karıştırılması
- 4-Çözelti sıcaklığın düşmesi
- 5-Metal iyon konsantrasyonunun artması
- 6-Organik ilavesi (az miktarı)
- 7-Kompleks iyonların artması ile.

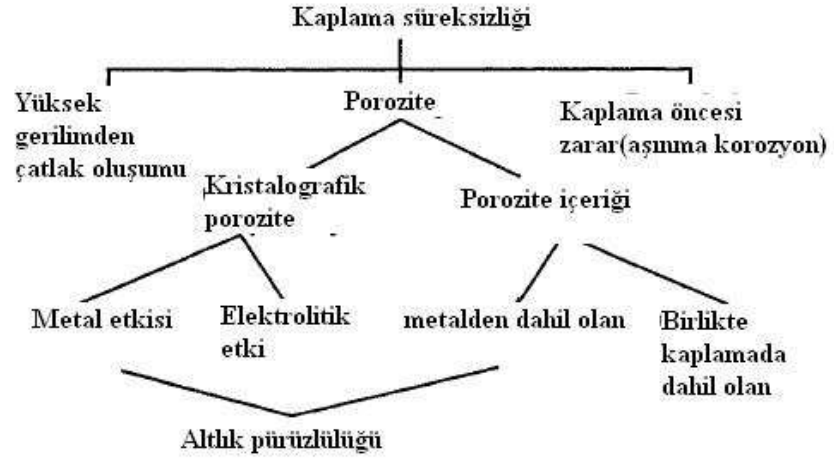
Ayrıca tane boyutunun azalması ile parlaklık ve pürüzsüz bir kaplama elde edilir. Tane boyutu 100 ile 50.000 Å⁰ aralığında değişebilir. İnce tane veya lamelli yapı genelde 100 ve 1000 Å⁰ arasındadır. Kaplamaların tane boyutu genelde dağlama yapılarak diğerlerine nazaran rahatlıkla görülebilir[10].

Zentner, Brenner ve Jennings, çalışma şartları ve çözelti bileşiminin, elektrolitik Ni kaplamanın yapı-özellik ilişkilerini çalışmışlar ve şu sonucu çıkarmışlardır. Tane yapısı, sıcaklığın artmasıyla ince taneden kaba taneye değişmektedir.

2.3.1. Porozite

Porlar genelde film hazırlama metoduna bakılmaksızın (elektrolitik, buharlaştırma, sıçratma) biriktirme yapıldığı sürece bir faz dönüşümü sonucu buhar fazından katı faza geçerken oluşabilir. Porozite elektrolitik kaplamada süreksizlik kaynağının ana sebeplerinden bir tanesidir. Biriktirmeden sonra kaplamanın korozyon veya sonradan yapılan aşınma gibi işlemler ile yüksek iç gerilimden, çatlak oluşumuna, süreksizliğe kadar çeşitli olumsuzluklara neden olabilir. Çoğu durumunda porozite istenmez. Porlar altlığın kimyasal olarak korozyona maruz kalmasına neden olabilir. Kaplamanın mekanik özelliklerini azaltabilir. Yoğunluğa, elektriksel özelliklere ve difüzyon karakterizasyonuna etki eder. Isıtma ile kaplamada adhezyon azaldığından porlar oluşabilir[10].

Aşağıda elektrolitik kaplamalarda oluşan süreksizliklerin nedenleri bir grafik üzerinde kısaca izah edilmiştir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Elektrolitik kaplamada süreksizliklerin nedenleri

BÖLÜM 3. YÜZEY TEMİZLEME İŞLEMLERİ

Tüm elektrolitik kaplamalarda, kaplanacak metalin kesin olarak temiz, olması gereklidir. Kaplanacak malzemelerde, malzemenin yüzeyinin temiz olması en önemli etkenlerden biridir. İstenmeyen empürüte ve kalıntıların temizlenmesiyle, kaplama yüzeylerinde çok iyi bir uyum ve yapışma meydana gelir. Temizleme iki ana işlemde oluşur [11].

3.1. Yağlı Maddelerin Alınması

Hemen hemen bütün metalik yüzeyler, yakın zamanda temizlenmemişse, bazı yağlı maddeler ihtiva ederler. Bu gres yağı olabilir veya metalurji işlemlerinden gelen bir yağ hatta paslanmayı önleyecek bir madde de olabilir. Eğer gres organik ise, bir alkalide çözünebilir. Sabun haline dönüştürülebilir. Bu da çok kolay bir işlemdir. Petrol esaslı yağlar ise sabunlaşmayıp çözücülerle veya başka bir şekilde uzaklaştırılabilirler. Greslerin alınması ise aşağıda belirtilen farklı yöntemlerle olabilir [12].

3.1.1. Organik çözücüler

Temizlenecek cisim gazolin, benzen veya karbon tetra klorür ile yıkanır. Gazolin ve benzen ucuz olduklarından tercih edilirler, ancak tutuşma olasılıkları ve benzenin zehirli özellikleri kullanılma alanlarını sınırlar. CCl_4 iyi bir çözücüdür, fakat fiyatının pahalı olması kullanma alanını kısıtlar. Buhar fazı ile yağ giderilmesi önemli uygulama alanı bulmaktadır. Temizlenecek cisim kaynayan çözücünün buharlarına asılır, buhar taşınmayı sağlar. Temizleme işlemi birkaç saniyede tamamlanır. Çözücünün buhar kayıplarını minimumda tutmak için, yavaş buhar üreten cinsten olanı, çabuk yoğunlaşmak için düşük gizli buharlaşma ısısına sahip ve tutuşur cinsten olmayı tercih edilir [13].

3.1.2. Alkali çözelti kullanılması

Yağlar sıcak alkali ile sabunlaşmaya tabi tutulurlar ve metalik yüzeyden alınırlar[14]. Emülsiyon teşkil edici maddeler ise NaOH, Na₂CO₃ çözeltileri ve sabundur. Elektrolitik kaplama işletmeleri genellikle hazır metal temizleyicileri satın alırlar. Bu gibi temizleyiciler; Na₂CO₃, Na₂CO₃.10H₂O, NaOH, Na₃PO₄.10H₂O, Na₂SiO₃, NaCN ve Na₂B₄O₇ maddelerinden iki veya üçünü içerirler.

Çok ince öğütülmüş katı tanecikler de bazen temizleme işlemlerinde, örneğin kum, toprak, karbon gibileri mekanik aşınma ve absorpsiyon meydana getirmeleri nedeni ile kullanılırlar.

3.1.3. Elektrolitik temizleme işlemi

Temizlenecek cisim alkali çözelti içeren bir tanka bağlanır. Her desimetre kare için 3,5–4 amperlik akım yoğunluğu uygulanır. Temizlenecek cisim üzerinde hareketli hidrojen gazı çıkışı başlar. Temizleme işlemi muhtemelen küçük gaz habbecikleri yardımıyla gerçekleşir. Banyo genellikle demirdendir ve anot olarak kullanılır. Çözelti 50°C 'in üstüne ısıtılır. Pek çok işletmelerde kaynama sıcaklığı uygulanır. Normal olarak birkaç dakikalık bir temizleme işlemi süresi yeterlidir.

Eğer cisimler Zn, Sn, Pb veya lehim ihtiva ediyorsa elektrolitik yöntemle temizlenirler. Bu metaller kısmen çözeltilmeye geçerler ve sonradan ince bir film tabakası halinde temizlenecek cisim üzerine tekrar ayrılarak kaplanırlar. Bu film tabakası birkaç saniye için akım kutuplarını değiştirerek, yani cisim anot yapılarak giderilir.

Bir elektrolitik temizleme çözeltisi: Na₂CO₃ 50 gr/lt, NaOH 15 gr/lt, NaCN 10 gr/lt örnek olarak verilebilir.

Bakırın temizlenmesi ve kaplanması aynı çözeltide gerçekleştirilebilir. Bu işlemi Watts geliştirmiştir. Çözeltinin bileşimi bakır siyanür kaplama çözeltisine benzer, fakat bakır miktarı az., serbest siyanür miktarı ise çoktur. Çözelti 80°C veya daha

yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Anotlar demirdendir, bakır tuzları da zaman zaman ortama ilave edilmelidir. Yağlı veya gresli bir demir veya çelik parçası çözültide katot yapıldığında gres, açığa çıkan hidrojenin mekanik etkisi ile önemli oranda temizlenir. Aynı anda pürüzlü yüzeyleri de azalır. Temiz bir metal yüzeyi meydana çıkar çıkmaz bakır kaplama yapmak mümkün olur [15].

3.2. Tufalin Alınması

Bir takım nedenlerle kaplanması gereken maddelerin yüzeyi, ince bir metal oksit tabakasını kapsar. Bunu önlemek için yüzey bir yağ veya gres tabakası ile örtülmüş olmalıdır. Fakat bu oksit tabakası, koruyucu madde sürülmeden önce de meydana gelebilir. Bu tabakaları gidermek için çeşitli yöntemler vardır [6].

3.2.1. Demir ve çeliği asitle temizleme (piklaj işlemi)

Demirden yapılmış cisimler için genellikle H_2SO_4 ve HCl tavsiye edilirse de, HCl daha çok tercih edilir. Nedeni H_2SO_4 'den daha çabuk etki eder. Aslında pahalı olduğundan pek çok hallerde H_2SO_4 'in kullanılmasını gerektirir.

Demir döküm ve çelikler yüzeyde kum varsa bu da HF ile giderilir. Bu esnada absorbe edilen hidrojen demir veya çeliğe geçici bir kırılma özelliği verse de hidrojenin uzaklaşması ile bu özellik zamanla gider. Asitleme işleminde meydana gelen $FeSO_4$ rejenere edilmek için yeterli bir konsantrasyonda değildir ve pis su kanallarına dökülmesi yasak olduğundan işletmelerde ayrıca bir problem teşkil eder.

3.2.2. Oksit tabakasının elektrolitik yolla kaldırılması

İnce bir tabaka halinde oksit kabuğu ihtiva eden demir veya çelik $60\text{ }^{\circ}C$ 'deki %30'luk H_2SO_4 çözültisinde katot olarak bağlanırsa, oksitli yapı demire indirgenir. Absorbe edilen hidrojen, metali kırılma yapar. Aynı banyoda demir anot olarak da kullanılabilir. Bu takdirde demirin fiziksel özelliklerinde bir bozulma olmamasına rağmen metal kaybı oldukça büyüktür.

Katotta oksit tabakasını giderme işleminin amacı, açığa çıkan hidrojenli ortamda kabuğun kopup dökülmesini temin etmek ve hemen temiz yüzeye ince yoğun ve yapışan bir metal film tabakası ikame etmektir.

3.2.3. Kum püskürtme

Döküm malzemeler kum püskürtme ile temizlenebilir. Döküm üzerine basınçlı hava ile kum püskürtülür ve oksit tabakası mekanik olarak kaldırılır. Ufak işletmelerin pek çoğunda kum püskürtme küçük odalarda yapılır. Halbuki bu işlem son derece tehlikeli olup, kapalı bölmelerde yapılmalıdır[16].

Kum püskürtme temizlenecek cismin yüzeyini etkiler ve bazen de mat bir yüzey arzu edildiğinde son işlem olarak kullanılır. Eğer hava basıncı çok büyük ise demirin yüzeyine kum yerleşir. Kum, elektrolitik kaplamadan önce HF asidi ile temizlenmelidir

3.2.4. Tel fırça ile fırçalama.

Tel fırçalar pek etkilidir. Yalnız başına ya da zımpara, sünger taşı, silisyum karbür gibi aşındırıcılarla ve alkali çözeltilerle birlikte de kullanılırlar. Ufak cisimler dönen fırçalar ile kolayca temizlenir. Temizlenecek cisim çelik bilya, kum, zımpara veya diğer uygun bir aşındırıcı ile sabun veya başka bir alkali ile birlikte dönen varile yerleştirilir. Bu aşındırıcılar yaş veya kuru olarak kullanılırlar. Yuvarlanma ile oksitler, çeşitli tabakalar, pürüzler, sivri uçlar, çıkıntılar, girintiler giderilir.

3.3. Parlak Kaplama

Mekanik parlatma işlemi banyoya ayna parlaklığında bir birikim sağlayacak belirli maddelerin katılması ile tamamen ya da kısmen ortadan kaldırılabilir. Yalnızca az miktarlarda bu maddelerden katılır (genellikle 0,1-2g /lt). Ancak konsantrasyonları kontrol edilmeli, sıcaklık, karıştırma ve akım yoğunluklarının düzenli bir şekilde olması sağlanmalıdır. Parlaticı maddelere örnek olarak p-toluen, sülfonamid ve

vinilsülfonik asidin birlikte kullanıldığı sistem gösterilebilir. Ancak literatürde birkaç yüz kadar parlaticı maddenin varlığı söz konusudur.

Parlaticılar katotta kuvvetli bir biçimde adsorbe olurlar. Bu işlem bazen katodik indirgenmeden sonra gerçekleşir. Adsorpsiyon difüzyon filmi boyunca ilerler ve filmin ince olduğu yüksek noktalarda daha hızlı gerçekleşir. Bu noktaları parlatmak için kullanılan madde aktivasyon aşırı gerilimini yükselterek normal birikme işlemi ile girişim yapar. Çukur kısımlar daha az adsorbe olmuş madde içerir ve bu bölgelerde aşırı gerilim daha düşüktür. Yüksek noktalara göre elektrolitik birikim daha çabuk gerçekleşir. Böylece çukur bölgeler, piklere (yüksek noktalara) oranla daha çabuk dolar ve bunun sonucu düz bir yüzey elde edilir. Parlaklık ya da gözlenen yansıma gelen ışık yönünde yüzey düzensizliklerinin bulunmamasına bağlıdır. Bu tür düzensizlikler aynı düzeye getirme işlemi ile ortadan kaldırılabilir. Ancak bu iş parlaklık için kullanılan maddelerle tam anlamıyla sağlanamamaktadır [5].

Parlatmak için kullanılan madde sülfür içerdiği zaman, kaplamada çok az oranlarda sülfür görülür. Bu nedendir ki parlak kaplamalar, mat kaplamalara oranla daha kırılımandır. Bundan başka parlak kaplamalar daha çabuk korozyona uğrar. Nedeni ise kuşkusuz birikimde parlatmadan dolayı yer alan maddelerin, oluşan bölgesel korozyon pillerinde katot olarak görev yapmasıdır. Bu tür bir yetersiz kaplama daha kalın kaplama yapılarak düzeltilebilir. Nikel banyosu için parlatma maddeleri çok iyi bilinmesine karşın, diğer metaller içinde etkili sistemler vardır [5].

BÖLÜM 4. ELEKTROLİTİK KALAY KAPLAMA

4.1. Kalayın Özellikleri

4.1.1. Kalayın fiziksel özellikleri

Kalay, Latince “stannum” kelimesinin kısaltmasıdır. Eski çağlarda metal işçileri kalayı çok yumuşak bulmuşlardır ve içine bakır katarak bronzu üretmişlerdir. Böylece “Bronz Çağı” başlamıştır[16]. Kalayın özellikleri Tablo 4.1.’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kalayın Özellikleri[17]

Sembol	Sn (stannum)	Grup numarası	14
Atom numarası	50	Periyodik numara	5
Atom ağırlığı	118.710	Blok	p-bloğu
Özgül ağırlık	7.31 g/cm ³	Molar hacim	16.29 cm ³
Elastik modül	50 GPa	Rijitlik	18 GPa
Hacim modülü	58 GPa	Poison oranı	0.36
Mineral sertliği	1.5	Brinell sertliği	51 MN/m ²
Elektrik direnci	115 n Ω-m (20°C’de)	Yansıtırlık	% 54
Erime noktası	231.968 °C	Kaynama noktası	2269.85 °C
Erime ısısı	7.03 kJ/mol	Buharlaşma ısısı	296.1 kJ/mol
Isı kapasitesi	27.112 J/(mol-K)(25°C’de)	Isı iletkenlik	66.7 W/(m-K)
Isıl genişleme	22.0 μm/(m-K)(25°C’de)	Ses hızı	2730 m/s (20°C’de)
Kristal yapısı	Tetragonal	Elektronegatifliği	1.96 Pauling ölçüğü
İyonlaşma enerjisi	708.6 kJ/mol	Atom yarıçapı	145 pm
Kovalent yarıçapı	141 pm	Van der Waals yarıçapı	217 pm

Kalay, gümüş beyaz renkli, işlenebilir ve oldukça bükülebilir bir metaldir. Değerliği çoğunlukla +2 dir ama +4 değerliği de alabilir. Düşük değerlikli bileşikler stannous bileşikler, yüksek değerliktekiler ise stanik bileşikler olarak bilinir.

Korozyona yüksek direnç gösteren bir metaldir. Kalay dövülebilir ve sünek bir metaldir. Kolayca tel ve levha haline getirilebilir. Kuvvetli asitlerden, alkalilerden ve asit tuzlarından etkilenir. Havada ısıtıldığında SnO_2 oluşturur. Klor ve oksijenle birleşerek seyreltik asitlerden hidrojeni uzaklaştırır. Oda sıcaklığında dövülebilir olmasına karşın ısıtıldığında kırılma eğilimi gösterir.

Metalik kalaya 100°C 'den yüksek sıcaklıklarda halojenler ve hidrojen sülfür etki eder. Sulu hidroklorik ve hidroflorik asit yavaş, hidrobromik ve nitrik asit ise hızlı olarak kalayla reaksiyona girer.

Ticari öneme sahip kalay minerali kasiterit'tir (SnO_2). Ancak, küçük miktarlarda kalay, stannit, silindirit, frankeit, kanfieldit, teallit gibi diğer kompleks sülfürlü cevherlerden de elde edilebilir. Kalay hurdası da önemli bir kalay kaynağıdır. Kalayın mineralden olmak üzere birincil ve hurdadan olmak üzere ikincil üretimi mevcuttur. Kurşunlu kalay üretiminin %85'ten fazlası Brezilya, Endonezya, Malezya, Tayland, Bolivya ve Avusturalya'da gerçekleştirilir. Kalayın ekonomik açıdan en yaygın minerali kasiterittir. % 0.01 gibi düşük Sn içeren mineral diğer metallere nazaran kimyasal ve mekanik işlemlere daha dirençlidir.

4.1.2. Kalayın kimyasal özellikleri

Kalayın alfa-kalay ve beta-kalay olmak üzere başlıca iki allotropu vardır. Düşük sıcaklıklarda gri veya alfa-kalay kararlı olup, silisyum ve germaniyuma benzeyen kübik kristal yapıdadır. $13,2^\circ\text{C}$ nin üzerine ısıtıldığında beyaz veya beta-kalaya dönüşür. Beyaz kalay tetragonal kristalin yapısındadır[18].

Kalay metalinin bileşikleri ise şu şekildedir; stanos hidroksit(Sn(OH)_2), stanik hidroksit(Sn(OH)_4), kalaydioksit(stanik oksit, SnO_2), kalay(II)oksit(stannous oksit, SnO), kalay(II)klorür(SnCl_2), kalay(IV)klorür(SnCl_4).

Bir kaplama banyosunda kullanılan kalay +2 veya +4 değerlikli olabilir. Düşük olan bileşim değerinde, %100 katot veriminde 1 amper-saat elektrik akımıyla 2,214 gram kalay kaplanabilir. 2,5 mikron kalayı 9,29 dm² yüzeye kaplamak için 7,8 amper-saat gereklidir. Dört değerlikli aynı miktardaki kalayı aynı şekilde kaplamak için ise tam olarak iki katı elektrik kullanımı gereklidir. Yani 1 amper saat sadece 1,107 gram kalay kaplayacaktır (2,214 / 2) ve 2,5 mikron kalayı 9,29 dm² yüzeye kaplamak da 15,6 amper-saat alacaktır.

Kalay, 3,2 K nin altında süper iletken hale gelir. Nitekim kalay, üzerinde çalışılan ilk süper iletkenlerden biri olup, süper iletkenlerin karakteristik özelliklerinden birisi olan Meissner etkisi, süper iletken kalay kristallerinde keşfedilmiştir. Niobiyum-kalay alaşımı Nb₃Sn, malzemenin yüksek kritik sıcaklığı (18 K) ve kritik manyetik alanı (25 T) nedeniyle, süper iletken manyetler için tel yapımında kullanılır. Birkaç kilogram ağırlığında bir süper iletken manyet, birkaç ton ağırlığında klasik manyetin üretebileceği manyetik alanı yaratabilir [19].

Kalay mekanik olarak zayıf olduğundan bakır, kurşun, çinko, demir, kadmiyum, antimon, nikel, kobalt, titan ve zirkonyum ile alaşım halinde kullanılır. Kurşunlu kalaya lehim denir. Son zamanlarda kalay içermeyen ve alüminyum, silisyum, fosfor, manganez vb. elementlerin bakırla yaptığı ikili alaşımlara bu elementlerin tuncu denmekle beraber, bronz (tunç) ismi ile kalay-bakır alaşımı hatırlanmaktadır. Bronzdaki kalay, korozyonu (paslanmayı) önlemekte ve bakırın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Buna antimon da katılarak makina yatakları gibi dayanıklı parça ve eşyaların yapımında kullanılır.

Kalay-4-klorür bileşiği özel kaplama, ağartma, duyarlı kâğıt imali işlerinde kullanılır. Makina yağlarının özelliklerinin ıslahında, reaksiyonlarda katalizör olarak, ayna yapımında, sabunlardaki parfümü tesbit etmek için de kullanılır. Kalay-4-oksit seramik sırlarında, tekstilde ve cam üretiminde işe yarar. Kalay-2-klorür kimyasal madde, boya, fosfor, polimer üretiminde indirgeyici olarak ve galvanize edici, ayna sırlayıcı ve yağlama yağlarını temizleyici olarak kullanılır. Kalay sülfat boyamada ve kalay kaplamada kullanılır.

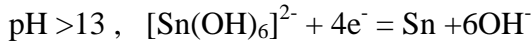
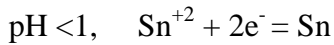
Bazı önemli kalay alaşımları: bronz, babil metal, döküm kalıbı alaşımı, fosfor bronz, yumuşak lehim, ve beyaz metal'dir.

Tuzlarının içinde en önemlisi kalay klorür olup redükleyicidir. Cam üzerine kalay tuzlarının püskürtülmesiyle elektrik iletkenliği olan kaplamalar elde edilebilir. Bu kaplamalar, panel aydınlatmalarında ve donmaya dayanıklı araba ön camlarının yapımında kullanılır.

Pencere camları genellikle, düzgün bir yüzey eldesi amacıyla ergimiş camın, ergimiş kalay üzerinde akması yoluyla üretilir ("Pilkington yöntemi").

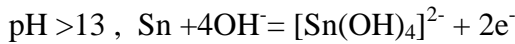
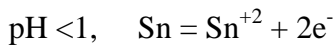
4.2. Elektrolitik Kalay Kaplama

Elektrolitik kaplamada metal iyonları aşağıdaki reaksiyonlar sonucu redüklenir.

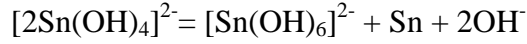


ideal şartlar altında sadece katodik reaksiyon meydana gelmelidir ve akım verimi % 100 olmalıdır. Pratikte diğer yan reaksiyonlar da göz önünde tutulmalıdır. Örneğin metal kaplamanın limit akım yoğunluğu aşıldığında yada çok yakın bir akım yoğunluğunda hidrojen deşarjı olur. Bazı organiklerin parçalanması diğer bir yan reaksiyon olabilir. Bu yüzden katodik akım veriminin % 100 olması çok nadirdir [3].

Anotta anodun türüne bağlı olarak aşağıdaki oksidasyon reaksiyonlardan bir tanesi meydana gelebilir. Eğer çözünebilen bir anot kullanılırsa anodik oksidasyon;

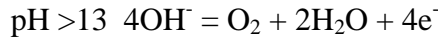
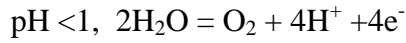


Stannite iyonları alkali çözeltilerde karalı değildir ve büyük olasılıkla aşağıdaki reaksiyon ile Sn ve $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ye disproporsiyonlaşma reaksiyonu verecektir.



Bu yüzden oluşan kalay gevşektir. İstenilmeyen kaplama elde edilebilir ve bu sebepten dolayı alkali çözeltilerde genellikle çözünmeyen anot tercih edilir.

Çözünmeyen anot kullanılması durumunda ise anodik reaksiyon:



Çözeltinin pH 1 dikkate alınmadığında, çözünmeyen anot kullanıldığında oksijen anotta oluşacaktır. Asidik çözeltilerde bu durum Sn^{+4} ün çok fazla oluşumuna sebep olacaktır. Bu yüzden çözülebilir anot kullanılması daha çok tercih edilir. Diğer taraftan alkali çözeltilerde Sn^{+2} istenmediğinden Sn in Sn^{+4} e oksidasyonu da faydalı olabilir.

Elektrolitik prosesin alkali yada asidik olmasına bağlı olarak kaplama banyo tankları farklılık gösterebilir.

Fluoborik asitli sistemlerde daha çok aside dayanıklı sistemler kullanılmalıdır. Kaplama tankları genelde polipropilen veya paslanmaz çelikten yapılır. Alkali kaplamalarda ise genellikle kaynak edilmiş düz çelikler kullanılır.

Kalay kaplamada çözünebilir veya çözünmeyen anotlar kullanılır. Çözünen anotlar genelde asidik çözeltilerde kullanılırken çözünmeyen anotlar ise alkali çözeltilerde kullanılır. Kullanılan anot türüne bağlı olarak anodik reaksiyonlar farklılık gösterir.

Çözünmeyen anotlarda oksijen oluşur. Asidik çözeltilerde serbest asit oluşmasına ve pH azalmasına neden olur. Sülfürik /sülfat banyosunun kullanılması durumunda anodik pasivasyon meydana gelir. Bu durum serbest sülfürik asit miktarının çok fazla

bulunmasından dolayı meydana gelir ve çözeltinin iletkenliğini önemli ölçüde düşürür. Genel iyon etkisinden dolayı stannaous sülfatın çözünürlüğü azalır. Sonuçta stannaous sülfat anodik pasivasyona neden olur. Alkali çözeltilerde kalay elektrolitik kaplamada pH ın artmasına ve katodik akım verimliliğinin azalmasına sebep olur.

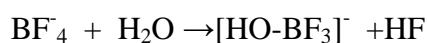
Elektrolitik kalay kaplamada kullanılan çözünmeyen anotların farklı türleri vardır. Genelde Pt kaplı titanyum kullanılır. Sülfürik asidin etkileşiminden dolayı sülfat bazlı kimyasal banyoda bu tür anot kullanılmaktan kaçınılmalıdır. Sülfürik asitli banyolarda tantalyum veya niobium tipi anotlar kullanılması tavsiye edilir.

Kalay anodun saflığı birçok ülkede standarttır. Anot içinde çoğunlukla Sb, As, Bi, Cu, Fe, Pb, Al, Cd, ve Zn gibi empüritelere yer almaktadır. Anot olarak kullanılan kalayın saflığı ise % 99.9'dan daha az olmamalıdır.

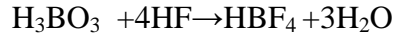
Elektrolitik kalay kaplamada asidik ve alkali olmak üzere iki farklı banyo türleri vardır. Kalay kaplamada çoğunlukla asidik esaslı kimyasal banyolara karşılaşılar. Bu banyoları fluoborik asitli, sülfürik asitli, PSA(phenolsülfirik asit) ve metan sülfatlı banyolar olarak 4 gruba ayırabiliriz. Alkali esaslı banyoları ise genelde sodyum stannat ve potasyum stannat banyolar olarak sınıflandırmak mümkün olmaktadır.

Fluoborat esaslı kalay banyoları bilinen en eski banyolardan bir tanesidir ve genellikle yüksek hız kaplamalarında kullanılır. $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ çok çözüldüğünden yüksek akım yoğunluğunda kullanılmasına izin verir. Bu banyolarda genellikle β naphthol, jelatin pepton gibi organik katkı malzemeleri ilave edilir. Böylece kaplamanın düzgün ince taneli olmasını sağlar.

Fluoborat iyonları aşağıda gösterildiği gibi birkaç kademeli hidroliz reaksiyonları verebilmektedir.



Borik asit ilavesiyle flor iyonlarının oluşumu azaltılabilir:



Özellikle Pb-Sn kaplamalarında PbF_2 çökmesinden dolayı önemlidir.

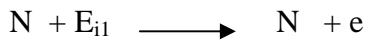
Fluoborat esaslı kalay kaplamaların avantajları ve dezavantajları vardır. Yüksek akım yoğunluğunda çalışabilmeye imkanı sağlaması; yüksek atış gücü (dağıtma gücü-throwing power), anot ve katotta yüksek akım verimini sağlar. Dezavantajı ise borik asit ve flor iyonlarından dolayı çevreye zarar vermesi, bu yüzden artık kimyasalları temizleme işleminin pahalıya mal olabilmesidir [3].

BÖLÜM 5. PLAZMA OKSİDASYON

Plazma, gaz durumundan daha yüksek enerji düzeyine yükseltilmiş malzemenin buharıdır. İçerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekül içermektedir.

Gazlar ayrı moleküller içerirler. Plazma bu gazların ayrıışmış veya kırılmış elektrik yüklü parçacıklarını içerir. Bu nedenle malzemenin dördüncü hali olarak isimlendirilir. Böylece malzemenin katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere dört hali vardır[20].

Yörüngesinde iki elektronu bulunan nötr bir gaz atomuna yeterince enerji verildiği zaman en azından elektronlardan biri yörüngeden uzaklaşacaktır. Bu enerji, atomun iyonlaşma enerjisidir. Böylece bir elektronu uzaklaştırılmış orijinal atom ve uzaklaşan elektron olmak üzere iki parçacık oluşur. n tane elektron kaybedilirse n-katlı iyonizasyon ortaya çıkar. Azot için,

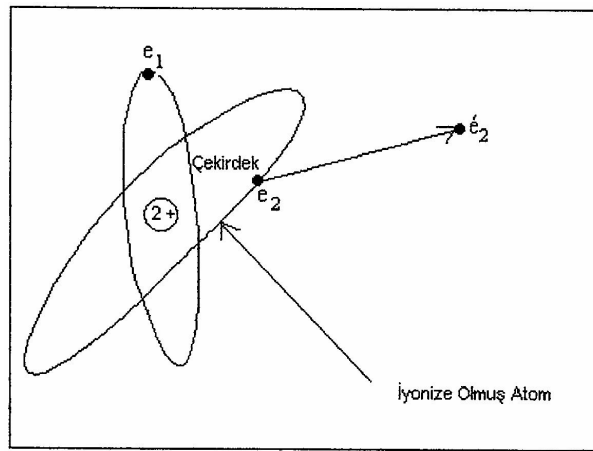


Burada N bir nötr atom, E_{i1} : İyonlaşma seviyesi enerjisi.

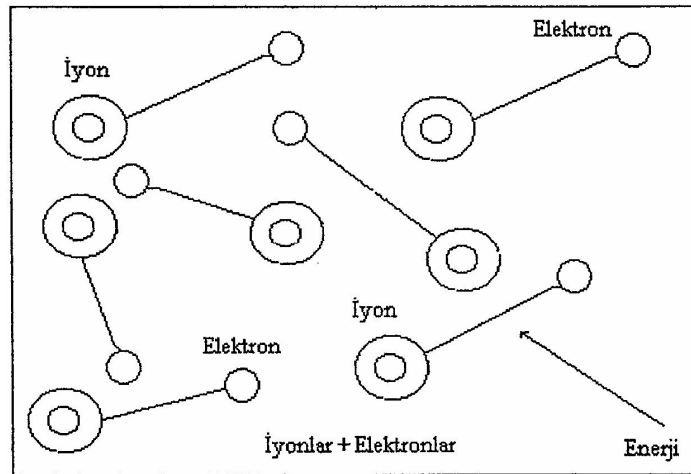
Şekil 5.1. de nötr bir atom şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 5.2.' de ise iyonlaşma ve plazma gazının oluşumu şematize edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, bu atomda iki pozitif elektrik yükü vardır ve çekirdek etrafında dönen iki elektronla nötr haldedir. Yeterli enerji uygulandığında moleküldeki bağ parçalanır ve ayrıışan atomlar birbirinden uzaklaşır.

Atomların iyonlaşması sonucu ortaya çıkan bu gaz daha önce de bahsedildiği gibi “plazma” olarak isimlendirilir. İyonların (+) yüklü ve elektronların (-) yüklü oldukları unutulmamalıdır. İyonlaştırma sonucu elde edilen plazma gazı elektrik yüklü partikülleri içermektedir ve elektriksel olarak nötrdür.

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi, oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi ise maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmalıdır.



Şekil 5.1. Nötr bir atomun şematik gösterimi



Şekil 5.2. İyonlaşma ve plazma gazının oluşumu

5.1. Plazma Özellikleri

1-Plazma dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı, negatif yüklerin sayısına eşittir.

2-Proseste dissosiasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir.

3-Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısıdır. Plazma içindeki hızların yüksek oluşu nedeniyle, elektrik ve ısı iletiminde elektronlar esas rolü oynarlar.

4-Plazma rotasyonisemtrik bir yapıya sahiptir. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katottan çıkıp anoda kadar devam eden plazma akışıdır.

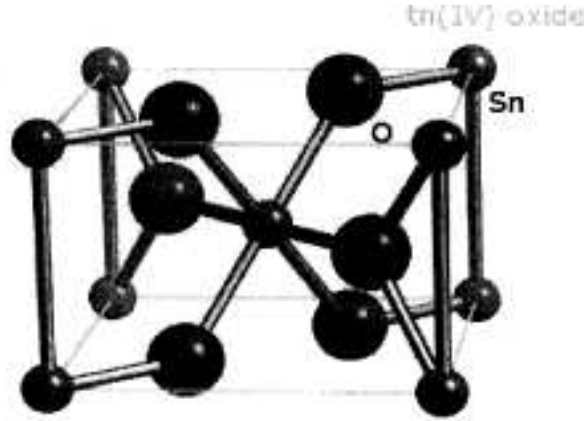
5-Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dış doğru bu değer hızla azalır. Plazma sıcaklığı akım şiddeti ve plazma kesitine bağlı olarak değişir.

6-Plazmayı manyetik ve termik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını sınırsız bir şekilde yükseltmek mümkündür. Plazma anizotropiktir, yani özellikleri farklı doğrultularda değişir. Plazma elektrik ve manyetik alandan etkilenir.

BÖLÜM 6. KALAYOKSİT İNCE FİMLER

Kalayın iki adet ana oksit yapısı vardır: bunlar SnO_2 (stannic oxide) ve SnO (stannous oxide) dur. Bu iki oksidin var olması kalayın +2 ve +4 oksidasyon değerlikli ikili valansını yansıtmaktadır. SnO , SnO_2 ye göre daha az karakterize edilmiştir. Örneğin, elektronik band genişliği tam olarak bilinmemekle beraber 2.5-3 eV arasında bir yerdedir. SnO , SnO_2 ye göre daha küçük bir band genişliği göstermektedir. Bu değer SnO_2 için genel olarak 3.6 eV dur.

Kalay oksit TiO_2 yapısına sahiptir. Kalay atomları Hacim Merkezli Tetragonal bir latis oluşturur. SnO_2 kristal yapısı aşağıda (Şekil 6.1.) gösterilmektedir.



Şekil 6.1. SnO_2 kristal yapısı

Koordinasyon sayısı merkez elemente yapılan bağların toplam sayısı olarak tanımlanmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi koordinasyon sayısı; Sn atomları için 6 ve Oksijen (O) atomları için ise 3 tür [21].

Optimum biriktirme koşullarında, kalay oksit tetragonal yapıda kristallenir. SnO_2 de, her kalay atomu saptırılmış oksijen oktahedranları tarafından sarılmıştır. O – O

mesafesi 4.6646 Å ve O – Sn mesafesi 3.7662 Å dır.. Latis parametresi a=b= 4.738 Å, ve c=3.187 Å dir[22].

Kalay oksit bir seramik malzemedir. Bütün seramik malzemeler aynı karakteristiktir: Metal ve metal olmayan yapılardan oluşmaktadırlar. Çoğu seramik fazlar metaller gibi kristal yapıya sahiptirler. Bununla birlikte, çok sayıda serbest elektrona sahip değildirler. Seramik bileşikler iyonik ve kovalent arasında değişen bağlara sahiptirler. Birçoğu ise her iki bağ türünün bir kombinasyonunu içerir. Genellikle metallere daha yüksek erime noktasına sahiptirler, daha serttirler ve kimyasal değişimlere daha dirençlidirler .

İnce film olarak biriktirildiğinde kalay oksit çok geçirgendir, optik geçirim değerleri % 95'e ulaşır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarını işleme yeteneği de eklendiğinde, SnO₂ birçok uygulama alanı bulmuştur. SnO₂ polikristalin formda yaklaşık 3.6 eV optik band boşluklu bir n-tipi yarıiletkenidir.

SnO₂'nin özellikleri hazırlama tekniklerinden yüksek derece etkilenmektedir. Örneğin; filmlerin mikro yapısı kullanılan altlıktan ve biriktirme sıcaklığından etkilenmektedir. Ayrıca film özellikleri tavlama gibi sıcaklık aralığı, zaman periyodu ve gaz atmosferinin anahtar rol oynadığı direkt biriktirme muamelelerine bağlıdır. Oldukça düşük altlık sıcaklıklarında (<550 K) büyümüş kalay oksit filmleri genellikle amorf yada polikristalin yapı gösterir, kullanılan altlık biriktirme sırasında ısıtılırsa ya da direkt biriktirme tavı kullanıldığında yüksek derecede kristalizasyon meydana gelir. Film özelliklerini etkileyen diğer faktörler ise yoğunlaşan atomların birikme oranı ile altlık malzemesinin yüzey özellikleridir [23].

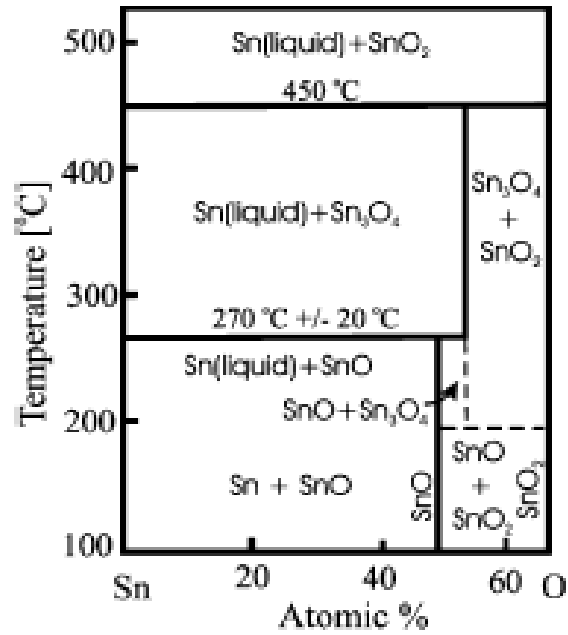
SnO₂ rutil yapısına benzer, SnO ise daha az bilinen litharge yapısına sahiptir. SnO₂ kalay oksidin daha bol yapısıdır ve gaz sensörleri ile oksidasyon katalizörlerinde teknolojik olarak önemlidir. Tablo 6.1.'de SnO yapısındaki elementlerin oranı verilmiştir. Tetragonal yapılanmış SnO₂ fazına ek olarak, biraz daha yoğun, yüksek basınçta orthorombik yapısı mevcuttur.

Tablo 6.1. SnO₂ yapısındaki elementlerin oranı

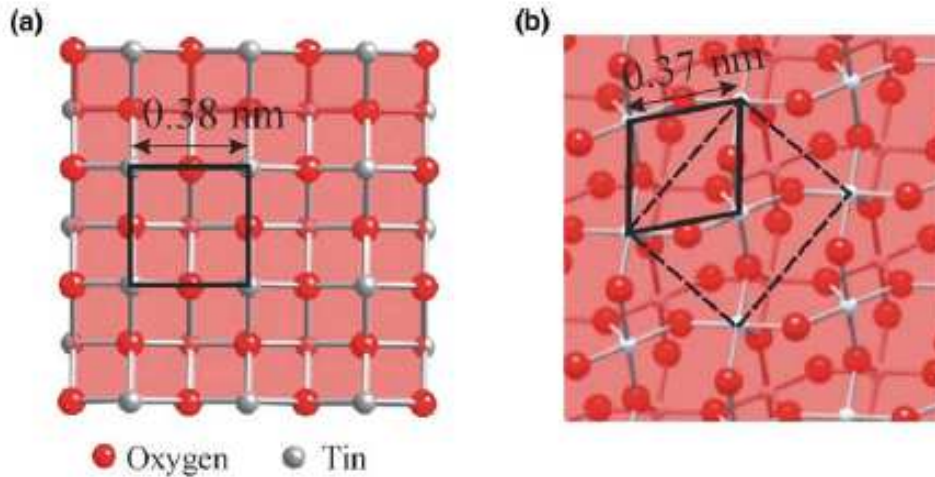
Element	%	Oksidasyon durumu
O	21.23	-2
Sn	78.77	4

Şekil 6.2.'de atmosferik basınçta Sn-O faz diyagramı görülmektedir. Diyagramda da görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda SnO ile SnO₂ arasında bir ara faz bulunmaktadır. Genellikle kompozisyonundan ötürü Sn₃O₄ olarak verilmektedir. Ancak Sn₂O₃ de düşünülmüştür. Bu ara fazda Sn, Sn(II) ve Sn (IV) bir karışımı olarak bulunmaktadır. Ayrıca, SnO₂ fazı önemli miktarda oksijen boşluğu barındırmaktadır.

SnO ve SnO₂ oluşumları için 298 K deki ısı, sırasıyla $\Delta H = -68$ cal/mol ve $\Delta H = -138$ cal/mol olarak saptanmıştır. $\text{SnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ reaksiyonu $\Delta H = -70$ cal/mol de gerçekleşmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_x\text{O}_y + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ disproporsiyonlaşma reaksiyonu olduğu tebliğ edilmiştir. Bu SnO nun Sn ve SnO₂ ye disproporsiyonlaşması daha önce bahsedilen ara faz üzerinden gerçekleşmektedir. Bu SnO₂ in kalay oksidin termodinamik olarak en kararlı formu olduğunun belirtisidir. SnO filmlerinin SnO₂ ye oksidasyonu, Raman spektrofotometresi, IR ve X-ışını difraksiyonları ile de araştırılmıştır. SnO₂ ye oksidasyonun, harici oksijen tarafından tamamlanmasından önce bir iç disproporsiyonlaşma ile başladığı bulunmuştur. Daha önemlisi, (001) yönlü SnO tabakalarının, (101) yönlü SnO₂ filmlerine dönüşmesidir. Bu olay kalay matrisinin, SnO (001) düzlemi ile SnO₂ (101) düzlemi arasındaki yapısal benzerlikler ile açıklanmıştır. Bu yapısal benzerlik nedeniyle, nihai SnO₂ yapısını elde etmek için sadece ilave bir oksijen tabakasına ihtiyaç duyulur. Karşılaştırma için şekil 6.3'de SnO(001) ve SnO₂ (101) in üstten görünüşü verilmiştir [24].



Şekil 6.2. Sn-O faz diyagramı

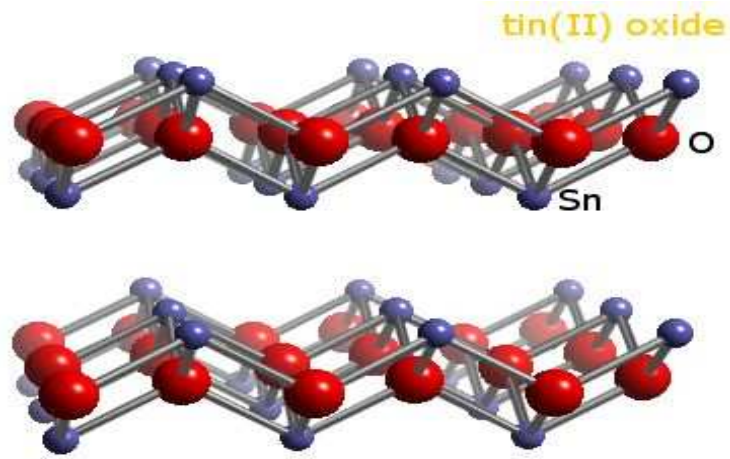


Şekil 6.1. (a) SnO(001) ve (b) SnO₂(101) yüzeylerinin karşılaştırılması. Küçük, parlak toplar ve büyük, koyu toplar sırasıyla kalay ve oksijeni temsil etmektedir

Genel formülü SnO olup (Tablo 6.2.), formül ağırlığı 134.709 g dır. Siyah ya da mavi-siyah renktedir. Kristalin katı olarak bulunur. 1080 °C de erir. Yoğunluğu 6.45 g/cm³ tür[25].

Tablo 6.2. SnO yapısındaki elementlerin oranı

Element	%	Oksidasyon durumu
O	11.88	-2
Sn	88.12	2



Şekil 6.2. SnO kristal yapısı

6.1. SnO₂ Uygulamaları

Son yıllarda birçok alanda kalay oksit filmlerinin özellikleri uygulama alanı bulmuştur. Örneğin; katkılı ve katkısız SnO₂ filmlerinin yarı iletken özellikleri saydam iletken filmlerin fabrikasyonunda kullanılmaktadır; yüksek kızıl ötesi yansıtıcılıkları enerji verimli mimari cam kaplamalarda kullanılmaktadır, kalay oksit yüksek sertlik ve yüksek kimyasal ile fiziksel kararlılığı nedeniyle koruyucu kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca yanıcı olmayan gazlar için katı bir gaz sensörü olarak da geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Kalay oksit filmleri birçok teknikle üretilir. Bunlar; buharlaştırma, reaktif püskürtme, sol-jel tekniği, kimyasal buhar biriktirme, spreylendirme. Bu filmlerin optik ve elektriksel özellikleri biriktirme yöntemine şiddetle bağlıdır ve eğer istenirse yüksek dirençli kalay oksit olacak şekilde tekrar şekillendirilebilir. Bu yüksek dirençli kalay oksitler güneş enerjisi hücre yapılarında geçiş tabakası olarak uygulama alanı bulmaktadır .

Bazı kalay oksit kullanım alanları aşağıda listelenmiştir:

1-Hava taşıtlarının pencerelerinin içindeki elementleri ısıtmak için. Pencerenin üzerine ince bir kalay oksit tabakası uygulanır. Bu kalay oksit tabakasına potansiyel uygulandığında ısınır ve pencere üzerindeki buz yada sis tabakası buharlaşır.

2-Elektro ışık lambaları ve göstergelerindeki geçirgen elektrotlarda.

3-Gaz sensörlerinde. Eğer bir kalay oksit tabakası hava ile temas ederse, oksijeni içine O^{-2} yada O^{-} olarak adsorbe eder. H_2 , CO , CH_4 ya da C_2H_5OH gibi gazlar indirgenirken, adsorbe edilen oksijen bu gazların indirgenmesi sırasında tüketilir ve kazanılan elektronlar iletim bandındaki yerini tekrar alır. Bunun sonucunda malzemenin direnci azalır, ki bu kolaylıkla kaydedilebilir.

4-Güneş enerji hücrelerinde: Florin eklenmiş kalay oksit tabakaları geçirgen ve iletken özelliklerinden dolayı, amorf silikon gibi güneş hücrelerinde üst elektrot olarak kullanılır.

5-Cam kaplarda koruma ve aşınma direnci için kaplama yapısı: Bugünlerde üretilen cam şişelerin çoğu 10-100 nm lik ince kalay oksit tabakaları ile kaplanmaktadır. Kaplanmış şişeler kaplanmaya göre aynı yada daha yüksek dayanıklılığa sahipken, % 20 daha hafiftirler ve daha çok geri dönüşüm yapılabilirler.

6-Cam pencereler için kızıl ötesi yansıtıcı: Bir cam pencerenin izolasyon özellikleri florin eklenmiş bir kalay oksit tabakası uygulanarak geliştirilebilir. Kaplama bir

odadaki eşyalar tarafından salınan kızıl ötesi radyasyonu yansıtır (10 μ m civarında), ve camın yansıtıcılık özelliğini nerdeyse iki katına çıkarır [26].

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Amaç ve Gerekçe

Deneysel çalışmaların amacı Li pillerinde kullanılan grafit anodun yerine kullanılabilen kalın kalay oksit kaplanmış kalay anot elde etmektir. Kalay oksit kaplı yarı iletken anodun daha fazla şarj kapasitesi, daha uzun süre şarj olabilmesi nedenleri ile, bu tür kaplamaların elde edilmesi ve Türkiye’de de endüstriyel uygulamaya alt yapı oluşturma imkanlarının araştırılmasıdır. Tübitak projesi kapsamında hazırlanan bu tez, daha sonraki ileri çalışmalara da alt yapı oluşturmayı hedeflemiştir. Bunun için ilk aşamada çelik altlıklar üzerine elektrolitik kaplama yöntemi ile kalay kaplanmıştır. Daha sonra Sakarya Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği laboratuvarında tasarlanan plazma oksidasyon cihazında elde edilen kaplamalar oksitlenmiştir. Plazma oksidasyonun yanı sıra tüp fırın içerisinde elektrolitik kalay kaplamalar termal olarak oksitlenmiştir. Bu çalışma literatüre de bir ilk olarak öncelik edecektir. Çünkü elektrolitik kalay kaplama sonrası bu tür kaplamaların elde edilmesi bir ilk olacaktır. Bu çalışmalar sonrası elde edilen kaplamalara mikro yapı incelemesi için SEM ve EDS, fazların ve oluşan bileşiklerin incelenmesi için ise XRD analizi yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü için AFM analizi yapılmış ve ilerleyen bölümlerde sonuçlar irdelenmiştir.

7.2. Elektrolitik Kalay Kaplama

Çalışmaların ilk aşamasında altlıklar elektrolitik olarak kalay ile kaplanmıştır. Elektrolitik kaplama üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

- Numune Hazırlanması
- Banyonun Hazırlanması
- Kaplama

7.2.1. Numunenin hazırlanması

Elektrolitik kaplama öncesi çelik altlıklara yüzey hazırlama işlemi yapılmıştır. Çeliklerin yüzeyleri sırasıyla 600, 800, 1000 mesh zımpara kağıtlarıyla zımparalama işlemi ile mekanik temizleme yapıldıktan sonra, alümina ile parlatmaya tabi tutularak düzgün, pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir..

Parlatma işleminden sonra çelikler sıcak su ile yıkandıktan sonra alkali bir çözeltide bekletilmiştir. Belli bir süre sonra çözülden çıkarılarak bol saf su ile yıkanmıştır. Temizleme işleminden sonra %60 su % 40 HCl çeren çözeltiye daldırılıp yüzey aktif hale getirildikten sonra saf su ile tekrar durulanıp, bekletmeden hemen banyoya asılmıştır.

7.2.2. Banyonun hazırlanışı

Elektrolitik kalay kaplamalar, kalay fluoborat banyolarında gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar 3.5 litrelik polipropilen (PP) malzemedan banyo kabında gerçekleştirilmiştir. İlk elektrolitik kaplama yapılmadan önce tank fluoborik asit ve saf su ile doldurulup bir saat bekletilmiştir.

İlk önce kaplama kabına saf suyun üzerine fluoborik asit ve kalay fluoborat ilave ettikten sonra banyo plastik bir çubukla karıştırılmış, sırasıyla Brightener1, Brightener 2 ve Starter adlı organik esaslı maddeler ilave edilmiştir. Litresinde, 200 ml fluoborik asit, 30 ml stannous fluoborat, 50 ml brightener I, 8 ml brightener II, 8 ml starter ve 704 ml saf su olacak şekilde banyo çözeltisi hazırlanmıştır

7.2.3. Elektrolitik kaplama çalışmaları

Kaplamada kullanılacak çubuk anotlar ergitilerek döküm yöntemi ile plaka haline getirilmiş yüzeyi kabaca temizlendikten sonra baralara asılmıştır. Her kaplama öncesi bakır baralar zımpara ile temizlenmiştir. Kalay anotlar (+) uca, kaplama yapacağımız çelik altlık (katot) ise (-) uca bağlanmıştır. Kullanılan güç kaynağı MERSAN marka 20V -300 A'lik redresör olup, piyasaya yaptırılmıştır.

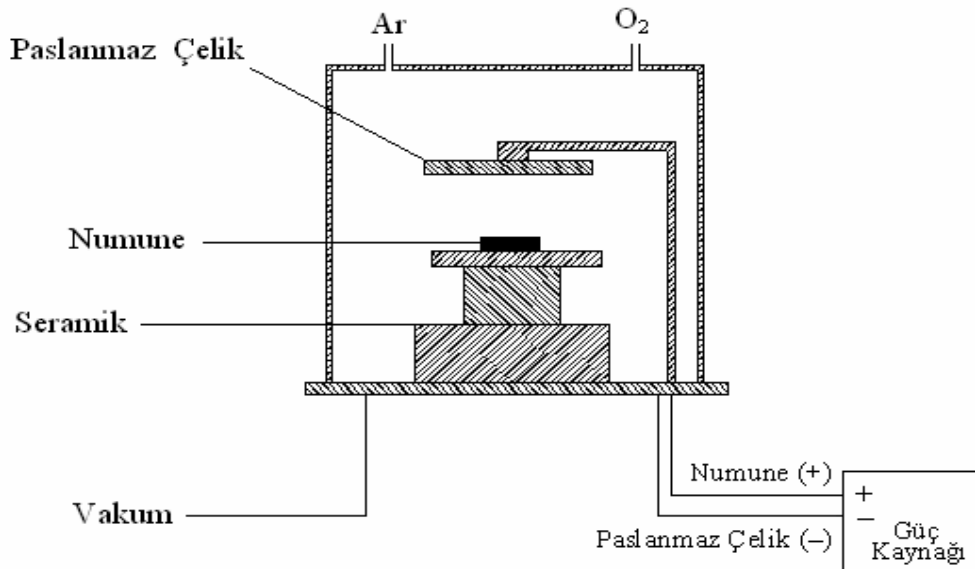
Elektrolitik kalay kaplama şartları Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1. Elektrolitik kalay kaplama parametreleri.

NUMUNE	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Süre (dk)
1	1.5	30
2	3	15
3	6	15

7.3. Elektrolitik Kalay Kaplamaların Plazma Oksidasyon Çalışmaları

Elde ettiğimiz bu kaplamalar plazma ortamında oksitlenmiştir. Plazma oksidasyon işlemleri, laboratuvar şartlarında tasarlanmış plazma cihazında yapılmıştır (Şekil 7.1). Plazma oksidasyonunda katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Anot bölgesine ise, elektrolitik olarak kalay kaplanmış altlık konulmuştur. Katot ve anot malzemeleri aşağıda şekli verilmiş hücrenin içine görüldüğü gibi yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik güç kaynağını (-) ucuna, altlık ise (+) ucuna bağlanmıştır.



Şekil 7.1. Plazma oksidasyon sistemi.

Çok iyi vakum ile iyi bir plazma sağlandığından, iyi bir kaplama da gerçekleşmektedir. Ayrıca pek çok parametrenin etkisi gibi anot, katot ve gerekse

kaplama sisteminin temizliği de çok önemlidir. Her oksidasyon öncesi anot ve hücrenin temizliği aseton ile temizlenmiş, katot yüzeyi kumlanmıştır. Bu işlemlerin yapılmasıyla iyi bir vakum elde edilmiş olup, oksidasyon sırasında yaşanan ark gibi olumsuzlukların giderilmesiyle kararlı bir plazma elde edilmiştir. Daha sonra hücredeki atmosferik basınç, vakum pompası yardımı ile yaklaşık 25 Pa'a düşürülmüştür. Daha sonra sisteme temizlik amacıyla argon gazı verilmiştir. Belli bir süre sonra basınç 50 Pa'a çıkartılmıştır. Bu esnada güç kaynağından voltaj çok yavaş artırılarak plazma oluşturulmuştur. Oluşan plazmanın rengi mavidir. Plazma kararlı oluncaya kadar aynı voltajda bekletilmiştir. Plazma kararlı olduktan sonra hücreye yavaşça oksijen verilmiştir. Zamanla plazmanın renginin açılmaya ve beyaz renk almaya başladığı gözlenmiştir. İstenilen basınca ulaştıktan sonra oksijen gazı veriş kesilmiştir. Bu işlemler sırasında elektrolitik olarak kaplanmış kalay kaplamaların plazma oksidasyonunun değişen şartlardaki durumunun incelenmesi amacıyla, çalışmalar aşağıda tabloda verilen parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.2. Plazma oksidasyon çalışma şartları

Numune	Voltaj	Akım	Mesafe	Basınç
1	450 V	0.06	3.5	100 Pa
2	500 V	0.05	4.5	100 Pa
3	600 V	0.04	5.5	100 Pa

7.4. Elektrolitik Kalay Kaplamaların Termal Oksidasyon Çalışmaları

Elektrolitik kalay kaplamaların termal oksidasyon şartları aşağıdaki Tablo 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.3. Termal oksidasyon çalışma şartları

Numune	Sıcaklık	Bekleme Süresi	Sıcaklık	Bekleme Süresi	Sıcaklık	Bekleme Süresi
F1	210	1.5 saat	400	1 saat		
F2	210	2 saat	400	—	500	1 saat
F3	210	2 saat	400	—	500	2 saat

Bu çalışmalar ile hava ortamında kalın oksit kaplamalar gerçekleştirilmiş ve yapısal farklılıklar karşılaştırılmıştır.

7.5. Karakterizasyon Çalışmaları

7.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS çalışmaları

Üretilen numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelelerde yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri hakkında bilgi edinilirken, EDS ile oksidasyon sırasında oluşan bileşiklerin stokiometrisi hakkında bilgi edinilmiştir.

7.5.2. X-ışınları difraktometresi çalışmaları

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile oksidasyon öncesi ve sonrası faz analizi yapılmıştır. Bu suretle oksidasyon sonrası kalay kaplama tabakasında oluşan oksit yapıları ortaya konmuştur.

7.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışmaları

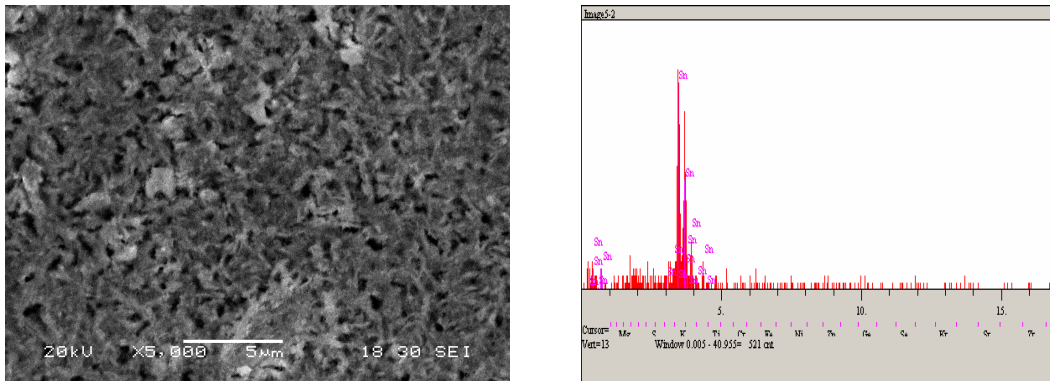
Bu çalışmada Quesant marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Numuneler 1 Hz'lik hızla taranmıştır. AFM cihazının kullanımı ile, kaplama sonrası yapılan oksidasyon işleminde büyüyen fazların büyüme karakteristikleri, yaklaşık tane boyutları ve tercihli büyüyen kristallerin topografyası tespit edilebilmektedir.

BÖLÜM 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Elektrolitik Kalay Kaplama Çalışmaları

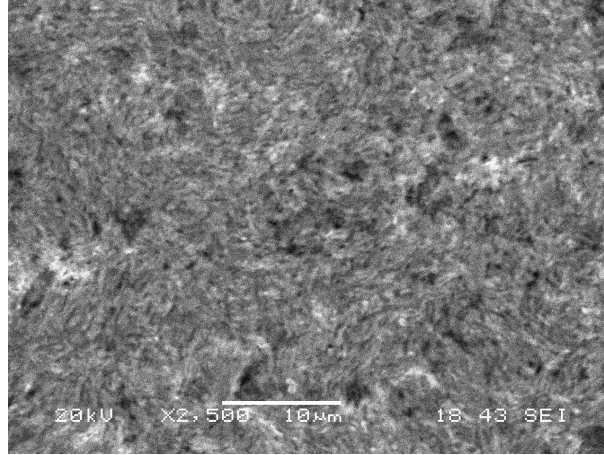
Farklı akım yoğunluklarında ve sürelerde gerçekleştirilen elektrolitik kalay kaplama çalışmaları ile oluşan mikro yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri aşağıda Şekil 8.1-8.3 de verilmiştir. Bu çalışmalarda banyo konsantrasyonu sabit tutularak farklı akım yoğunluğu ve sürelerde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı ince, fibresi kalay oksit filmleri üretmek olduğundan, kalayın kolayca oksitlenebilmesi için, elektrolitik kalay kaplamaların mümkün oldukça ince taneli ve/veya kolonsal olması amaçlanmıştır. Bu yüzden yüksek akım yoğunluklarında da çalışma imkanı veren asidik kalay fluoborat banyoları kullanılmıştır.

1,5 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM mikro yapısı görülmektedir. Kaplama yapısı daha çok levhasala benzemektedir. Kaplamanın son derece homojen olarak kaplandığı gözükmemektedir. Yapılan EDS analiz sonucunda da yapının yeterli kalınlıkta olduğu tamamen Sn pikleri vermesinden anlaşılmaktadır. Kaplamada herhangi bir emprüte sorunu da olmadığı görülmektedir.



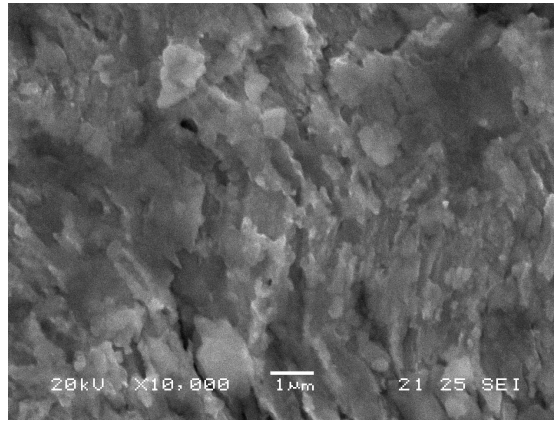
Şekil 8.1. 1.5 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

3 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmada, fotoğrafın büyütmesi de göz önüne alındığında, oluşan kaplamanın yapısının ilkine göre daha küçük ve yoğun bir yapı arz ettiği açıkça ortaya çıkmaktadır.



Şekil 8.2. 3 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü

Akım yoğunluğunun biraz daha artırılmasıyla 6 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmada ise, fotoğrafın büyütmesi de göz önüne alındığında, tanelerin 1 mikron civarında olduğu görülmektedir (Şekil 8.3). Aslında artan akım yoğunluğu daha küçük kristallerin oluşmasını temin etmesine rağmen, burada akım yoğunluğu farkının çok büyük olmaması, taneler arasında ciddi kristal boyut farkını ortaya koyamamıştır. Aynı büyütme için çok net görüntüler elde edilememesi, bu nedenle farklı büyütmelerin kullanılmak zorunda kalınması da, mukayeseyi zorlaştırmış olmasına rağmen, bir önceki çalışma sonucuna yaklaşık yakın veriler elde edilmiştir.

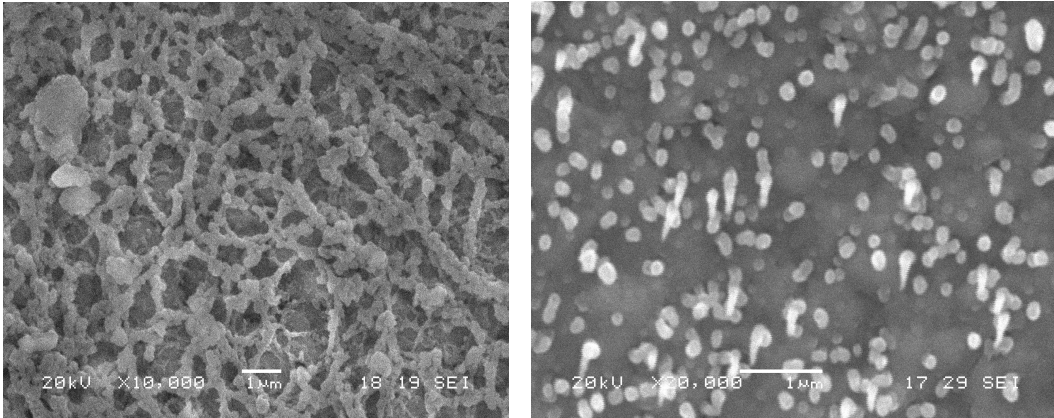


Şekil 8.3. 6 Amp/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü

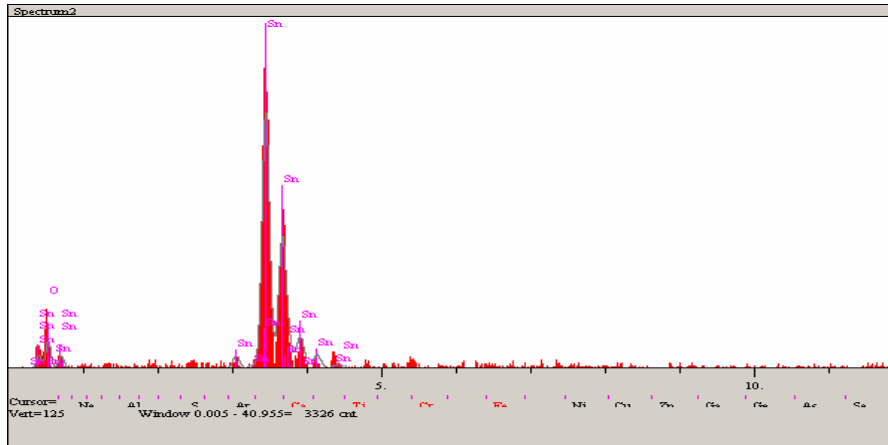
8.2. Plazma Oksidasyon Çalışmaları

İlk önce 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon çalışması 100 Pa'da 450 V ve 0,07A'de gerçekleştirilmiş, elde edilen oksidasyon tabakasının SEM görüntüsü Şekil 8.4'de verilmiştir. Oksidasyon işlemi yaklaşık 5 saat sürmüştür. Kalay tanelerinin yeterli oranda oksitlenmediği, ancak düşük oranda da olsa kalay okside dönüşmeye başladığı, EDS analiziyle (Şekil 8.5) de birlikte irdelenmesi suretiyle net olarak ortaya konmuştur. SEM görüntüleri oksitlenmeye başlayan tanelerin çubuksal bir büyüme eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur. 6 A/dm² lik akım yoğunluğunda flake tipi tanelerin daha az yüzeye sahip olması, 450 V luk düşük voltaj şartında daha az ısınan kalay altlığın oksitlenme eğiliminin yetersiz kalması nedenlerinden dolayı, oksidasyon işlemi tam olarak gerçekleşmemiş ve taneler belli bir düzlemde yeterince büyümemiştir. Sn'ın kalay okside 350 °C' de dönüşmeye başladığı Sn-O denge diyagramından görebilir. Dolayısıyla oksidasyon için yeterli altlık sıcaklığına ulaşmak gerekmektedir.

Elde edilen elektrolitik kaplamaların kalın olmasından dolayı da oksidasyon işlemi sadece yüzeyde ince film tabakası şeklinde gerçekleşmiştir. Bunu da X-ray sonuçları doğrulamaktadır (Şekil 8.6).

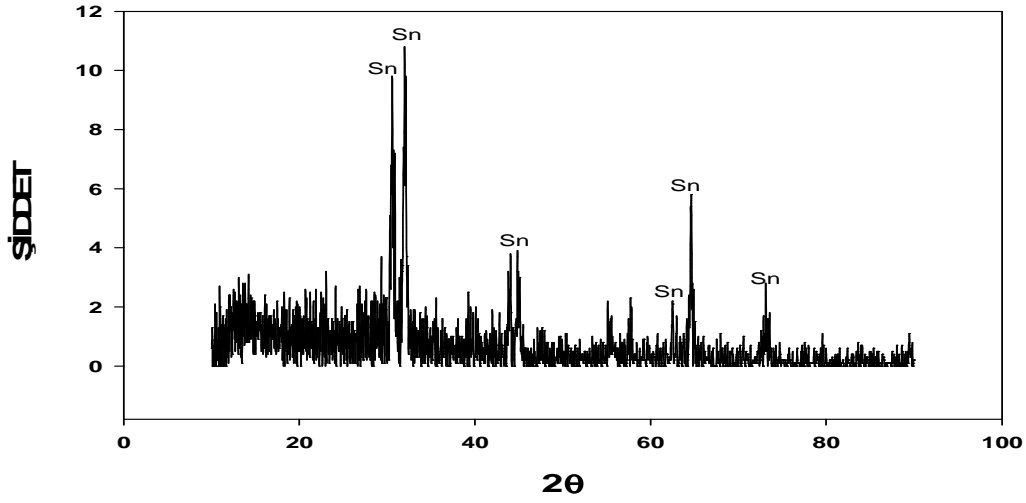


Şekil 8.4. 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir



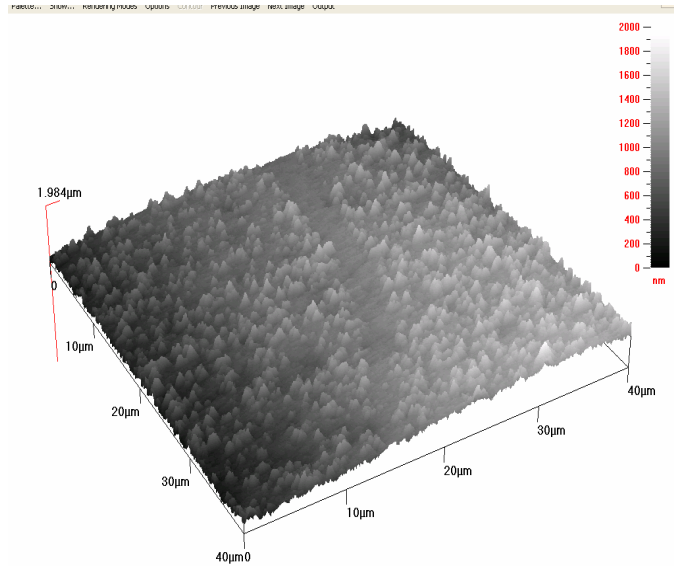
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
O	Ka	20.83	4.559	67.212	21.647	wt. %	
Sn	La	286.02	16.892	32.788	78.353	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

Şekil 8.5. 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi



Şekil 8.6. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD analizi

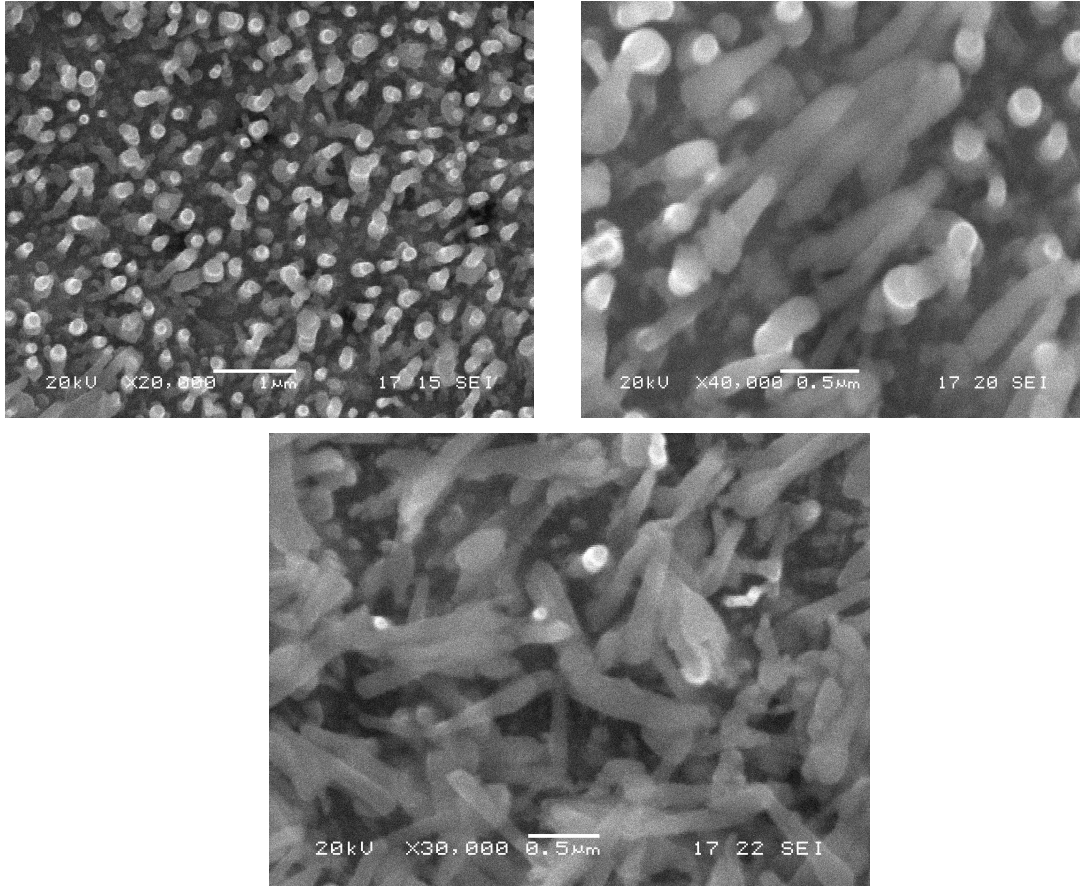
AFM analizine bakıldığında, oksidasyonun sadece yüzeyde olduğu, buradan da anlayabiliriz tanelerin yüzeyden itibaren kalay oksite, fiberimsi bir şekilde büyümeye başladığı görülmektedir (Şekil 8.7).



Şekil 8.7. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası AFM analizi

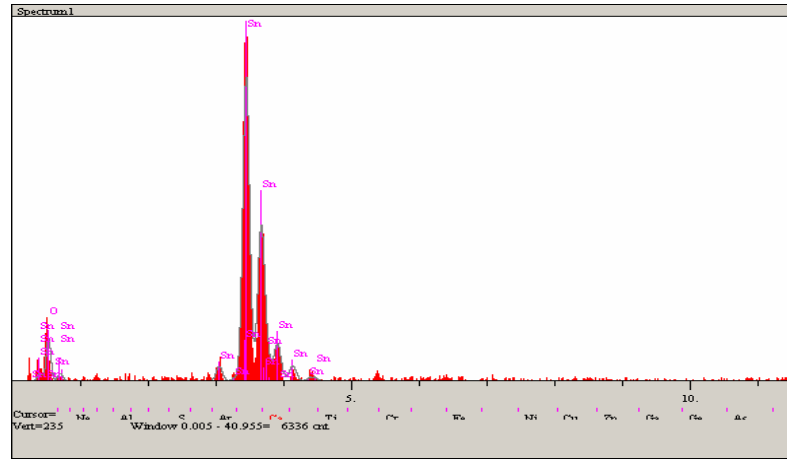
$3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası SEM görüntüsü aşağıda (Şekil 8.8) verilmiştir. SEM

görüntülerinden de anlaşıldığı gibi oksitlerin oluştuğunu görmekteyiz. Oluşan oksitler, heterojen çekirdeklenerek belli bir düzlemde büyümeye başlamıştır. Buradan da voltajın yükselmesiyle malzemenin ısındığı çekirdeklenme noktalarının da artmaya başladığı anlaşılmaktadır.



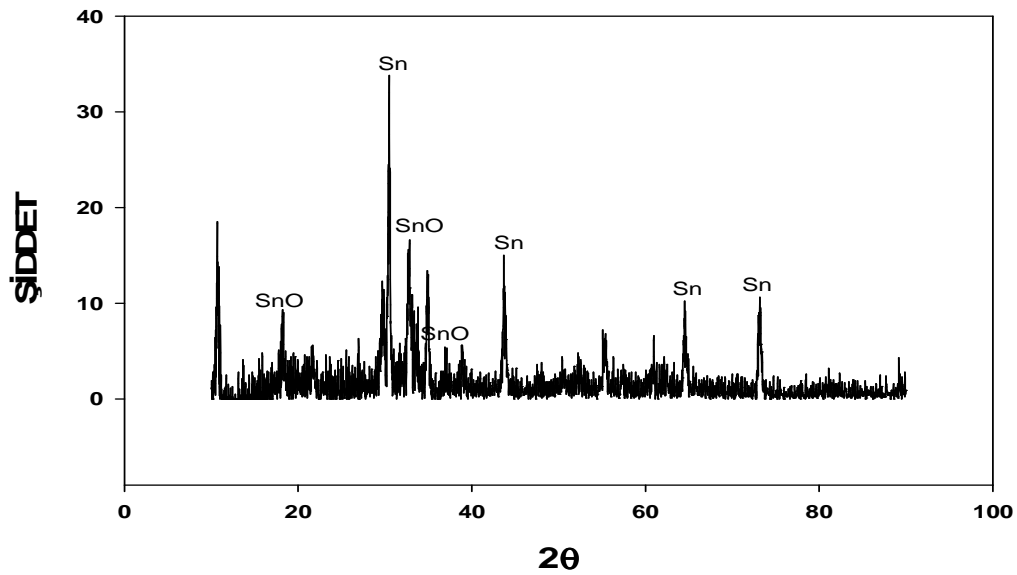
Şekil 8.8. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri

EDS analizinde (şekil 8.9) ise Sn ve oksijenin olduğu, buradan da kalay oksitinin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ancak XRD analizine (Şekil 8.10) bakıldığında, çekirdeklenme ile SnO₂'in olduğu ve kalayın SnO₂'ye dönüşmediği görülebilir. Uygulanan voltaj, altlığımızın yeterli ısınmasını ve SnO₂ oluşturacak sıcaklığa çıkmasını sağlayamamıştır. XRD analizinde sadece SnO oluştuğu görülmektedir.



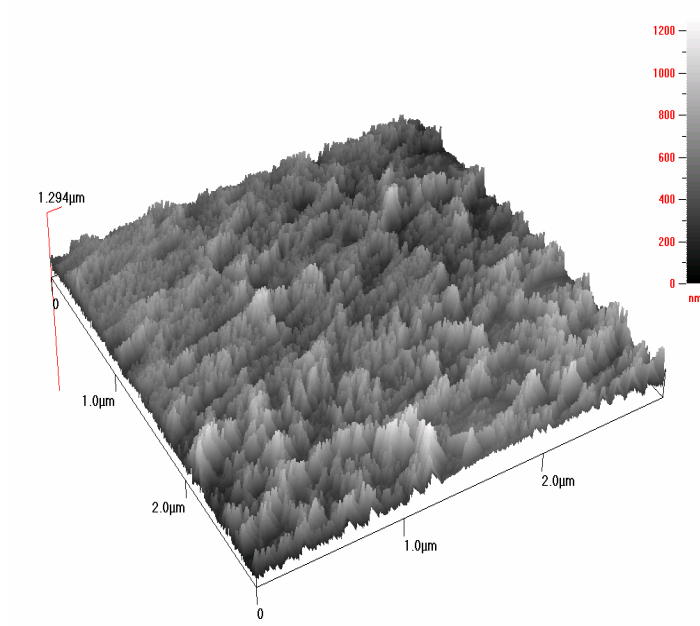
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
O	Ka	23.87	3.089	72.252	25.978	wt.%
Sn	La	247.34	9.943	27.748	74.022	wt.%
				100.000	100.000	wt.%

Şekil 8.9. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi



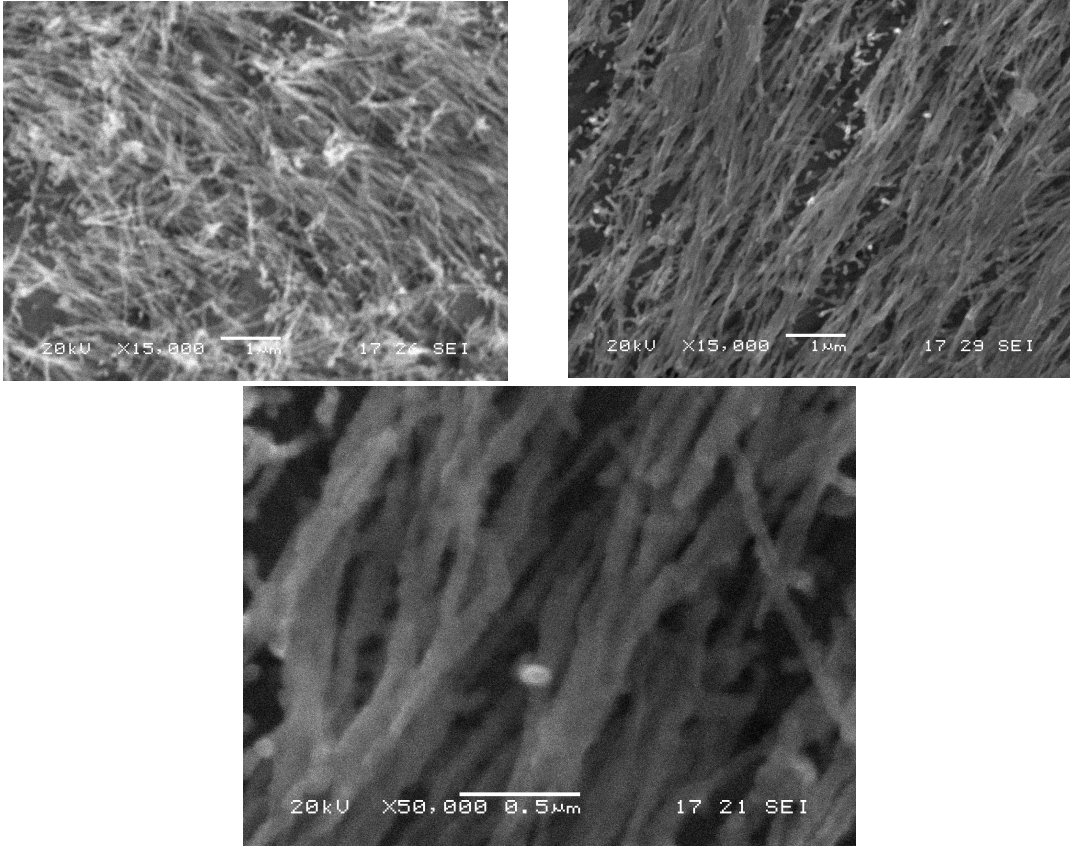
Şekil 8.10. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD grafiği.

Voltajın artması altlık sıcaklığının artmasına, altlık sıcaklığının artması da kalayın kalay oksit haline oksidasyon hızını artışına neden olmaktadır. Belirli bir sıcaklığa ulaşıldığında, ortama verilen oksijen kalayı oksitleyerek, çekirdeklenme noktalarından fiberimsi bir şekilde kalay oksitler halinde büyümeye başlar. AFM analizi (Şekil 8.11) bunu açıkça göstermektedir. Tanelerin fiberimsi büyümesiyle de pürüzlülük artmıştır



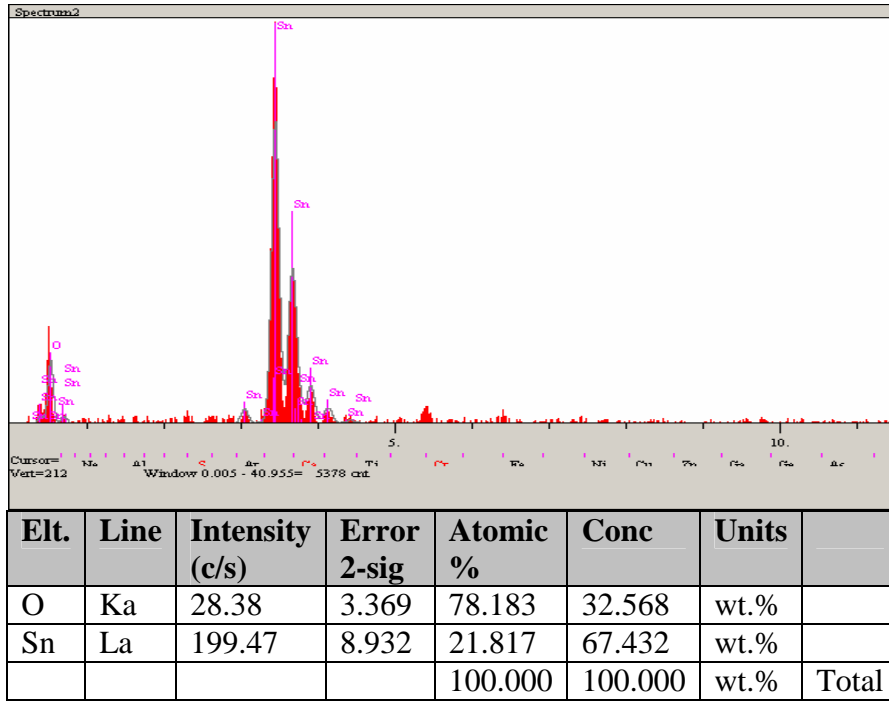
Şekil 8.11. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası AFM analizi

3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası SEM görüntüsü aşağıda (Şekil 8.12) verilmiştir. SEM görüntülerinden fiber yapıda oksitlerin oluştuğu görülmektedir.

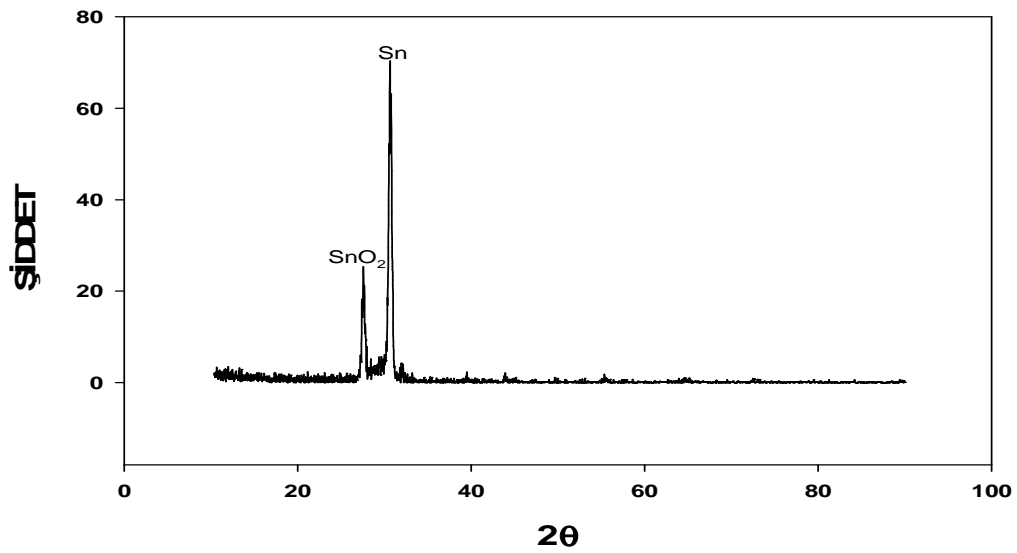


Şekil 8.12. 1,5A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri

Altlık sıcaklığın artması ile Sn tanelerinin ciddi oranda SnO₂'ye dönüştüğü, hem EDS (Şekil 8.13) hem de X-ray (Şekil 8.14) analizlerinden anlaşılmıştır. X-ray de SnO₂'in yanında kalayın da varlığı, kalayca zengin kalay oksit kaplama yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Aslında istenen kaplama yapısının özellikle Li pilleri için bu yapının benzeri olduğu literatürde belirtilmektedir[27]. Bu açıdan elde edilen bu kaplama yapısı son derece önemlidir. İlk defa elektrolitik kaplanmış numuneden plazma oksidasyonu ile elde edilmesi, önemini daha da artırmaktadır.

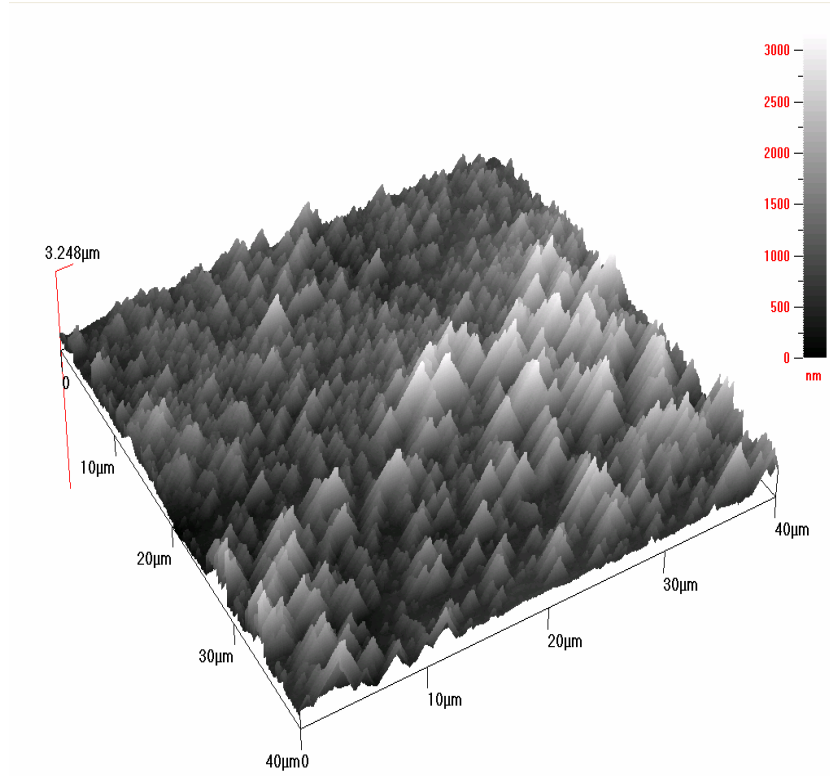


Şekil 8.13. $1,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası EDS analizi



Şekil 8.14. $1,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası XRD analizi

Aşağıdaki Şekil 8.15'deki AFM görüntüsü, yapının SnO_2 'ye dönüşmesiyle nano fiberlerin oluştuğunu, pürüzlülüğün tanelerin fiberimsi büyümesiyle arttığını göstermektedir. Bu olayda voltajın yüksek olmasının da katkısı tekrar vurgulanabilir.

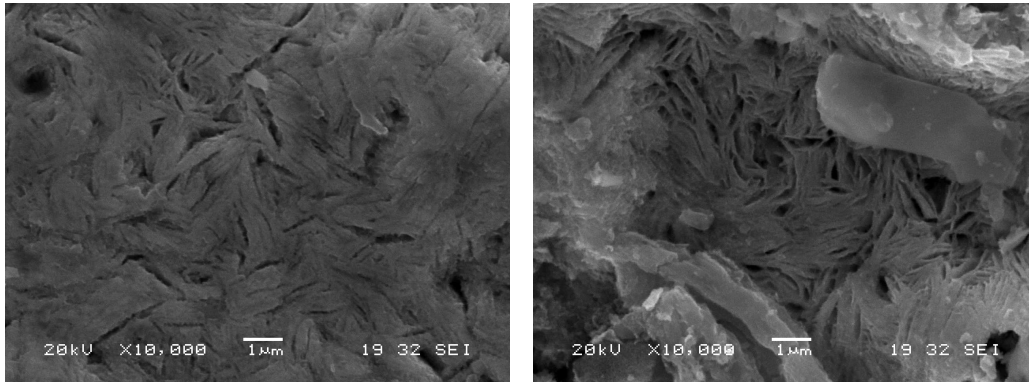


Şekil 8.15. 1,5 A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamasının plazma oksidasyon sonrası AFM analizi.

8.3. Termal Oksidasyon

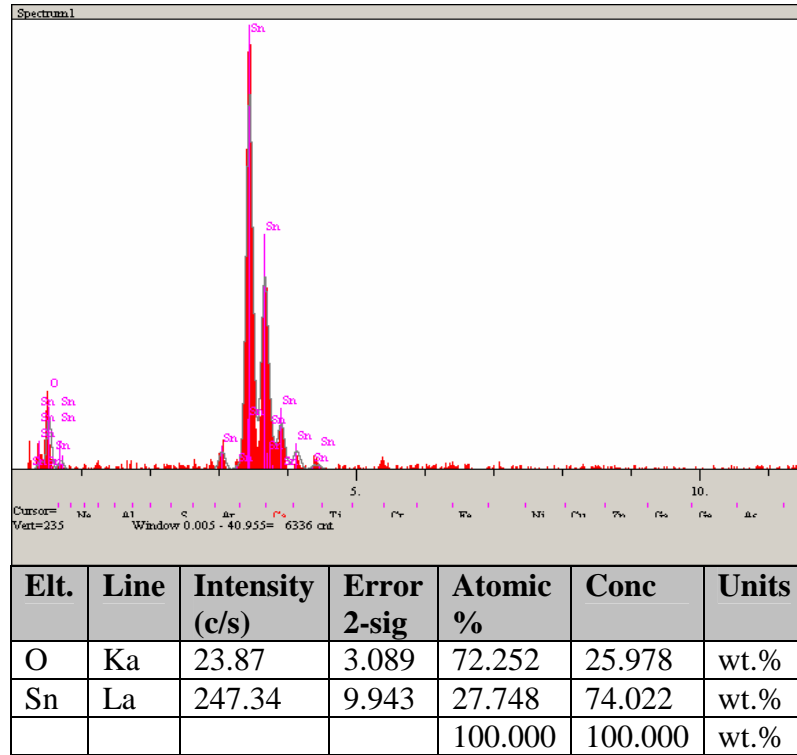
Elektrolitik kalay kaplamalar bir tüp fırın içinde termal olarak oksitlenmiştir. Sn-O ikili denge faz diyagramından belirlenen sıcaklıklarda numunenin bekletilmesi suretiyle oksidasyon yapılmıştır. Numuneyi direk bekletme sıcaklığına çıkartığımızda kalayın ergime sıcaklığı düşük olduğu için, malzeme oksitlenmeye zaman bulamadan ergimektedir. Fakat ergime sıcaklığın hemen altındaki bir sıcaklıkta bekletildiğinde, üst tabakada bir oksitlenme meydana gelecek ve bu oksit tabakası daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, malzemenin ergimesini engelleyerek iç kısımların oksitlenmesini sağlayacaktır[28,29]. SEM mikro yapısında (Şekil 8.16) görüldüğü gibi, kalayın yapısı ince lavhasal bir yapıya dönüşmüştür. H. Giefers

arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, atmosferik ortam basıncında oluşan SnO'in disproporsiyonlaşma reaksiyonu sonucunda, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının (kimyasal kontrollü) etkin olduğu, yüksek basınçlarda ise difüzyon kontrollü olduğu ifade edilmiştir.[30] Dolayısıyla aynı atmosfer koşullarında yaptığımız çalışmamızda da aynı reaksiyon mekanizması sonucu SnO₂'in oluştuğu (Şekil 8.18.) ve hadisenin kimyasal kontrollü olduğu ileri sürülebilir.

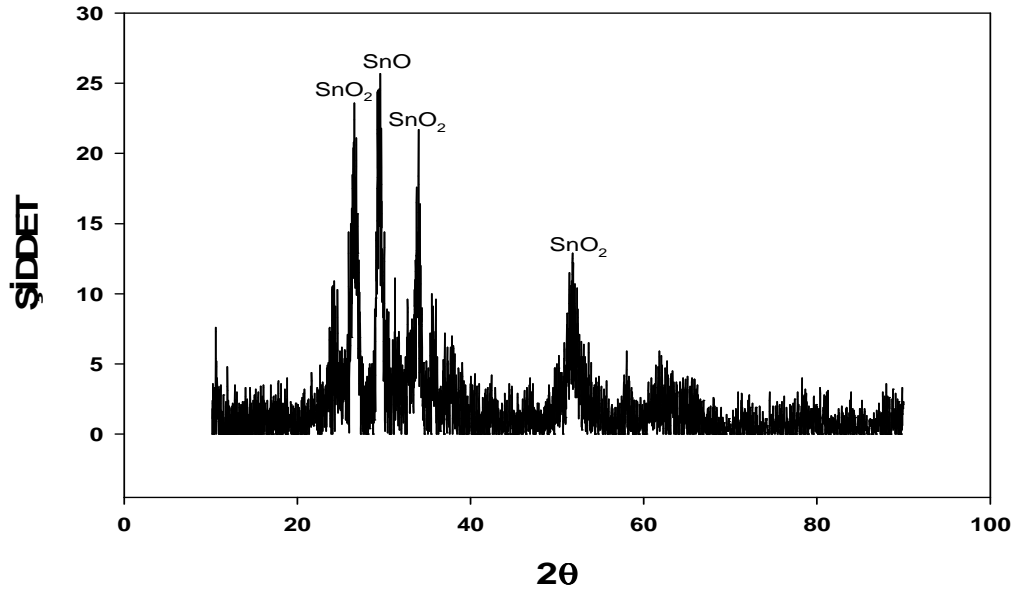


Şekil 8.16. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri

Aşağıda Şekil 8.17'de verilen EDS analizinde yapıda Sn ve O₂ bulunmaktadır. Yapıda demirin bulunmaması kaplamanın ergimeden oksitlendiğini göstermektedir. Kontrollü olarak yapılan ısıtma sayesinde kalay taneleri heterojen çekirdeklenme bölgelerinde çekirdeklenerek, oksitlerin büyümesi sağlanmıştır.

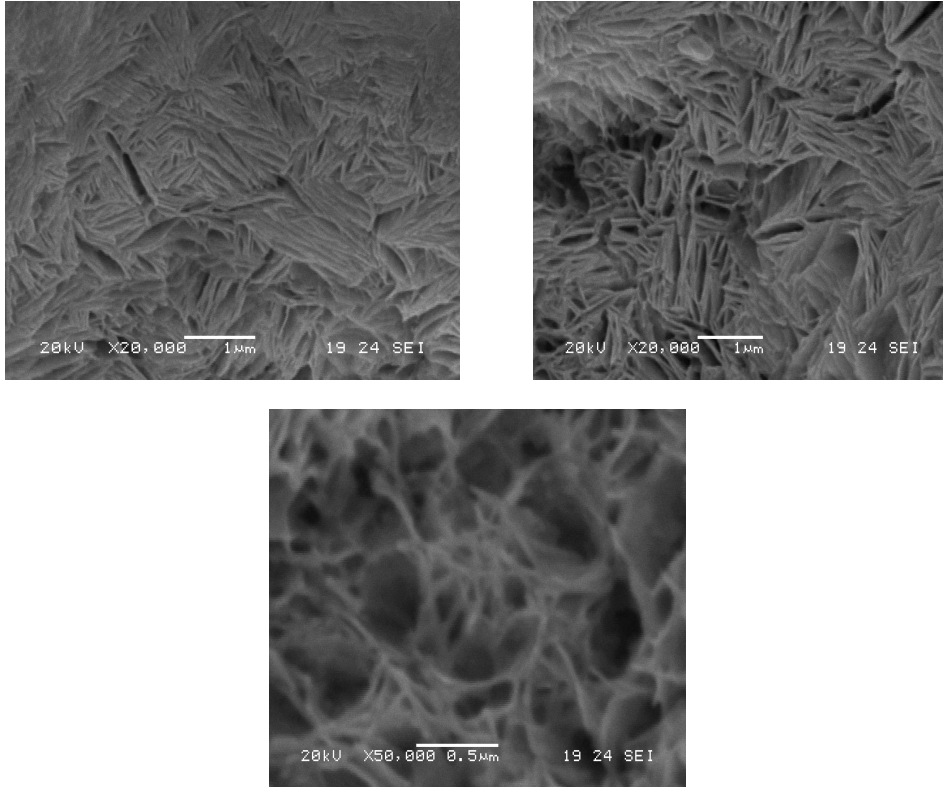


Şekil 8.17. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamasının termal oksidasyon sonrası EDS analizi

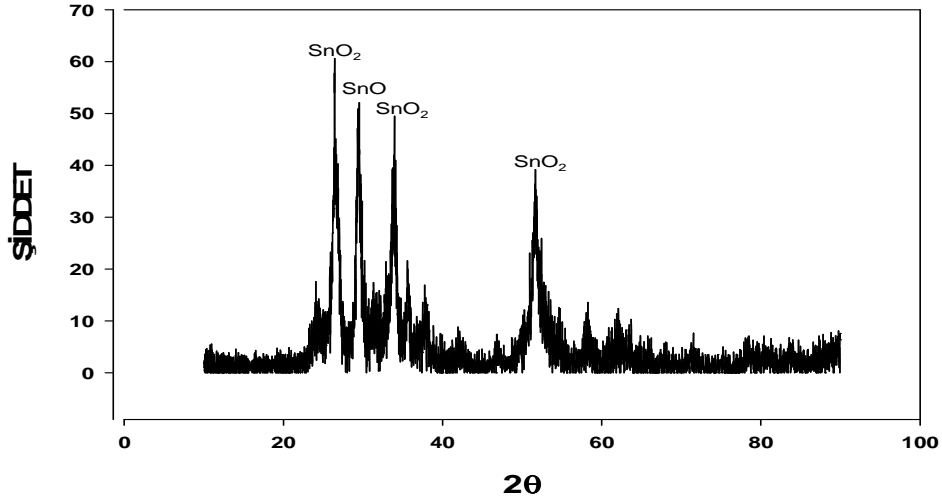


Şekil 8.18. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamasının termal oksidasyon sonrası XRD analizi.

Bölüm 7 de belirtildiği gibi oksidasyon öncesi çeşitli sıcaklıklarda numuneler bekletilmektedir. Bu sıcaklığın yükseltilmesiyle ise ilk yapıya benzer bir yapı oluşmuştur. Fakat çubuksal yapı burada daha da artmış, hatta bazı bölgelerde nano kalay oksit yapıları oluşmuştur. Daha homojen bir yapı meydana gelmiştir (Şekil 8.19.).

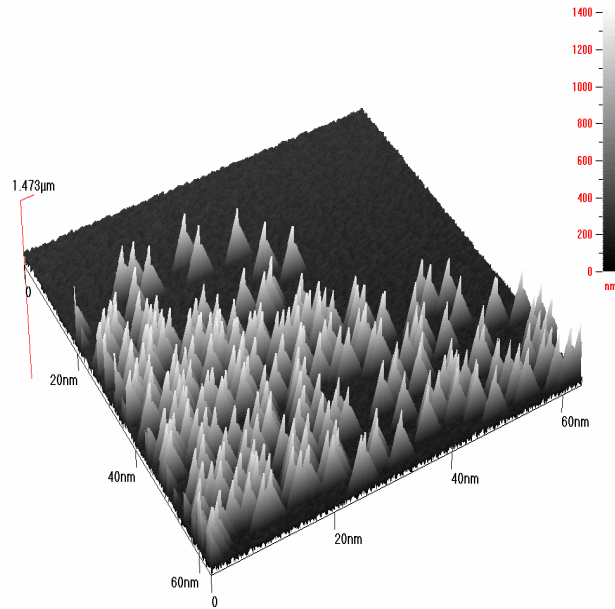


Şekil 8.19. $1,5A/dm^2$ akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamasının termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri



Şekil 8.20. 1,5A/dm² akım yoğunluğunda 30dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamının termal oksidasyon sonrası XRD analizi

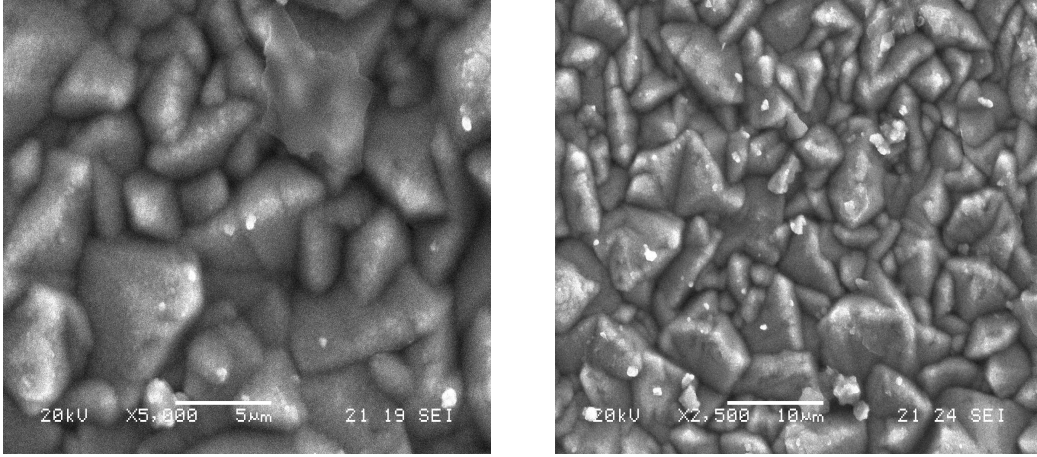
Yukarıdaki Şekil 8.20'den görüldüğü gibi artan sıcaklık oksidasyonu artırarak, daha fazla oranda SnO₂ oluşmasını sağlamıştır. SEM görüntülerinden (şekil 8.19) de anlaşılacağı gibi yapı çubuksal olarak büyümüştür. AFM görüntülerinden (Şekil 8.21) ise yapının kolonsol büyüdüğünü görmekteyiz.



Şekil 8.21. 1,5A/dm² akım yoğunluğunda 30k süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamının termal oksidasyon sonrası AFM analizi

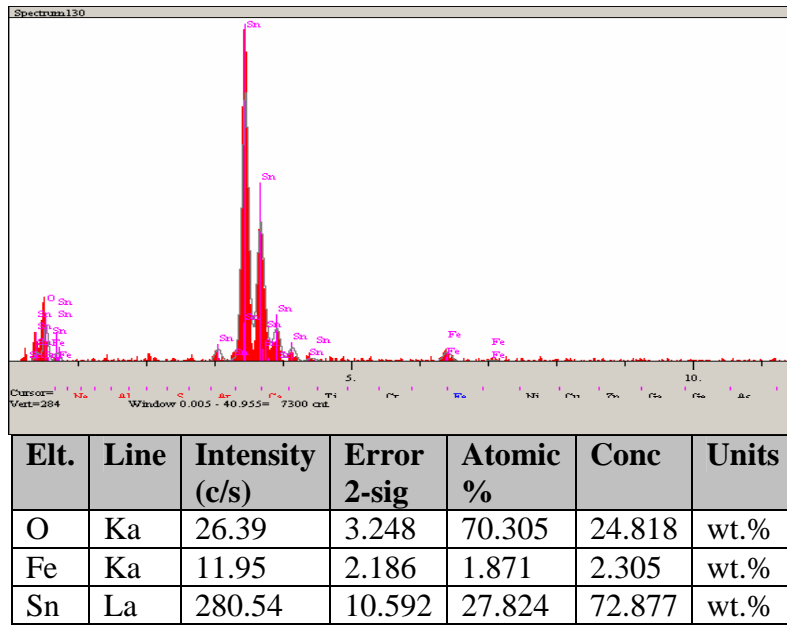
Aynı sıcaklıklarda daha uzun süre beklettiğimizde ise yapı tamamen değişerek, çubuksal büyümenin yerine piramid şeklinde bir büyüme gerçekleşmiştir. Bu yapı

tamamen SnO₂ yapısıdır. Hadise kimyasal kontrollü olduğundan taneler iri olarak birikmiştir (Şekil 8.22).

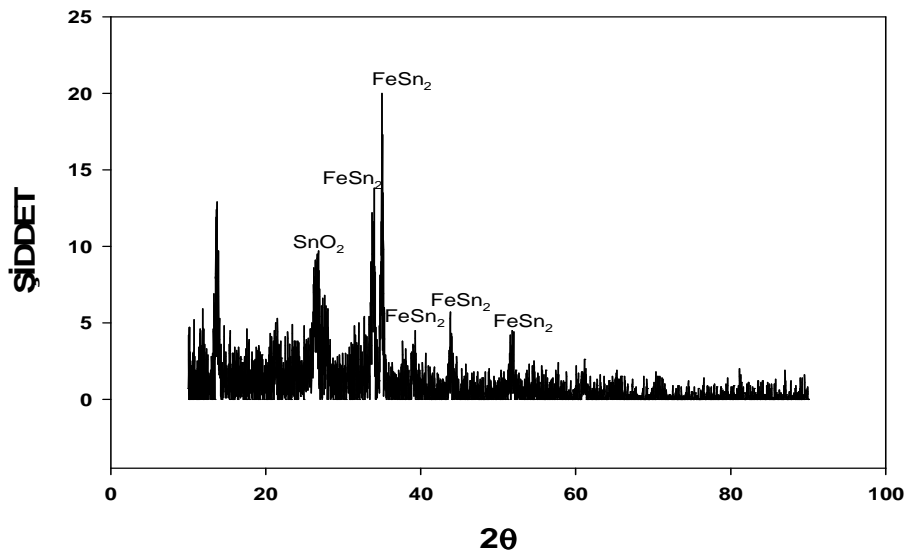


Şekil 8.22. 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası SEM görüntüleri

EDS analizine (şekil 8.23) bakıldığında yapıda çok az Fe'in de olduğu görülür. Yüksek sıcaklıkta çok uzun süre beklemeyle kalay eriyerek Fe'e difüze olmuştur. XRD analizine (Şekil 8.24) bakıldığında Fe-Sn bileşiğinin oluştuğu görülür. Bu yapının meydana gelmesinin sebebi, kalayın eriyerek Fe ile bileşik oluşturması, dolayısıyla eriyen kısımlarda çok ince kaplama tabakası kalmasıdır.



Şekil 8.23. 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası EDS analizi



Şekil 8.24. 6A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın termal oksidasyon sonrası XRD analizi

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızda elektrolitik kalay kaplanmış numunelerin plazma ve termal oksidasyonu sonucu aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

9.1. Sonuçlar

- Elektrolitik kalay kaplama sonucu elde edilen yapının akım yoğunluğu ve süreyle ince taneliden levhasala kadar değişkenlik gösterdiği ortaya çıkmıştır.
- Elektrolitik kalay kaplama tabakasının kalın olması sebebiyle numunelerin plazma oksidasyonunda oluşan kaplama tabakası ince film halinde teşekkül etmiştir.
- Artan voltajla birlikte altlık malzemenin daha fazla ısınmasından dolayı daha homojen taneli ve fibersi yapılar meydana gelmiştir.
- Termal oksidasyon ile kaplanmış numunelerde sıcaklığın çok önemli bir parametre olduğu, yüksek sıcaklıkta daha kolay kalay oksit tabakalarının elde edildiği ortaya çıkmıştır.

9.2. Öneriler

- Elektrolitik kaplamada farklı banyo, konsantrasyon, sıcaklık gibi parametreler denenerek elde edilen kaplamalar oksitlenebilir.
- Oksidasyon işlemi için daha ince elektrolitik kaplama tabakası yapılabilir.
- Elektrolitik kaplamaların kesitten incenelerek büyüme morfolijisi daha net ortaya konabilir.
- Daha yüksek voltajlarda plazma oksidasyonu yapılabilir.
- Plazma oksidasyon sonrası elde edilen numunelerin kesitten bakılarak büyüme morfolojisi incelenebilir.
- Plazma oksidasyon parametreleri (anot- katot mesafesi, basınç O₂:Ar) de incelenebilir

- Elde edilen kalay oksit numunelerin optik, elektriksel iletkenlik vb ölçümleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ROİNTAN, F. B., Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings University Of California At Los Angeles Los Angeles, California
- [2] AIWEN, W. , In-Situ Study Of The Influence Of Additives On The Growth Behavior Of Copper Electrodeposition On Copper Single Crystal
- [3] MORDECHAY, S. , PAUNOVİC M., Modern Electroplating University Of Windsor , Windsor Ontario, Canada
- [4] RİNNE, C. L. ,Electrodeposition of Lead,Tin and Lead-Tin alloy and their electronic application,Material Science and Engineering, 1999
- [5] SARAÇ, S. , A. , “Metal kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler”, Çağlayan Kitabevi – Beyoğlu/İstanbul (1995)
- [6] HİRSCHE, S. ,Tin, Lead, And Tin-Lead Plating
- [7] MARTYAK, N. M. , SEEFELDT R., Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes, Electrochimica Acta 49 (2004) 4303–4311
- [8] HU, C. , CHANG C. , Anodic stripping of zinc deposits for aqueous batteries: effects of anions, additives, current densities, and plating modes, Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 195–203
- [9] WANG, K. , Electroplating and corrosion behavior of Tin- Zin alloy, 2002
- [10] DİNİ, J., The Materials Science,Of Coatings And Substrates Electrodeposition Lawrence Livermore National Laboratory Livermore. California
- [11] ASM Handbook, Vol:5, “Surface Engineering”, Materials Park Ohio: ASM International, 1994
- [12] SNYDER, D. L., AND LONG, J., “Typical processing and operating sequences”, Electroplating Engineering Handbook, Section 4, p. 174-205, 4. Edition, Edited by Lawrence J.Durney, Van Nostrand Reinhold, Newyork 1984.

- [13] GABE, D. R., “Yüzeylerin kaplamay hazırlanması”, Surface Engineering Yüzey İşlemler Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi, sayı :4, sayfa : 220-226, 1997.
- [14] ERAS, G., “Elektrikli yağ alma ve asit dağlama “, Surface Engineering Yüzey İşlemler Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi, 19(4) : 182-186, 2000.
- [15] SAVAŞÇIOĞLU, A., “Yüzey temizleme nozulları”, Surface Engineering Yüzey İşlemler Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi, 32/1, sayı 14, 2003.
- [16] HARPUT, S., “Elektrolitik Kalay Kaplama”, Surface Engineering Yüzey İşlemler Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi, sayı 4, Kasım-Aralık, 1997
- [17] <http://theodoregray.com/PeriodicTable/Elements/050>
- [18] www.vikipedi.com
- [19] GHONIEM, N. , Comparison Of Properties Of Sn, Sn-Li, Li, And Pb-Li Mech. & Aerospace Engr. Dept. University Of California Los Angeles Los Angeles, Ca 90095-1597 Apex Study University Of California Los Angeles Last Update: 10/25/00 Ucla-Ucmep-00-31 Report
- [20] GANGULI, A. AND TAREY, R. D. , Understanding plasma sources , Centre for Energy Studies, and Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi 110 016, India
- [21] GBETİBOUO, G. , “Design of a Low Power Tin Oxide”, The University of Texas at Arllington, August 2004.
- [22] GENIS, A. P., Development of Ion Beam Sputtered ITO/Polysilicon Solar Cell Technology, Doktora Tezi, Colorado State University, ABD, 1981.
- [23] KUHLMANN FRANZ-JOSEF, B. S. E. E. , Deposition of SnO₂ Thin Films Using Reactive Rf Sputering The University of Texas December 2004
- [24] DİEBOLD, M. U. , The Surface And Materials Science Of Tin Oxide Progress In Surface Science 79 (2005) 47–154 Department Of Physics, Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, LA 70118, United States
- [25] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/O1Sn1>
- [26] MOL, ANTONIUS MARİA, B., Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films Eindhoven Technische Uni. Eindhoven 2003
- [27] CHARLES, R., A High-Rate ,High-Capacity ,Nanostructured Sn-Based Anode prepared Using Sol-Gel Template SynthesisJ. Electrochem. Soc.. 2001

- [28] DOMASHEVSKAYA, S.V., RYABTSEV, Y.A., YURAKOV, O.A., KASHKAR, V.M., SnO_x obtaining by thermal oxidation of nanoscale tin films in the air and its characterization, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6350–6355
- [29] DOMASHEVSKAYA, E.P. YURAKOV, Y.A. RYABTSEV, S.V., O.A., Synchrotron investigations of the initial stage of tin nanolayers oxidation Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394006 Voronezh, Russia *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156–158 (2007) 340–343
- [30] GIEFERS, H. PORSCH, T.F., Thermal disproportionation of SnO under high pressure, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1327–1332

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet UYSAL 27.03.1981' de Eskişehir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Eskişehir'de tamamladı. 1999 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen öğrenimine devam etmektedir.