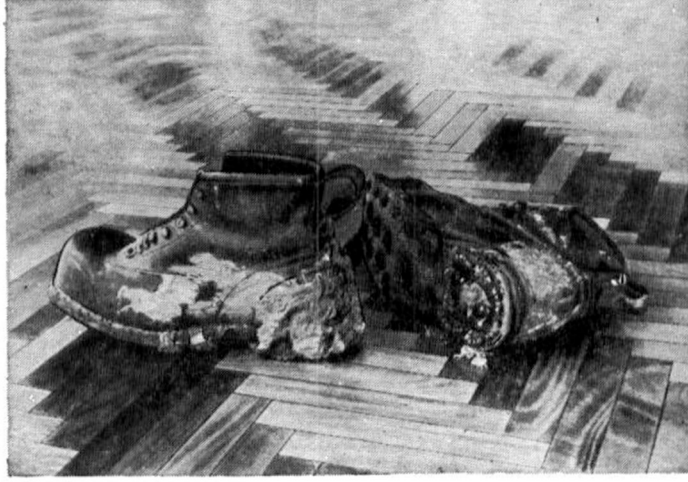


YIL 6 CİLT 3
SAYI 27 ŞUBAT 1968

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ



Ev hanımı için bir kâbus Parketex ile sona erdi

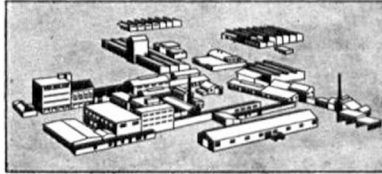


DYO TEK BAŞINA
DİĞER BÜTÜN BOYA FABRİKALARININ
TOPLAMI KADAR SATIŞ YAPIYOR

Parkelere ve mobilyaların ahşap kısımlarına su döküldü, alkol sıçradı, çamur oldu endişesi artık kalmadı.

Modern DYO çeşidi PARKETEX parke verniği, parke bakımını en pratik yoldan halletmektedir. Sağlam, sert, aşınmaya ve darbeye mukavim, su, sabun ve alkolden etkilenmeyen bu vernik hem parkelerinizi korur... hem de onlara devamlı bir cilalı görünüş sağlar. Parketex'in bir diğer özelliği de aynı güven ve emniyetle mobilyalara da tatbik edilebilmesidir.

Kullanılması çok kolaydır, ancak tatbik etmeden evvel kutunun etiketindeki veya broşürlerdeki izahatı okuyup uygulamamıza tavsiye ederiz. Demode ve yorucu eski cilâ sistemine bir an evvel paydos demeniz zamanı geldi. Ahşap döşemelerinizin ve bilhassa parkelerinizin fevkalâde cazip bir görünüşe sahip olması ve daha uzun bir ömür kazanmasını istiyorsanız onları PARKETEX parke verniği ile vernikleyiniz.



BOYA VERNİK VE REÇİNE FABRİKALARI (İZMİR)

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Mecmuası

T.M.M.O.B.
KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına
İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu
Yazı İşleri Müdürü:
Doç. Dr. Aral OLCAY

Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Kurulu:

Hüseyin BENTÜRK
Faruk ABACIOĞLU
Gürkan TAYLAN
Cem TÜRKMEN

İdare Merkezi:
Karanfil Sok. 40/3 Yenışehir - Ankara
Tel. : 12 79 28

Dizilip Basıldığı Yer:

MARS Matbaası

Kişiler:
Klişesizlik K.

Abone Bedeli:

Sayı 5 TL.
Yıllık (6 sayı hesaba) 30 TL.

İlan Tarifesi:

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000
Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600
İç kapaklar tam sahife tek renk 700
İç kapaklar yarım sahife tek renk 400
İç kapak 1/4 sahife tek renk 200
Metin sahifeleri tek sütun cm². 20
Devamlı ilânlardan %20 indirme yapılır.

- ☆ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ☆ Gönderilen yazılar neşredilsin veya edilmesin iade edilmez.
- ☆ İki ayda bir çıkar.
- ☆ Yazılardaki düşünce ve kanaatlar ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ☆ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ☆ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İ Ç İ N D E K İ L E R

Nazım TAYGUN

Kireç Sūdünün Hidrosiklonlarla
Kumsuzlaştırılması ... 3

Nermin BİNGÖL

Türkiye'de Kimyasal Maddeler
Üretiminin Tarihçesi ... 8

Doç. Dr. Saadet ÜNERİ

Kromatların Katodik Redüksiyon
Mekanizması ... 10

Mustafa DORUK

Cr ... Fe Alaşım Kaplamaları
Yapımı ve Özellikleri ... 16

Yadigâr AKYÜZ

Şeker ve Yan Ürünlerinin Kimyasal
Ham Madde Olarak Kullanılması ... 27

Necati SAYGILI

Radyoaktif Yağışlar ... 32

Erhan YAZGAN

İyonlaştırıcı Işınlarla Gıda
Muhafazası ... 36

Odadan Haberler ... 43

SANAYİDE

SHELL KİMYEVİ

MADDELERİ

A) Muhalliller

Hidro Karbonlar
Vayt Spirit
Aromatikler
Ketonlar
Alkoller
Glikol Eterleri «Oxitol»
Selülozik Tinerler

B) Deterjanlar ve Deterjan Ham Maddeleri

Anionik «Teepol»
Nonionik «Nonidet» Çeşitleri
Dodesil Benzen «Dobane»

C) Glikoller

Mono, Di ve Tri Etilen Glikoller

Polietilen Glikoller
Mono Di ve Tri Propilen Glikoller

Poli Propilen Glikoller

D) Tekstil Harman yağları

«Conus» R
«Coniva» H
«Celconus» A

E) Sentetik Kauçuk ve Kauçuk Endüstrisi Yardımcı Maddeleri

«Cariflex» Çeşitleri
«Dutrex»
«Shellflex» Çeşitleri

F) Sentetik Reçineler

Epikote
Cardura Çeşitleri

G) Plastikler

Polietilen «Carlona»
Polipropilen «Carlona» P
Polistiren «Carinex»
Polivinil Klörür (Carina)
ve Çeşitleri

H) Sair Kimyevi Maddeler

Naftenik Asitler
Sentetik Asitler «Versatic»
Mono, Di ve Tri Etanolaminler
Polioller «Caradol»
Izosiyanatlar «Caradate»
Antioksidan Maddeler
«lonol» çeşitleri
Güveden Koruyucu
Müstahzar «Diemoth»
ve çeşitleri developman
maddeleri



KİMYEVİ MADDELERİ

KİREÇ SÜDÜNÜN HİDROSİKLONLARLA KUMSUZLAŞTIRILMASI

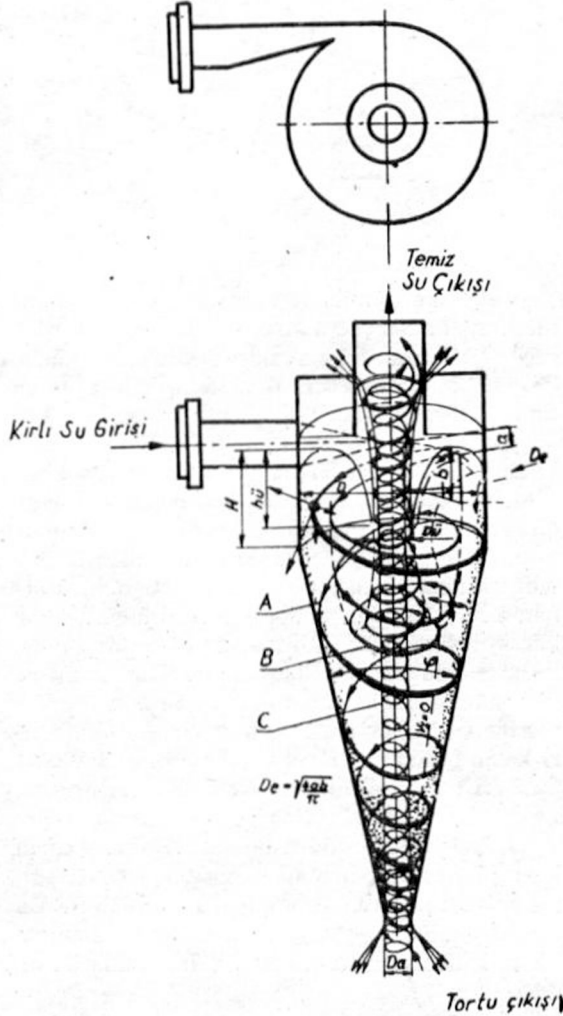
Nazım TAYGUN

Kimya Y. Mühendisi

Şeker Teknolojisi Araştırma
Enstitüsü

Hidrosiklon genel görüşünü itibariyle, gazlardan tozları ayırmak için kullanılan siklonlara benzemektedir. Hidrosiklon sıvı içerisinde bulunan süspansiyon halindeki katı maddeleri ayırmak için kullanılmaktadır. Bu konudaki ilk çalışmaları Hollanda'da M.G. Driessen yapmış ve 1945

senesinde kömürlerin tasfiyesinde, külü yüksek maddeleri kömürden ayırmak için, kullanmıştır. Şeker sanayindeki ilk tatbikatına 1955-1956 yıllarında Macaristan'da ve 1953-1959 yıllarında da Polonya'da başlanmıştır. Şeker sanayiinde ilk olarak, kireç südünden kumu ve ikinci satrasyon şerbetinden çamuru ayırmak için kullanılmıştır. Son olarak pancar yüzdürme sularının temizlenmesinde de kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil-1

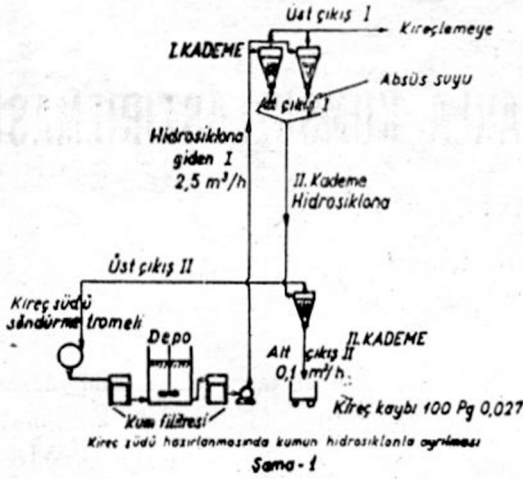
Şekil-1 de hidrosiklonun nasıl çalıştığı görülmektedir. Aparatın üst kısmı silindirik, alt kısmı ise konik şekilde yapılmıştır. Sıvı aparat içersine 1-4 atmosferlik basınçla girer ve aparat içersinde helisel hareket yapar. Bu sırada kesafeti yüksek olan tanecikler, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile aparatın cidarlarına yapışırlar oradan aşağı kayarak da borudan dışarı atılırlar (spiral/A). Sıvı ve kesafeti düşük olan tanecikler Düden dışarı atılırlar (spiral/B). Bunlardan başka birde hava sütunu meydana gelmektedir ki bu hava Da dan içeri emilir (spiral/C). Hidrosiklonların kuturları çeşitli ebadlarda olabileceği gibi tek veya batarya şeklinde de kullanılmaktadır. Killi topraklar, kumlardan daha güçlükle ayrılırlar, böyle hallerde küçük kuturlu (200-300 mm) hidrosiklonlar daha kullanışlı olmaktadır.

Burada hidrosiklonların kireç südü temizlenmesinde kullanılması üzerine çeşitli araştırmaların görüşlerini, aldıkları sonuçlar ve tatbikat-taki önemi üzerinde durulacaktır.

Braunschweig Şeker Enstitüsünün Hidrosiklonlarla yaptığı çalışmalar:

İlk olarak 1955 yılında bu konu ile ilgili çalışmalara başlamışlardır. Önce kireç südünden kumu ayırma konusu üzerinde durulmuştur (1).

Bu maksat için iki kademeli hidrosiklon tesisatı kullanılmıştır. Şema - 1



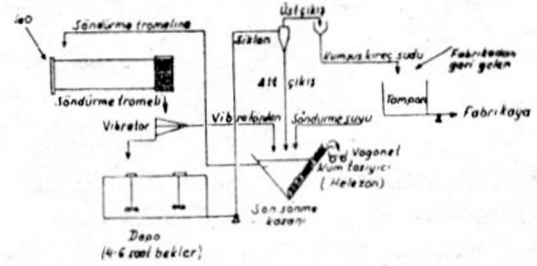
Kireç söndürmeden çıkan kireç südü bir taş tutucudan geçirildikten sonra, karıştırıcısı bulunan bir depoya gönderilmektedir, buradan çıkan kireç südü, içindeki iri kum ve tanelerin ayrılması için, ikinci bir kum tutucudan geçtikten sonra bir pompa vasıtasıyla hidrosiklonun 1. kademesine basılır. (kireç südündeki iri taneler hidrosiklondan önce ayrılmalıdır). Birinci kademedeki hidrosiklonun üst tarafından çıkan kireç südü, kumundan tamamiyle ayrılmıştır. Bu kireç südü olarak şerbet tasviyesine gönderilir. Alttan çıkan ve fazla kum kapsayan kireç südü ikinci hidrosiklon kademesinden geçirilmektedir. İkinci kademedeki hidrosiklonun alt kısmından çıkan kireç südü fazla kumlu olmasına rağmen ilk kademeyle verilen kireç südüünün % 15-25 ine tekabül eder, şayet kireç südüünün hazırlanmasında absüs suyu kullanılıyorsa, şeker kaybı fazla olabilir. Bu sebepten ikinci bir hidrosiklon kademesi kullanılmaktadır. İlk kademedeki çıkan ve fazla kumlu olan kireç südüüne tekrar su veya absüs suyu ilâve edilerek sulandırıldıktan sonra ikinci kademeyle verilir. Bu kademenin üstünden alınan ve kısmen kumlu olan kireç südü söndürme tromeline verilir, alttan çıkan ve az miktardaki kısım atılır. Tablo - 1 kademelerdeki kum miktarını göstermektedir. İkinci kademenin altından çıkan kısımda kaybolan kireç miktarı 100 pg % 0.03 dür. İlk kademenin altından çıkan kısım absüsle sulandırılırsa şeker kaybı % pg % 0,005 in altındadır.

Tablo - 1
Hidrosiklonla Kireç Südüünün Kumsuzlaştırılması

	kum g/l (> 0,1 mm)
1. Kademeyle giren	3.10
1. Kademenin üstünden çıkan	eser
2. Kademenin üstünden çıkan	0,13
2. Kademenin altından çıkan	50.00

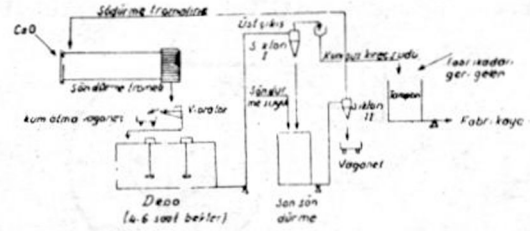
Braunschweig Enstitüsünde aynı konuda çalışmalara devam edilmiş ve kireç südüünün hidrosiklonlarla kumundan ayırmak için yeni sistemler inkişaf ettirilmiştir. Şema 2 ve 3 de tek ve çift kademeli sistemlerin çalışma tarzı gösterilmiştir. (2)

(*) 100 pg = 100 Pancara göre



Kireç südü kumunun hidrosiklonlarla ayrılması

Şema - 2



İki kademeli hidrosiklon tesisatı ile suyunun kumdan ayrılması

Şema - 3

Her iki sistemde de esas olan, kireç söndürme tromelinden çıkan kireç südü bir vibratörden geçer ve burada iri parçalar ayrılır, aksi halde hidrosiklonun alt kısmı tıkanabilir. Vibratörden dinlenme deposuna gelir. Bu deponun oldukça büyük olması tavsiye edilmektedir. Buraya gelen kireç südü 4-6 saat bekler ve bu arada sönebilen kirecin tamamı söner. Gene bu deponun büyük olmasının ikinci faydası, kireç südü kesafetinde olacak sapmaları önlemesidir. Buradan birinci hidrosiklona basılır, hidrosiklonun üstünden alınan kısım kumdan tamamiyle ayrılmıştır ve işleme gönderilir. Hidrosiklonun altından çıkan kısım söndürme suyu ile beraber son söndürme deposuna gelir, buradan ikinci hidrosiklon bölümüne verilir, üstten alınan kısım, ki burada geri kalan çözünmüş kireç ve söndürme suyunun tamamı vardır, söndürme tromeline verilir.

İkinci kademe hidrosiklonun altından çıkan kısım; kumu ve dinlenme deposu ile son söndürme suyunu nütürleştirmek için kullanılabilir. Bu tip çalışmada kireç kaybı, vibratörde kalan ve ikinci kademenin altından çıkan kısımlarda olmaktadır.

Şayet vibratör üzerinde ayrılan kısım fazla ise, ki bu durum genellikle kireç ocağının kötü

çalıştığı zamanlar olmaktadır, bunlar birinci kademe hidrosiklonun altından çıkanlarla beraber dekantöre benzer son söndürme kabına verilebilir, gene aynı yere söndürme için kullanılacak suyun da tamamı verilir.

Şema - 2 Bu deponun taşkanı söndürme suyu olarak söndürme tromeline kullanılır. Deponun dibinde toplanan kum ve sönmemiş kireç parçaları bir helezon vasıtasıyla dışarıya atılır. Bu şekilde çalışılırsa en az kireç kaybıyla kireç südü elde edilebilir.

Prof. Schneider, kireç südünün temizlenmesinde hidrosiklonlar kullanılırsa, kireç ocaklarının çalışma durumu hakkında daha iyi kanaat sahibi olunacağını belirtmektedir. Kötü çalışan kireç ocaklarından elde edilen kireç hidrosiklonla temizlenirse, kireç içindeki iyi yanmış kısımdan geri kalan bütün artıklar tamamiyle temizlenebilmektedir.

Buraya kadar anlatılanlardan varılan sonuç, Braunschweig Şeker Enstitüsünün 1955-1962 yılları arasında hidrosiklonlarla yapılan tecrübelerinde katî sonuca varılmış ve kireç südünün temizlenmesinde hidrosiklonların kullanılmasının çok uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

Diğer taraftan Macar araştırmacılarından M. Czifusz 1955/56 kampanyasında hidrosiklonlarla kireç südünün temizlenmesi üzerine çalışmış ve memnuniyet verici sonuçlar almıştır.

Araştırmacı 150 mm lik (bu ölçü hidrosiklonun silindirik kısmını gösterir) hidrosiklona girerken 212 g/l CaO ve 2.65 g/l kum kapsamaktadır, hidrosiklonun üst kısmından çıkan kireç südü % 0.0 kum kapsamaktadır. Temizleme efekti % 100 olmaktadır. Hidrosiklonun alt kısmından çıkan kısmın litresinde 76.5 kum bulunmaktadır. Kirecin % 3.5'ü alttan çıkan tortu ile beraber zayıf olarak gitmekte % 96.5'ü üstten ve tamamiyle yabancı maddelerden temizlenmiş olarak elde edilmektedir. CaO miktarından, kireçle birlikte giden kireç südü kaybı %3.3 olarak hesaplanmıştır. Araştırmacı iki adet hidrosiklonla çalışmıştır ve her biri 220 l/dak. kapasitedir. (Bu kapasite 100 pg. 1.5 CaO hesabı ile, günde 650 ton pancar işleyen fabrikanın kireç südünü temizleyebilmektedir.) Bu hidrosiklonlardan bir tanesi daima yedekte kalmıştır.

H.Hannig'in görüşüne göre hidrosiklonlarla kireç südüdeki kumu ve diğer yabancı maddeleri kuantitatif ayırmak imkânı vardır. Araştırmacı 3 µ luk elekten geçmiş kireç südü hidrosiklona girmeden önce % 2.5 - 9 yabancı madde kapsadığı halde hidrosiklondan çıktıktan sonra ancak % 0.1 - 0.7 yabancı madde kapsadığını görmüştür. Bu duruma göre hidrosiklonlarla kireç südünün temizlenmesi bilinen diğer metodlar te-

mizlenmesinden çok daha üstün sonuçlar vermektedir. Hidrosiklonla çalışmanın ikinci ve önemli üstünlüğü çok daha ucuz olmasıdır.

Aynı yazarın kanaatine göre kireç südünün temizlenmesinden hidrosiklon kullanılacaksa, hidrosiklonların iki kademeli olması tavsiye edilmektedir. Buna sebep, ilk kademe hidrosiklonunun alt kısmından çıkan tortuda nisbeten fazla miktarda kireç kalabilir. Birinci siklon kademelerinin alt kısmından alınan tortu tekrar sulandırılarak ikinci kademe hidrosiklonuna verilir. Yine ikinci siklondan çıkan artık kısmında pek az kireç kalmaktadır. İkinci kademeden üstünden çıkan kısımda az miktarda kireç bulunduğundan, bu kısım kireç söndürme tromeline verilir.

Tek kademeli hidrosiklonlarla çalışıldığı zaman kayıp % 0.8 - 1.5 olduğu halde, iki kademeli sistemle çalışılırsa % 0.15'e kadar inmektedir.

Söndürmeden çıkmış kireç südünü doğru- dan doğruya hidrosiklona vermek doğru olmaz, çünkü içindeki iri taneler hidrosiklonun tıkanmasına sebep olduğu gibi, aşınmasını da kolaylaştırır. Bunun için hidrosiklondan önce bir elek konması zorunludur.

St. Boucek, kireç südünün hidrosiklonlarla çalışarak kumundan % 100 temizlenmenin mümkün olduğunu yazmaktadır (4). Aynı araştırmacıya göre kireç söndürmenin normal çalışmadığı zamanlarda hidrosiklonun alt kısmından çıkan sönmemiş kireç tanelerinin, beraberinde sürükledikleri kireç yüzünden, zayıf % 8'e kadar yükselebilir. Hidrosiklonun silindirik kısmını hidrosiklon çapının 3.5 katına uzatmakla ve alt çıkışına 10 mm lik (Apex) koymakla, kireç kaybı ile kum arasındaki nisbetin düzeltilebileceği imkânı vardır. Hidrosiklonun gücü şu formüle göre hesaplanabilir.

$$Q = 0.60 F_o \sqrt{2 g H} \text{ m}^3/\text{sn} \text{ yahut}$$

$$Q = 15 D^2 \sqrt{p} \text{ m}^3/\text{dk}$$

Burada : F_o = girişin kesiti m^2

$$g = 9.81 \text{ m}/\text{sn}^2$$

D = hidrosiklon silindirik kısmının çapı (m)

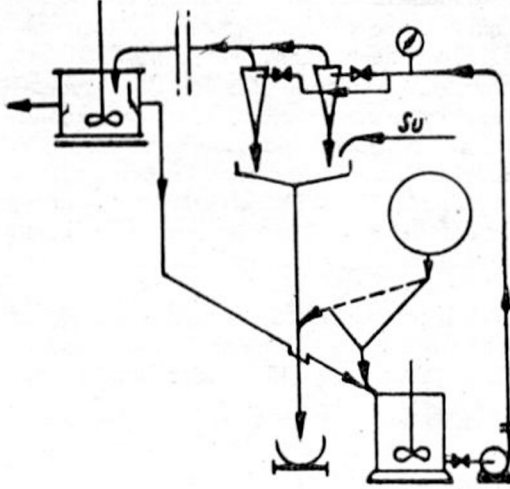
p = hidrosiklon girişinde basınç (atü)

H = seviye (metre su sütunu mSS)

V. Azambrovskij, Bobrovic Şeker Fabrikasında kireç südünü kumundan ayırmak için alt çıkışı 75 Ø mm ve 10 Ø mm olan hidrosiklonların kullanıldığını ve temizleme etkisinin % 97 olduğunu yazmaktadır. (5). Kullanılan hidrosiklon-

lar 1-2 atü ve 4-6 metreküp/saat kireç südü ile çalışacak kapasitededir.

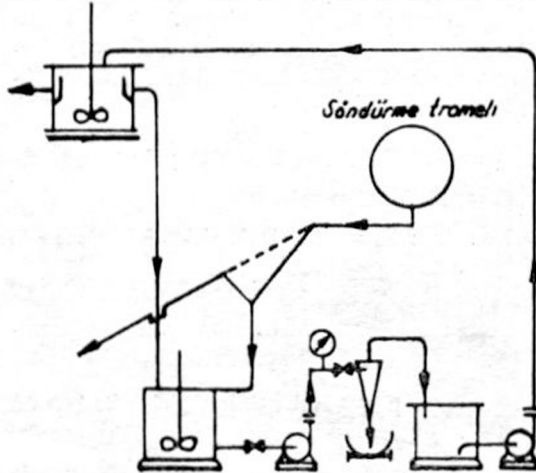
S. Betnarski'ye göre (6) hidrosiklonlarla kireç südünün temizlenmesi teknik bakımdan kolaylıkla uygulanabilecek bir çalışmadır. Kirecin



Kireç südü temizlemek için şama, tek kademeli

Şama-4

söndürülmesi ile elde edilen kireç südü önemli derecede çözünmemiş kum, kok parçası gibi kısımları kapsamaktadır, bunlar armatürlerin boru kısmı ile pompanın kısa zamanda aşınmasına sebep olmaktadır. Ayrıca borularda çöktüklerin-



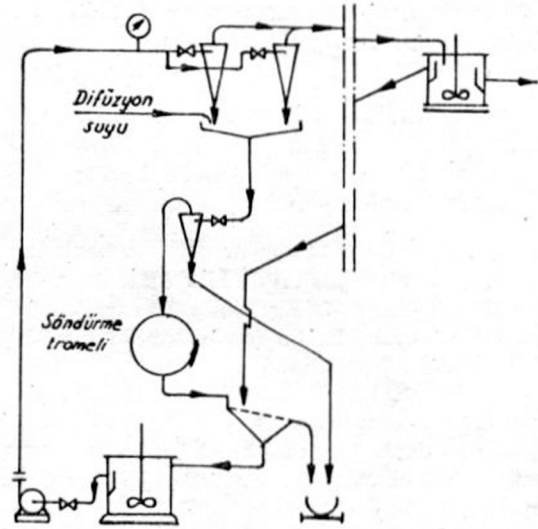
Kireç südü temizlemek için şama, tek kademeli

Şama-5

de geçişi güçleştirirler. Bu durumlara mani olmak için kireç südünün temizlenmesi zorunluğu vardır. Şimdiye kadar kullanılan sistemler çok yeri işgal ettiği gibi tam bir temizleme imkânı da sağlamamaktadır. Genellikle kullanılan vibrasyon elek sisteminin temizleme etkisi tam değildir. Bu elekler çeşitli faktörlere bağlıdır. Özellikle kullanılan eleğin cinsine bağlı olmaktadır. Delik kutru (0.3 mm) olan en küçük delikli elekler kullanılsa bile temizleme etkisi istenilen sonucu vermemektedir, çünkü hemen hemen kum taneciklerinin tamamı kireç südüne geçmektedir. Bilindiği gibi tabiattaki kum taneciklerinin % 67 - 83'nün tane büyüklüğü 50 - 300 μ m dir, bu durum vibrasyon elekleri ile çalışmada kumu tamamıyla ayrılmayacağını göstermektedir.

Hidrosiklonlarla 50 μ m lik taneleri ayırma da dahi güçlükle karşılaşılmamaktadır.

Teorik hesaplara göre, 20 Bomelik kireç südünü $p \approx 1$ atü'lük basınçla temizleyebilmek için kullanılacak hidrosiklonun kutru $D = 100 - 200$ mm olmalıdır. Kireç südünün temizlenmesinde



Kireç südü temizlemek için şama, çift kademeli

Şama-6

$D = 100, 150, 175$ ve 200 mm çapındaki hidrosiklonlarla tecrübeler yapılmış ve hepsi içinde memnuniyet verici temizleme efekti elde edilmiştir. (% 92 - 98). Küçük hidrosiklonlarla yüksek temizleme efekti elde edilebilirse de çabuk tıkanması yönünden sakıncalıdır. Araştırmacının kanaati kutru 150 mm olan hidrosiklonlar en uygun olanlarıdır. Hidrosiklonun kapasitesi ihtiyacın üzerinde olursa, daha küçük kuturda, $D = 100$ mm lik hidrosiklon kullanılabilir. Mühim olan

uygun konstriksiyon parametrelerini tesbit etmektedir. Basınç ayarı ve tıkanmanın önlenmesi bakımından alt çıkış borusu kutrunun iyi seçilmesi önemlidir. Şu değerler uygun değer olarak alınabilir, $\phi = 15 \text{ 20}^\circ$; $H = 0.5D$; $De = 0.142 - 0.167D$; $De = 0.25-0.3D$; $P = 0.8-1.5 \text{ atü}$. Şema 4, 5 ve 6 da kireç südü temizlenmesinde hidrosiklonların kullanılışı gösterilmiştir.

Şema 4 ve 5 tek kademeli, şema 6 çift kademeli hidrosiklon sistemini göstermektedir. Her ikisinin de faydalı ve sakıncalı tarafları bulunabilir, bunun için, tesisat kurulurken, fabrikanın durumu gözönüne alınmalıdır.

Hidrosiklonun konacağı yer; bakımı kolay ve seviye farkından faydalanabilecek yükseklikte bir yer olmalıdır, örneğin kireçlemeye gidecek kireç südü deposunun yakınında veya üzerinde bir yer olabilir, şema 4. Bundan başka kireç söndürme istasyonu ile kireçlemeden önceki kireç südü deposu arasındaki mesafe ve pompa basıncı dikkate alınmalıdır. Şayet pompanın basıncı düşük ise, hidrosiklon kireç söndürme istasyonuna konmalıdır, yalnız böyle zamanlarda iki adet pompaya ihtiyaç vardır. Kireç südünün seviği için pistonlu pompada kullanılabilir, fakat pompanın inkitali çalışmasını önlemek için, hidrosiklondan önce bir tampon depo konması zorunludur. Hidrosiklon, söndürme tromelinden sonra, daha iyisi delik aralığı 2-3 mm olan

vibrasyon eleğinden sonra, konmalıdır. Hidrosiklonun alt kısmından çıkan kısım, ki buradaki kireç miktarı hidrosiklona alınana göre % 0.5-1 kadar ve kesafeti 1500 - 1700 g/l civarında olmalıdır, kirli suların nötürleştirilmesi için kullanılabilir.

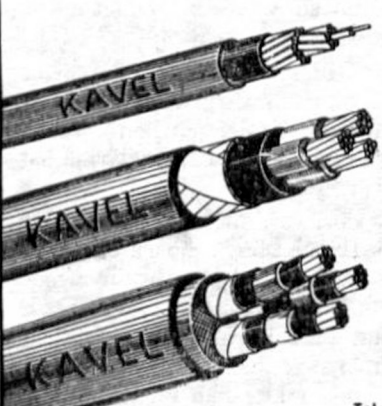
İki kademeli tesislerde kireç yatağı miktarı çok azdır (% 0,2) şema 6. Birinci kademe hidrosiklonun altında çıkan kısma, Ca (OH)_2 i tamamen yıkamak için difüzyon suyu ilâve edilir. Bu şekilde sulandırılmış olan gayri safiyetler ikinci kademe hidrosiklona verilir. Üstten alınan kısım söndürme tromeline gönderilir, alttan alınan bu kısım çok koyudur. ($g = 1700 - 2000 \text{ g/l}$)

Literatür

- 1 — Aus der Kampagne 1956/57. Zucker, 1957, s. 355
- 2 — Einiges über die Kampagne 1961 Zucker, 1962, s. 479
- 3 — Eindickung von Suspensionen von Feststoffen aus Zuckerfabrik-saften und Abwassern unter Benutzung des Hydrozylons Zucker, 1957, s. 102
- 4 — Zur Anwendung von Hydrozyklonen für die Reinigung von Kalkmilch Zeitschrift d. Zucker, 1960, s. 103
- 5 — Verwendung von Hydrozyklonen in der Kalkstation der zfb. Bobrovic Zeitschrift für d.zucker ind. 1960, s. 47
- 6 — Hydrozylone in der Zuckerindustrie Zeitschrift für d. zucker ind. 1963, s. 69







- PLASTİK İZOLELİ ELEKTRİK İLETKENLERİ
- YERALTI KABLOLARI
(Yüksek ve alçak gerilim 240 mm² ye kadar)
- EMAYE BOBİN TELLERİ
(0.10 mm ϕ - 3 mm ϕ)
- SUN'I DERİ ve YER MUŞAMBALARI

Yeraltı Kablosu NK-NKBA'ya nazaran üstün özellikleri haiz olan

YV (NYY) YVMV (NYCY)
YVSV (NYFY) YVMHV (NYCEY)

Kablolarında ve her tip iletkenlerde KAVEL markası standartlara uygunluğun ifadesi ve üstün kalitenin sembolüdür.

KAVEL KABLO ve ELEKTRİK MALZEMESİ A. Ş.
İSTİNYE - İSTANBUL

Telefon : 63 34 00 - 63 34 01

Telgraf : KAVELKABLO-İstanbul

TÜRKİYE'DE KİMYASAL MADDELER ÜRETİMİNİN TARİHÇESİ

Nermin BİNGÖL

Kimya Y. Mühendisi

SUMMARY :

This article outlines the history of production of Chemicals in Turkey, which includes the Soda Ash, Sodium Hydroxide, Sulfuric Acid, Nitric Acid, Hydrochloric Acid, Ethyl Alcohol, Dyes, Detergent, Synthetics, Petrochemicals, Cosmetics, Fats and some Agricultural Chemicals.

Çok çeşitli maddeleri kapsayan Kimya Sektöründeki ana mallar aşağıda yazılı gruplara ayrılarak, Türkiye'deki üretim tarihçeleri anlatılmıştır.

Temel Kimyasal Maddeler :

a) Soda : Türkiye'de henüz ilmi bir soda üretimi yapılmamıştır. Ancak ilkel metodlarla Van ili Arın Gölündeki tabii sodadan az miktarda faydalanılmaktadır. Bugünkü tüketimi 40.000 ton/yıl olan soda üretimi plâna alınmış, fakat henüz realize edilmemiştir. 1972 talebi 85.000 ton olan sodanın, Van Gölünden büyük miktarda üretimi etüdü Etibankca yapılmakta, ayrıca Sümerbank ve İş Bankası da Solway metodu ile tuzdan soda üretimi projesi üzerinde çalışmaktadır.

b) Sodyum Hidroksit : Türkiye'de ilk üretime, 1944 yılında SEKA tarafından 2000 ton/yıl kapasite ile, 1965 yılında Koruma Tarım A.Ş. tarafından 1000 ton/yıl kapasite ile başlanmıştır. Bugünkü üretim 14.000 ton/yıl olup, Petkim'in 21.000 ton/yıl kapasite ilâvesi ile üretim 35.000 ton/yıl yükselecektir. 1972 takribi talebi 62.000 ton/yıl dır.

d) Sülfat Asidi: Türkiyede ilk üretime, 1932 yılında 4500 ton/yıl kapasite ile Askeri Fabrikalar Genel Müdürlüğü Elmadagı Barut ve Patlayıcı Maddeler Fabrikasında başlanmıştır. 1944 yılında Sümerbank Karabük'te, 1961 yılında M. K.E. Kurumu Elmadagında, 1963 yılında Etibank Murgul'da, 1964 yılında Koruma - Tarım A.Ş. İzmit'te kurdukları fabrikalarda sülfirik asit üretimine başlamışlardır.

Bugünkü üretim miktarı 45.000 ton/yıl olan sülfirik asidin gübre üretimine göre hesaplanan 1972 talebi 1.000.000 ton/yıl dır.

e) Nitrat Asidi : Türkiye'de ilk tesis 1932 yılında Askeri Fabrikalar Genel Müdürlüğünce Elmadagı Kırıkkale'de 2000 ton/yıl kapasite ile kurulmuş 1961 yılında Azot Sanayii T.A.Ş. Kütahta'da üretime başlamıştır. Bugün yurt içi üretim 35.000 ton/yıl dır.

f) Klorür Asidi : İlk üretime Sümerbank 1944 yılında İzmit Klor Alkali Fabrikasında ve 1965 yılında Koruma Tarım A.Ş. İzmit tesislerinde başlamıştır.

Bugünkü maddi kapasite 15.000 ton olup, memleket ihtiyacının üzerinde bulunmaktadır.

Sanayide Kullanılan Çeşitli Organik ve Anorganik Maddeler :

Bu maddelerden pek çoğunun yurt içinde üretimine Cumhuriyet kuruluşundan sonra başlanılmıştır. Bunlardan,

Etil alkol'ün sınıai çapta üretimi 1927 de, karbon sülfürün 1930'da, katran ürünlerinin 1940 da, klor ve kireç kaymağının 1945 de boraks ve asitborik 1949 da, sodyum sülfür, sodyum sülfat, sodyum thiosulfat ve sodyum sülfid 1958 de üretimine başlanılmıştır. Bakır sülfat, amonyum nitrat 1961 de, asetik asit, kalsiyum karbür 1962 de sodyum hipoklorit, etil asetat, DDT, BHC üretimlerine 1965 yılında başlanılmıştır. 1966 da sodyum bikromat ve krom bileşikleri üretimi başlamıştır.

Boyar Maddeler İle Deri ve Mensucat Yardımcı Maddeleri :

Türkiye'de ilk boyar madde imalatı, askeri ihtiyaçların karşılanması amacı ile Sümerbank tarafından, Karabük'ün yan ürünü antrasen'den "Karabük Hakişi" adı altında 1943 yılında yapılmıştır. Kısa bir süre önce bu imalat durdurulmuştur.

Sümerbank ve diğer büyük tekstil fabrikalarının iştiraki ile kurulmuş olan Mensucat Boyaları A.Ş. tarafından projelendirilen Tarsus Fabrikası 1966 yılında tecrübe çalışmalarına başlamıştır.

Mensucat ve deri yardımcı maddeleri imali- ne ise ilk olarak İkinci Dünya Savaşı esnasında Sümerbank tarafından bazı apre yardımcı maddeleri ile başlamış, buna paralel olarak da özel sektör tarafından bazı küçük imalâthanelerde mensucat yardımcı maddeleri imâl edilmiştir. Bugün 7 tanesi çalışmakta olan bu imalâthaneler sonradan gelişmişlerdir.

4.) Boyalar, Vernikler, Pigment ve Reçineler :

1953 yılından evvel bazı küçük imâlathaneler basit tip yağlı ve vernikli boyaları imâl etmekte idiler. İlk boya fabrikası 1954 de kurulmuş, sonradan sayıları çoğalmıştır. Bu arada yardımcı sanayi kolları da gelişerek bazı ham maddeler de üretilmeye başlanmıştır.

5.) Sabunlar, Deterjanlar, Temizleme Tozları :

Memleketimizde çok eski çağlardanberi, sabun imâl edildiği bilinmekle beraber, pozitif rakamlar tesbit edilememiştir. Antalya'da 150 seneden beri taş kazanlarda sabun imâl edildiği bilinmektedir.

Sabun sanayii önceleri zeytinyağı üretim bölgelerinde gelişmiş, sonradan tüketim bölgelerine kaymıştır. İkinci Dünya Savaşından sonra yurdumuzda sabun işletmeciliğinde büyük teknik gelişmeler olmuştur. Bugün Türkiye'de sabun imâl eden 365 kadar tesis vardır. Deterjan sanayiindeki gelişme ise 1963 - 64 yıllarında başlamıştır. Tüketicimin sür'atle yükselmesi dolayısıyla, ham maddelerinin ithal edilmesi zorunluluğuna rağmen, bugün memleketimizde onbir deterjan tesisi ve iki silisli temizleyici tesisi bulunmaktadır.

6.) Sun'î ve Sentetik Elyaf :

Memleketimizde sun'î elyaf üreten tek fabrika Sümerbank Gemlik Sunipek ve Viskos Mammulleri Sanayii Müessesesi olup, 1938 yılında 100 kg/gün reyon kapasite ile işletmeye açılmıştır. Sonradan reyon üretimi artırılmış ve viskon ve selofan tesisleri ilâve edilmiştir. İlk sentetik iplik işletmesi 1964 yılında Bursa'da Sifas tarafından kurulan Nylon - 6 tesisidir.

7.) Petrokimyasal Maddeler :

Türkiye'de Petrokimya Sanayii projesinin gerçekleşmesi 1965 yılında başlamıştır. Petkim - Petrokimya A.Ş. tarafından hazırlanan termin plânına göre, tesislerin birinci safhası 1968 yılı sonunda işletmeye alınacaktır. Komplekste yer alan entegre tesisler için üretim ve tüketim teknolojilerinin büyük bir kısmı satın alınmıştır. Plastifay Kimya Endüstrisi A.Ş. ne ait fabrikanın da montajı tamamlanmak üzeredir. Plastifay maddeler üretecek olan bu fabrikanın kapasitesi 5000 ton olup, 11.000 tona çıkartılmak üzere plânlanmıştır.

Sektöre ait, çalışmakta olan bir diğer kuruluş da POLİSAN şirkettir.

8.) Patlayıcı ve Piroteknik Maddeler :

Memleketimizde patlayıcı maddeler imalatının mazisi Fatih Sultan Mehmet zamanına kadar uzanır. XV. asrın ortalarında toprak dökülmüş, ilk tesisler II. Beyazıt zamanında kurulur. Toprak Tophanede, Karagülleler Hasköyde dökülmüş ve barutlar İmparatorluğun çeşitli bölgelerinde kurulan baruthanelerde yapılmış-

tır. Zamanla bu tesisler geliştirilmiş, Bakırköy, Zeytinburnu, Tophane ve Karaağaç Tapa Fabrikaları kurulmuştur. Atatürk'ün Anadolu'ya geçişi ile Erzurum Eskişehir ve Ankara'da silâh tamirhaneleri, Keskinde fişek imâlathanesi kurulmuştur. 1925 - 1940 yıllarında Kayaş Kapsül ve İmlâ Elmadağ Barut, Kırıkkale Barut Fabrikaları tesisleri tamamlanmıştır.

1950 yılında M.K.E.K. tarafından devralınan bu tesisler 1957 yılında tevsi edilmiştir.

9.) Sepi Maddeleri, Kozmetik Maddeler, Kibrit ve Mürekkepler :

Sepi maddeleri imâl etmek üzere 1916 ve 1922 de İzmir'de özel sektöre ait ilk tesis ile Sümerbank ve özel sektör birlikte 1962 ve 1963 de Salihli ve Çanakkalede iki tesis çalışmaya başlamıştır.

Türkiye'de kozmetik maddeleri sanayiine İkinci Dünya Savaşından sonra küçük çapta başlanmış olup, bugün çalışmakta olan 37 adet firmanın hepsi özel sektöre ait ve İstanbul'da bulunmaktadır.

Memleketimizde kurulan ilk kibrit fabrikası 1932 de Büyükdere'de İşletmeye açılmış ve 1953 de kibrit tekelinin kaldırılması ile 1956 ve 1961 yıllarında özel sektöre ait iki kibrit fabrikası daha kurulmuştur.

Memleketimizde çeşitli mürekkep imalatı 5 adet firma tarafından yapılmakta olup, sınavı çaptaki imalatın mazisi kısadır.

10.) Sanayide Kullanılan Hayvanî ve Bitkisel Yağlar :

Memleketimizde çok eski çağlardan beri hayvanî yağlar imâl ederek, sabunculukta kullanılmıştır. Fakat ilk metodik üretim Et ve Balık Kurumu tarafından rendering tesisleri ve balık yağı fabrikası kurulması ile başlamıştır.

Yalnız sabun imâlinde kullanılan prina yağı tesisi ilk olarak 1927 de Kuşadasında kurulmuştur.

11.) Tarım Mücadele İlaçları :

Türkiye'de tarım mücadele ilaçlarının kullanılması oldukça yeni olup, ilk kullanılan madde toz kükürttür. Kükürt üretimi Keçiözümlü'de Etibank tarafından yapılmakta, toz ve parça halinde satılmaktadır.

D.D.T. ve BHC'nin çeşitli oranda karışımlarından toz ve sıvı ilaç imâline 1952 yılında Korum - Tarım A.Ş. tesislerinde başlanılmıştır.

Herbisitler ve yağ esaslı ilaçlar ilk olarak 1958 yılında Shell tesislerinde imâl edilmiştir.

Fungusitlerden tarımda kullanılan toz kükürt imâline 1964 yılında Dört Eczacı Kollektif Şirketince, suda ıslanabilir toz ilaçlar imâline ise 1963 de HEKTAŞ Ticaret A. Ş. tarafından başlanmıştır.

Kromatların Katodik Redüksiyon Mekanizması

Doç. Dr. Saadet ÜNERİ
A.Ü. Fen Fakültesi

Galvano teknikte, sülfürik asit ihtiva eden kromik asit çözeltilerinden kromla kaplama ve son zamanlarda elektrolitik olarak krom elde edilmesi, çok geniş bir kullanma alanı bulmuştur. Bundan ötürü redüksiyon mekanizmasının meydana çıkarılması için 1854'den beri (1) bu konu üzerinde pek çok araştırma yapılmış ve yapılmaktadır.

Bilindiği üzere metaller tuzlarının elektrolizinden elde edilir. Fakat metallik krom ne Cr^{2+} , ne de Cr^{3+} tuzlarını elektrolizinden elde edilemez. Cr^{2+} tuzları havada kolayca Cr^{3+} 'e yükseltgenir. Cr^{3+} tuzlarından ise ister saf halde, ister asit ilâvesi ile teknikte kullanılabilecek kalitede parlak saf krom elde etmek kabil olamamıştır, azami verim %4'tür (2). Bu yolla katotta ayrılan krom, yarı oksitlenmiş haldedir ve elektroliz esnasında pulcuklar halinde dökülmeğe başlar.

Teknikte kromla kaplama, % 25 CrO_3 , % 0,25 H_2SO_4 ihtiva eden çözeltilerin elektrolizinden elde edilir. Bu krom banyolarındaki akım verimi % 15'dir ve özel banyolarda ancak % 35'e erişebilir.

Latimer'e (3) göre :

$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ reaksiyonunun denge potansiyeli 1,36 voltur. Soy metaller kromik asit çözeltileri içine daldırıldığı zaman 1,2 - 1,4 volt arasında bir potansiyel gösterirler. Fakat bu potansiyellerde, dolayısıyla 1,36 voltta hiçbir metal elektrotta saf kromik asitin redüksiyonu cereyan etmemektedir. Ancak çok negatif po-

tansiyeye inildiği takdirde hidrojen çıkışı başlar. Akım şiddeti çok fazla artırırsa elektrot, teknikte kullanılmaya elverişli olmayan siyah krom denilen oksitle karışık bir tabaka ile kaplanır. Şekil 1'de görülen A eğrisi bunu temsil etmektedir. Ordinatta katoda uygulanan gerilimler, apsiste tekabül eden akım yoğunlukları gösterilmiştir. Kromik asit çözeltisinin elektrolitik redüksiyonu, ancak bazı anyonlar yanında cereyan eder: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , ClO_3^- , sliko florür ve bor florür gibi. Bu halde akım - potansiyel eğrisi 4 basamağa ayrılır (Şekil 1). Akım - potansiyel eğrisinin basamaklı oluşunu araştırmacılar, katodun bir filmle kaplanmasına atfetmektedirler. IV. basamakta hidrojenle beraber krom ayrılır ve Cr^{3+} , Cr^{3+} 'e redüklenir. I., II. ve III. basamakta cereyan eden reaksiyonlar hakkında araştırmacılar bir fikir birliğine varamamışlardır.

Bu basamaklarda hangi reaksiyonların cereyan ettiği, filmin hangi potansiyelde teşekkül ettiği, filmin yapısı ve yabancı iyonların etkisi, bu güne kadar tam olarak açıklanamadığı gibi, muhtelif araştırmacılar tarafından bu konuda ileri sürülen fikirler de birbirinden farklıdır. Bir asırı aşan geniş bir zaman aralığında bu konuda pek çok araştırmacılar tarafından o kadar çok sayıda çalışmalar yapılmış ve birbirinden farklı teoriler ileri sürülmüştür ki, bunların hepsini burada vermek imkânsız olduğundan, ileri sürülen teorilerin başlıcaları burada kısaca belirtilecektir. Bu konuda geniş bilgi Kabasakaloğlu'nun (4) doktora çalışmasında daha kısa review Holbomann, Yazar (5), Ryan (6), Knorr ve Reinkowski (7) tarafından verilmiştir.

* 4 - 6 Ekim 1967 Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Birinci Bilim Kongresinde tebliğ edilmiştir.

Platin ve altın katotlar kullanarak, kromik asit çözeltisi elektrolizini muhtelif anionlar yanında inceleyen Liebreich'e (8-11) göre altın elektrot takdirinde akım-potansiyel eğrisi 4 basamağa, platin elektrotta 5 basamağa ayrılmaktadır. Her basamakta cereyan eden reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

ALTIN İÇİN :

- I. $2 \text{CrO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- III. $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$
- IV. $\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cr}$

PLATİN İÇİN :

- I. $2 \text{CrO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- III. $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$
- IV. $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$
ve $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$
- V. $\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cr}$
ve $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$

Liebreich'a göre çok saf kromik asit çözeltisinde I. denkleme göre elektrot yüzeyi Cr_2O_3 ile kaplanmakta ve redüksiyon devam edemiyerek derhal H_2 basamağına atlamaktadır (8). Asitlerin ilâvesinde teşekkül eden Cr_2O_3 asitlerde çözünmekte ve dolayısıyla redüksiyon devam etmektedir. Asitlerin bir diğer etkisi de hasıl olan Cr^{2+} , Cr^{3+} 'e yükseltgenirken, kromik asit redüklenmektedir. (9)

Liebreich'in teorisi olayları tam açıklayamamaktadır. Zira Cr_2O_3 , asitte çözünüyorsa, asit yanında I. basamak meydana çıkmamalıydı. Ayrıca I. ve II. basamaklar için verilen denklemler her ne kadar yazılış bakımından farklı ise de, cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonlar aynı olduğuna göre, I. ve II. basamaklar arasındaki potansiyel farkını açıklamak mümkün değildir.

Sargent (12) ve Birükoiff (13)'e göre de, Liebreich gibi, metalik krom Cr^{2+} den meydana gelmektedir.

Bu konuyu yaklaşık olarak 30 senelik bir süre içinde etraflıca inceleyen Müller'e (14) göre I. basamakta gerek saf ve gerekse yabancı anyon yanında $\text{HCrO}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{3 \text{F}} \text{Cr}^{3+} + 7 \text{OH}^-$ redüksiyonu cereyan eder. Teşekkül eden OH^- iyonları elektrot civarını alkalik yaptığından, yönlenmiş bazik kromik kromattan ibaret bir film platin, altın gibi metallerin üzerini kaplar ve bu film tabakası kromik asitin redüksiyonuna engel olur. Bu film H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- gibi küçük iyonları geçiren, CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_3^- ve BO_3^{3-} gibi büyük iyonları geçiremeyen poröz bir yapıya maliktir.

SO_4^{2-} ihtiva eden kromik asit çözeltisinde filmle kaplı bir elektrot katodik olarak polarizlenirse, H_2 çıkışı başlamadan önce hidrojen iyonu filmi geçerek negatif yüklü elektrodun etrafını sarmakta ve elektrot negatif, çözelti pozitif yüklenmektedir. Hidrojeni izleyen H^+ ve diğer anyonlar, artan polarizasyonla daha büyük bir kuvvetle filme baskı yapmakta ve yapılan bu baskı porların direncini yenecek kadar artarsa, SO_4^{2-} iyonları H^+ iyonlarını izleyerek filmin içine çekilmekte ve $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{A}^- + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ denklemi gereğince filmi çözmekte ve bir delik açmaktadır. Bu delikten büyük olan kromat iyonları elektrodada kadar gelebilmekte ve orada redüklenip, yeniden elektrot yüzeyini kapamaktadır. Böylece I. basamakta teşekkül eden film, elektiriksel çekme gerilimi aşıldıktan sonra, kısım kısım açıldığından II. basamakta Cr^{5+} nın Cr^{3+} 'e redüksiyonu, yeniden mümkün olmaktadır. SO_4^{2-} veya genel olarak yabancı anyon konsantrasyonu ne kadar büyükse, II. basamakta akım şiddeti de o kadar artmaktadır.

Akım şiddeti daha fazla arttırıldığında, çekilen yabancı anyon miktarı kafi gelmeyince potansiyel negatife atlamakta ve H^+ iyonları, yabancı anyonların onu izlemesinden daha hızlı olarak yükünü kaybetmekte ve serbest hale geçmektedir. Böylece, II. basamakta kromatin redüksiyonu için etkin olan yabancı anyon etkisi, III. basamakta anyonların serbestçe anoda göçmesiyle sona ermekte ve akım - potansiyel eğrisi, saf kromik asit çözeltisindeki şekilde devam etmekte-

dir. Yani yabancı anyon çekme potansiyeli ile hidrojen çıkışı potansiyeli arasında etkindir. Fakat potansiyel daha negatife indirildiğinde, saf kromik asit çözeltisinin aksine, hidrojen çıkışı ile beraber krom ayrılmakta ve aynı zamanda Cr^{6+} 'nin yeniden Cr^{4+} 'e redüksiyonu başlamaktadır. O halde II. basamağın sonunda etkisini kaybeden yabancı anyon, IV. basamakta yeniden etkin olmaktadır. Fakat artık elektrot soy metal değil, bir krom elektrodudur ve krom elektrot için çekme potansiyeli ve dolayısıyla filmin yeniden kısmî olarak çözünmesi düşünülmelidir. Müller'e göre metallik krom Cr^{2+} iyonundan değil, doğrudan doğruya Cr^{6+} iyonunun redüksiyonundan meydana gelmektedir. Bu husus, daha sonra Obburn (29) tarafından radyoaktif krom izotopu kullanılarak ispat edilmiştir.

Weiner'in (15-16) görüşü, Liebreich ve Müller'inkinden tamamiyle farklıdır. Weiner, soy ve soy olmayan muhtelif elektrotlarla elde ettiği akım - potansiyel eğrilerine göre, metalleri iki gruba ayırmıştır: I. gruptaki Au, Ni, Cu, Fe ve Sn'in akım - potansiyel eğrilerinde 3 basamak, II. grupta bulunan Ag, Zn ve Al'un eğrilerinde ise 2 basamak tespit etmiştir. III. basamak bütün metallerde aynı potansiyelde uzanmaktadır. Bu basamakta Cr ve H_2 ayrışır. II. basamağın durumuna göre metaller sıraya konulursa Ni hariç, pratikçe elektrokimyasal gerilim sırası elde edilir (15):

Au, Ag, Ni, Cu, Pb, Sn, Fe, Zn, Al

Weiner'e göre film II. basamakta teşekkül etmeğe başlamakta, katodun tamamen örtülmesinden sonra, fevkalâde yüksek akım yoğunluğu sebebiyle III. basamağa atlamaktadır, zira II. basamakta bir filmin bulunduğu kabul edilirse neden bu basamakların her bir metal için farklı potansiyelde uzandığı anlaşılamamaktadır. III. basamağın aynı oluşu ise, bu potansiyel bölgesinde elektrot, bir film ile o şekilde kaplıdır ki, deşarj olayı metalde değil, muhtemelen filmin altında hangi metal bulunursa bulunsun, film-elektrolit faz sınırında cereyan etmektedir.

Kromik asidin Cr^{3+} 'e redüklenmesini Weiner şu denklemle göstermektedir:

$\text{H CrO}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e} = \text{Cr}^{3+} + 7\text{OH}^-$
bu çok komplike reaksiyon, basamaklı olarak cereyan eder.

I. basamak, iki farklı değerlik gösteren metallerde gözlemlendiğinden potansiyeli tayin eden olay, muhtelif değerlikli metal iyonunun yük değiştirmesi olmalıdır.

Çok az miktardaki yabancı iyon filmi çözebildiğine göre, bu iyonlar katalitik olarak kromik asidin redüksiyonunu hızlandırır. Metallik krom hem filmi teşkil eden oksidin redüksiyonu, hem de kromik asidin doğrudan doğruya redüksiyonu ile meydana gelir.

Weiner ve arkadaşları (17-21) son zamanlarda katod üzerinde teşekkül eden filmi, özel metodlarla elektron mikroskopunda incelenmişlerdir. Elektron mikrograflarından elde ettikleri sonuçlara göre, katot yüzeyinde birbirinden farklı iki film mevcuttur. Bunlar aynı zamanda mevcut olabilir ve birbirlerine çevrilebilir. Katot yüzeyini sıkı bir şekilde örten porlardan ari film bir taraftan çok ince, diğer taraftan büyük kirstalitlerden ibaret gibi görünmektedir. Porlardan ari olan ince filmin kalınlığı muhtemelen $0,02 \mu$ büyüklüğünün altında, daha kalın olan kristalin filmi ise $0,1 \mu$ kalınlığındadır.

Weiner ve Schiele (21) ayrıca elektron kırınımı ile filmin bileşimini de incelemişlerdir. Doğrudan doğruya elde edilen elektron kırınım desenlerinde evvelâ belirli girişimin olmadığı, sadece diffüz halkaların bulunduğu tespit edilmiştir. Fakat, film enerjice zengin elektron ışınları ile takriben 1500°K 'ne kadar ısıtılınca, muhtemelen dehidratasyon ve kristalizasyon sonucu, belirgin kırınım desenleri elde edilmiştir. Bu kırınım desenlerinin incelenmesi filmin yapısına katot metali, onun oksidi, krom oksit veya onun karışık oksidinin iştirak ettiğini göstermiştir.

Kromik asit banyolarının bileşiminin elektroliz esnasında ne şekilde değiştiği, Kasper (22) tarafından incelenmiştir.

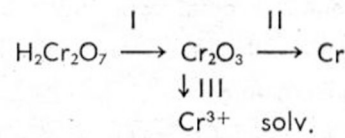
Kasper'e göre parlak krom elde edilmesi, hidrojen iyonları konsantrasyonuna bağ-

lıdır. Bu konsantrasyon, metal iyonlarının ayrılmasına engel olmayacak kadar aşağı ve oksitsiz bir kaplamayı temin için hidrolize engel olacak kadar yüksek olmalıdır. Eğer H^+ iyonları konsantrasyonu 10^{-3} 'ün altına düşerse, bazik elektropozitif bir dispersoit olan $Cr(OH)_3$ $Cr(OH)CrO_4$ meydana gelir. SO_4^{2-} yok ise dispersoit katoda göç eder ve katot yüzeyini hidrojen iyonlarından başka hiç bir iyonun geçmesine müsait olmayan kolloidal bir tabaka ile kaplar.

Knorr ve arkadaşları (23, 7, 24) hem kromla kaplama banyosunun bileşimini inceliyerek ve hem de akım - potansiyel eğrileri elde etmek suretiyle, kromik asidin redüksiyon mekanizmasını aydınlatmağa çalışmışlardır. Analitik araştırmalar (7,23) ve katyon değiştiricilerle (26) yaptıkları incelemelerle çözültide çeşitli Cr (III) kompleksleri tesbit eden Knorr ve arkadaşlarına göre (7, 24, 25) redüksiyon mekanizması şöyle özetlenebilir: Elektrot sülfat ihtiva eden veya etmeyen kromik asit çözültisine daldırmakla, üzeri çözünemeyen ve redüklenmeyen bir film tabakası ile kaplanmaktadır. Yabancı anyon mevcut ise, muhtemelen yabancı anyon ile kromat anyonu yer değiştirerek redüklenabilen ve çözünebilen bir ara ürün haline geçmektedir. Yabancı iyon ve katot metale bağlı olarak, muhtelif ara ürünleri meydana gelmektedir. Katodik redüksiyonla bu ara ürünleri redüklenirken, yabancı anyon ve kromik asit vasıtasıyla yeniden teşekkül etmektedir. Akımın artmasıyla katottaki redüksiyon hızı, ara ürünlerinin teşekkül hızını aşarsa, yeni bir basamağa atlanır. Her basamakta katodun cinsine ve yabancı anyona göre özel ara ürünleri meydana gelmektedir. III. basamakta elektrot yüzeyi serbest olup, hidrojen açığa çıkar. IV. basamak Cr^{2+} iyonu ihtiva eden kompleks ara ürünleri meydana gelir. Bu kompleks bir yandan metalleri koruma indirgenirken, diğer taraftan Cr^{3+} 'e oksitlenerek Cr^{6+} 'nın redüksiyonunu temin eder.

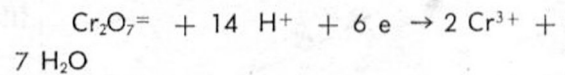
Çalışmalarında Knorr ve arkadaşları gibi elektronik potansiyostat kullanan Gerischer ve Käppel (27-28) elektron mikroskobu ile kırınım desenleri elde ederek, filmin po-

tansiyele göre yapısını değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Redüksiyon mekanizması hakkında Gerischer ve Käppel'in fikirleri diğerlerinden tamamen farklıdır: Evvelâ kromik asidin redüksiyonundan oksidik bir tabaka teşekkül etmektedir. Bu tabaka muhtelif kademelerde elektro - kimyasal olarak redüklenir. Bu redüksiyon hızla yeteri yadar negatif potansiyelde $+3$ değerliğe kadar ilerler. Aynı zamanda H^+ iyonları ile su teşkil etmek üzere oksijen de verilir. Tabakanın, yani filmin daha fazla redüksiyonu kuvvetle engellenmiştir, ancak negatif potansiyelde mümkündür. Reaksiyon şemasının basitleştirilmiş şekli:



Yukarıda çok kısa olarak belirtildiği üzere kromik asidin redüksiyonu üzerine ileri sürülen teoriler birbirlerinden çok farklıdır. Hepsinde müşterek olan husus, elektrot yüzeyinin bir filmle kapalı olmasıdır. Fakat filmin teşekkül potansiyeli, yapısı, yabancı iyonun etkisi hakkında araştırmacılar bir fikir birliğine varamamışlardır. Film teşekkülü üzerine pH'ın tesiri de az incelenmiştir. Ayrıca her bir basamakta cereyan eden reaksiyonlar tam bir kesinlikle aydınlatılamamıştır.

Metallik Kromun Cr^{6+} 'nın redüklenmesi ile meydana geldiğini iddia edenler olduğu gibi (14,29), Cr^{3+} ve Cr^{2+} 'nin redüksiyonu ile meydana geldiğini kabul edenler daha fazladır (8, 12, 13, 15, 22, 26, 27). Bir fikir birliğine varılamamış olması, kromik asidin redüksiyon mekanizmasının çok karışık oluşu ve katot yüzeyinde cereyan eden reaksiyonların birbirlerini örtmesidir.



reaksiyonunun cereyan edebilmesi için 15 iyonun bir araya gelmesi gerekmektedir. Cr^{3+} iyonu ise çözültide kompleks ve hidrotize iyon teşkil etme eğilimi gösterir. Bu da muhtemelen yavaş yürümektedir.

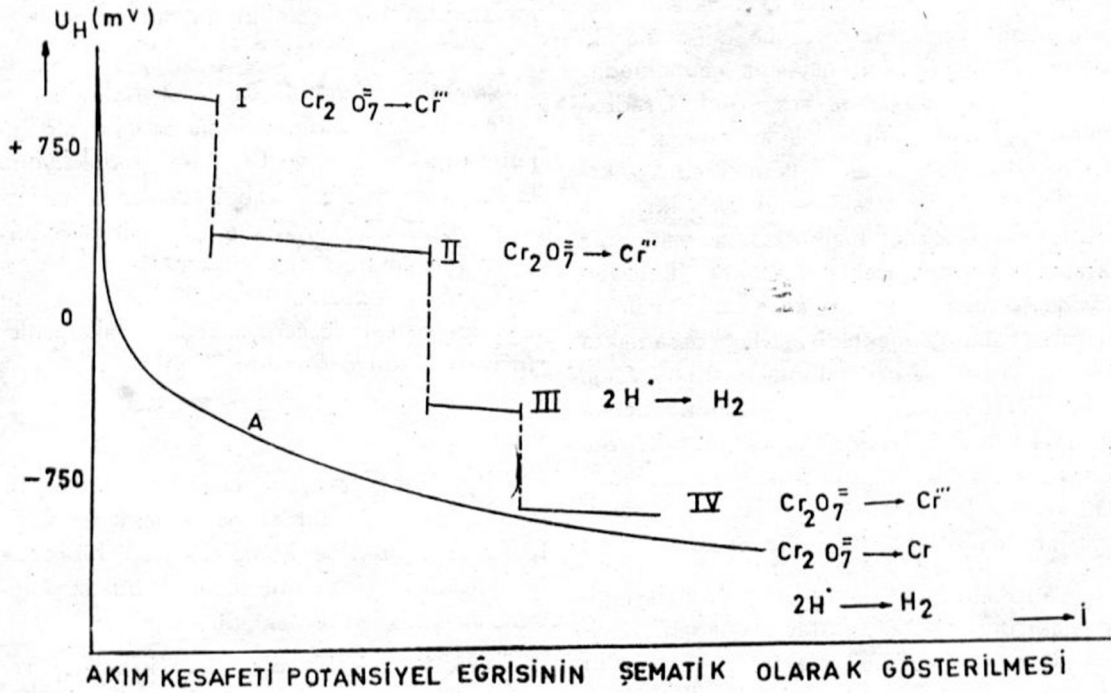
Çok karışık bir olay olan kromatin redüksiyonu, daima yabancı iyan yanında müm-

kün olduğundan, incelenen sistemi basitleştirmek ve karşılaştırma yapabilmek için yazar (30, 31) tarafından platin, altın ve paladyum elektrotlarla kromatın redüksiyonundan başka H_2SO_4 veya $HClO_4$ çözeltisi içinde metal oksidi redüksiyonları da incelenmiş ve metal oksidi redüksiyon potansiyelleri, literatürde verilen metal oksitleri redüksiyon potansiyelleri ve kromat redüksiyon basamakları ile karşılaştırılmıştır. Oksitli ve oksit tabakası redüklenmiş elektrotlarla yapılan incelemeler, elektrot metali oksidinin redüksiyon potansiyelinin kromat redüksiyon basamaklarına tekabül ettiğini göstermiştir. Kromatın redüksiyonunu geniş bir pH bölgesinde inceliyebilmek için CrO_3 yerine $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri kullanılmış ve pH, H_2SO_4 veya $HClO_4$ ilâvesi ile değiştirilmiş ve saf $K_2Cr_2O_7$ içinde ve az asitli ortamlarda kromatın redüklenmediği gösterilmiştir. Ayrıca radyoaktif sülfürik asit (32) kullanılarak filmin az

asitli ortamda I. basamaktan itibaren teşekkül ettiği ve bu filmin sütürüktürünün potansiyele göre değiştiği ve elektrot yüzeyinde krom ayrılma potansiyeline kadar kalınlaştığı ve krom ayrılma potansiyelinde de mevcut ol- tesbit edilmiştir. Teşekkül eden bu filmin asit ve bazlarda çözünürlüğü incelenerek filmin an- foter karakterde olduğu tesbit edilmiştir. Bu- na göre filmin bileşimi elektrot metalinin ok- sidine herhangi bir şekilde bağlı yabancı iyon, OH^- , CrO_4^{2-} ve Cr^{3+} ihtiva eden bir komp- leksten ibaret olabilir.

Kromatın redüksiyonunun elektrot me- tali oksidinin redüksiyon potansiyelinde ce- reyan ettiği görüşünün diğer metal elektrot- lara ne dereceye kadar teşmil edilip edilemi- yeceğini Kabasakaloğlu (4) doktora çalışma- sında etraflı bir şekilde incelemiştir. Platin, iridyum ve rodyum katotla yapılan bu çalış- ma da yukarıdaki görüşü desteklemektedir.

Şekil: 1



Referanslar :

1. a) Bunsen, Pogg. Ann., **91**, 119 (1854)
b) Reese, Amer. Chem. Soc., **22**, 158 (1899)
2. a) Mazzuchelli, Atli Acad. Linci, **12**, 587 (1930)
b) H.T.S. Bitton, U.O.B. Wescott, Trans. Farad. Soc., **27**, 809 (1931)
3. W. M. Latimer, Oxidation potentials, II. Edition, New York prentice Hall, sayfa 249 (1953)
4. M.Kabasakaloğlu, A.Ü. Fen Fakültesi, Doktora çalışması, Haziran 1966, Ankara.
5. a) W. J. Hollemonn, Bijdrage tot de Kennis van het verchromen, Antwerpen, H. J. Paleistraat 1952,
b) S. Üneri, A. Ü. Fen Fakültesi Habilitasyon çalışması, Mart 1960, Ankara.
6. N. E. Ryan, Metal Finishing, Westwood, N. J Januaryand February 1965
7. D. Reinkowski und C. A. Knorr, Zeit. für Elec. Chem., **58**, 709 (1954)
8. E. Liebreich, Zeit. für Elec. Chem., **27**, 27, 94, (1921)
9. E. Liebreich, Zeit. für Elec. Chem., **29**, 208 (1923)
10. E. Liebreich, Zeit. für Elec. Chem., **39**, 628 (1933)
11. E. Liebreich, Zeit. für Elec. Chem., **40**, 73, 707 (1934)
12. G. J. Sargent, Trans. Elec. Chem., **37**, 479 (1920)
13. N. D. Birükoff ve G. I. Melichow, Korrosion und Metal Forschung, **17**, 249 (1941)
14. a) E. Müller, Zeit. für Elec. Chem., **32**, 399 (1926), **35**, 222 (1929)
b) E. Müller ve Essin, Zeit. für Elec. Chem., **36**, 2 (1930), **42**, 361 (1937), **44**, 199 (1938), **46**, 82 (1940), **49**, 16, 280 (1943)
c) E. Müller, Arch. Metallkunde 2, 110 (1948).
15. R. Weiner, Zeit. für Elec. Chem. **42**, 377 (1936)
16. R. Weiner Zeit. für Elec. Chem. **42**, 585 (1936)
17. R. Weiner, E. Ney ve C. Schile, Metalloberfläche, **14**, 69 (1960)
18. R. Weiner, E. Ney ve C. Schile, Metalloberfläche, **14**, 7 (1960)
19. R. Weiner, ve C. Schile, Metalloberfläche, **14**, 357 (1960)
20. R. Weiner ve C. Schile, Natunwissenschaften, **47**, 1 (1960)
21. R. Weiner, ve C. Schile, Zeit. Physikalische Chemie Neue Folge, **26**, 3/4, 248 (1960)
22. Ch. Kasper, Jour. Nat. Bur. Stand. **9**, 353 (1932), **14**, 693 (1935)
23. M. Frey ve C. A. Knorr, Zeit für Elec. Chem., **60**, 1093, (1956)
24. M. Breiter, H. Feigl ve C. A. Knorr, Zeit., für Elec. Chem., **60**, 1089 (1956)
25. H. Feigl ve C. A. Knorr, Zeit., für Elec. Chem., **63**, 239 (1959)
26. C. A. Knorr, G. Münster ve H. Feigl, Zeit., für Elec. Chem., **63**, 59 (1959)
27. a) H. Gerischer, Zeit, Physikalische Chemie Neue Folge **8**, 358 (1956), Elec. Chim. Acta **1**, 1 (1959)
b) H. Gerischer ve M. Käppel, Zeit. Physikalische Chemie Neue Folge **20**, 84 (1959) Zeit. für Elec. Chem., **64**, 235 (1960)
28. H. Gerischer und M. Käppel, Zeit. für Elec. Chem., **61**, 463 (1957)
29. F. Abburn, A. Brenner, Trans. Elec. Chem. Soc., **96**, 347 (1948)
30. S. Üneri, de la Faculté des Sci. de L'université D'Ankara, serie: B Chim., Tome X, 7 (1962)
31. S. Üneri, Com. de la Faculté des Sci. de L'université D'Ankara, Serie B, Chim., Tome X 31 (1962)
32. S. Üneri, Com. de la Faculté des Sci. de L'université D'Ankara, Serie B, Chim., Tome X 59 (1952)

Cr-Fe ALAŞIM KAPLAMALARI YAPIMI VE ÖZELLİKLERİ

Mustafa DORUK

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
ANKARA

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, Cr-Fe alaşım kaplamalarının yapımı için yeni usuller geliştirmek ve bu kaplamaların çeşitli özelliklerini saf krom kaplamalarındaki ile mukayeseli olarak incelemektir. Kaplama usullerinin geliştirilmesinde, Türkiye de üretilmekte olan ferro-kromun değerlendirilmesi esas alınmıştır. Ferro-kromun sulu H_2CrO_4 çözeltileri içindeki anodik işleminden sağlanan elektrolit Cr-Fe alaşım kaplamalarının yapımı için elverişli bulunmuştur.

Cr-Fe alaşım kaplamalarının çeşitli özellikleri yanında, üzerine kaplandıkları malzemenin yorulma dayanımını etkisi geniş olarak araştırılmıştır. Kaplamalar, karbonlu çeliklerin kuru yorulma dayanımı yaklaşık olarak 1/3 oranında düşürmektedirler. Buna karşılık 3 % NaCl çözeltisi içindeki hasar yüzdesi çok daha azdır. Bu bulgular, Cr-Fe alaşım kaplamalarının koroziyon ortamlarında iyi verimle kullanılabileceklerini gösterir niteliktedir.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF ELECTRO-DEPOSITED Cr-Fe ALLOYS

Mustafa DORUK

Department of Metallurgical Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey

ABSTRACT

The aim of this work was to develop new methods for the production of Cr-Fe alloy deposits and to investigate some of their properties in comparison with those of pure Cr-deposits. The utilization of Turkish-made ferro-chromium for this purpose was an important aspect of the work. The electrolyte obtained from anodic treatment of ferro-chromium in aqueous H_2CrO_4 solution was found to be well suited for the electro-deposition of Cr-Fe alloys.

Beside many other properties of Cr-Fe alloy deposits, special attention was given to their effect on the fatigue strength of the underlying metal. The dry fatigue strength of plain carbon steels is reduced by approx. 1/3 due to the deposit, whereas the corresponding loss in strength in 3 % NaCl solution has been found to be negligible small. These results show, that Cr-Fe alloy deposits may successfully be used in corrosive environments.

GİRİŞ

Cr ve Fe'i alaşım olarak diğer bir metal üzerine kaplamak pek çok sayıdaki araştırma ve geliştirme çabalarının konusu olmuştur. Bunlardan elektrokimyasal yolu kullananlar A.Brenner¹ tarafından etraflı olarak eleştirilmiştir. Cr-Fe alaşım kaplamalarının yapımı için iki cins elektrolit kullanılmıştır:

1. Kromik asit ve iki değerli Fe-tuzlarından hazırlanan çözeltiler içinde yapılabilen kaplamaların en önemli özelliği fazla miktarda oksijen ihtiva etmeleridir. Demir ve oksijen miktarları oranının pek çok kaplama için yaklaşık olarak aynı değerde bulunması, Fe'in oksitlenmesi olarak kaplamaya katıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Fakat bu oksitleri kimyasal veya elektrokimyasal bir yolla ayırarak kristalografik yapı ve cins tayinine gidilmemiştir. Bu güne kadar gerçekleştirilebilmiş Fe-miktarlarıyla (en çok 9 %), Cr-Fe alaşım kaplamalarının fiziki özellikleri Cr kaplamalarinkine yakın bulunmuştur. Fe-miktarının kaplamanın çeşitli özellikleri üzerine etkisini sistemli olarak inceleyip kullanılır bazı sonuçlara varmak mümkün olmamıştır.

2. Üç değerli Cr- ve iki değerli Fe-tuzlarından hazırlanan çözeltilerden kaplama genellikle daha başarılı yapılabilmekle beraber, hiçbir usul endüstriyel çapta uygulamaya imkân verecek ölçüde geliştirilememiştir. Bu kaplamaların en önemli mahzuru kırılgan, gerilimli ve çatlaklı bir yapıya sahip olmalarıdır. Kromun düşük bir verimle kaplandığı bilinen bir gerçektir. Bu durum, katot yüzeyinde tutunan difüzyon tabakasının pH-değerini yükseltir ve krom tuzlarının hidrolize olarak katot tabakası içinde ayrışmalarını sağlar. Bu yolla kaplama bileşimine giren oksitler yetersiz bulunan fiziksel özelliklerin başlıca nedenidir. Üç değerli krom tuzlarından hazırlanan elektrolitlerle sağlanmış bulunan kaplama verimleri 40 % yakınındadır.²

Yoğun araştırma ve geliştirme çabalarına ve bazı yönlerden sağlanmış başarılarla rağmen Cr-Fe alaşım kaplamalarını endüstriyel anlamda değerlendirmek mümkün olmamıştır. Bu çalışma, Cr-Fe alaşım kaplamalarının geliştirilmesi sonuna bir katkı olarak öngörülmesi ve uygulanmıştır. Türkiye'de imal edilmekte olan ferro-kromun bu amaç için değerlendirilmesi çalışmanın en önemli özellikleri arasındadır.

FERRO-KROMUN ANODİK ÇÖZELİMİ

Cr-Fe alaşım kaplamalarının yapımında kullanılan elektrolitler, ferro-kromu bazı asit çözeltiler içinde elektrokimyasal işleme terkederek elde edilmişlerdir. M. J. Udy³ bu yolu ferro-kromdan saf krom elde etmek için kullanılmıştır. Bu araştırmacı, ferro-kromun sulu H₂SO₄ içindeki anodik işlemi ile kazandığı çözeltiyi kademeli olarak kaynatıp demiri demir sulfat olarak çöktürmüştür. Bu yolla kazanılmış olan saf kromik asit Cr-kaplama için elverişli bulunmuştur. Ferro-kromun sulu H₂SO₄ içinde anodik çözeltiminden elektrolit Cr-Fe alaşım kaplaması vermemiştir. Bunun başlıca nedeni kromik asit elektrolitine özgü olan, kromik asit/yabancı asit dengesinin sağlanamamış olmasıdır. M.J. Udy'nin pratik amaçlı bu çalışması dışında Cr-Fe alaşımlarının anodik tutumuyla ilgili herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

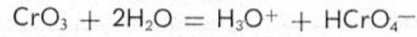
Bu çalışmada ferro-kromun 1N-H₂SO₄, 1N-HNO₃ ve 1N-H₂CrO₄ içindeki anodik polarizasyonu incelenmiş ve anodik çözeltim verimi tayin edilmiştir. Polarizasyon direnci 1N-HNO₃ için en düşük ve 1N-H₂CrO₄ için ise en büyüktür (Şekil 1). Farklı iki anodik akım yoğunluğu için (10 ve 20 Amp/cm²) bulunan verimler (Cr+Fe) ve yalnız Cr için Şekil 2 de verilmiştir. Verimler akım yoğunluğu ile artmakta ve 1N-HNO₃ ve 1N-H₂SO₄ için 87.5 - 95 % arasında değerler almaktadır. Şekil 2 deki verimler kullanılan anodik işlem süresinin (30 dakika) ortalama değeridir. Anodik çözeltim veriminin zamana bağlı değişimi bu çalışmada incelenmemiştir. Ancak bu sonuçlar ferro-krom anodun değişik asit çözeltiler içinde 100 % e yakın bir verimle işlenebileceğini gösterir niteliktedir.

Ferro-kromun H₂CrO₄ içindeki anodik çözeltiminden kazanılan elektrolit Cr-Fe alaşım kaplamalarının yapımı için en elverişli olanıdır. Bu elektrolit krom ve demir iyonlarını bir arada taşımakta ve kromik asit elektroliti için çok önemli olan kromik asit yabancı asit denge problemini ortadan kaldırmaktadır. Kaplama için uygun bulunan iyonlar asit veya o asit kökünü taşıyan tuzların ilavesi ile belirli miktarlarda elektrolit içinde sürülürler. Bu iyonların miktarını ölçmek ve belirli sınırlar içinde tutmak bugüne kadar

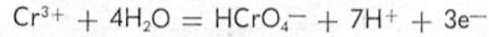
yerleşmiş olan analiz usulleri ile kolayca gerçekleştirilir. Ferro-kromun H₂CrO₄ içindeki anodik çözeltiminden kazanılan elektrolit SO₄= iyonlarının ilavesi ile Cr-Fe alaşım kaplaması vermiştir.

Gerek anodik işlem ve gerekse kaplama esnasındaki elektrod reaksiyonlarının açıklığa kavuşturulması ancak kullanılan elektrolitin iyonik durumunun bilinmesi ile gerçekleştirilir. Bu konuda Potansiyel-pH diyagramları⁴ faydalı olabilir. Örnek olarak Şekil 3 de Fe-H₂O sistemi için Potansiyel-pH diyagramı verilmiştir. Ferro-kromun anodik işlemi esnasındaki reaksiyonlar bildirildiği takdirde, bu reaksiyonlar için özgü olan potansiyel termodinamik verilere dayanılarak bulunabilir:

Kromik asidin (CrO₃) su ile reaksiyonu



denkleme uygun olarak yer alır. H₂CrO₄ miktarı ihmal edilecek kadar azdır. Ferro-kromun bu çözelti içindeki işlemi kromun üç değerli krom iyonlarına dönüşmesini sonuçlar. Anodik işlemin belli bir süre devamından sonra Cr³⁺ iyonları ile başlangıçta mevcut olan HCrO₄= iyonları arasında aşağıda verilen denge kurulur:



Bu dengeye özgü olan potansiyel -1.35 Voltur. Şimdi bu dengeye Nernt'in deklemini uygulayalım:

$$E = 1.35 - 0.1379\text{pH} + 0.0197\log\frac{(\text{HCrO}_4^-)}{(\text{Cr}^{3+})}$$

Anodik işlem esnasında üretilen Cr³⁺ iyonlarının miktarı başlangıçta mevcut olan HCrO₄= iyonlarının miktarına eşit kabul edilirse ve pH=0 için E=1.35 Volt elde edilirki bu potansiyel yakınında HCrO₄= ve CrO₇= iyonlarının yan yana bulunacağı Cr-H₂O sistemine ait Potansiyel pH diyagramından açıkça görülür. Gene Fe-H₂O sisteminin diyagramında Fe³⁺ iyonlarının çoğunlukta olacağını ortaya koyar (Şekil 3).

Ferro-kromun kromik asit çözeltisi içindeki anodik işleminden doğan elektrolitin pH-değeri 0.5 - 1 arasında değişmiştir. pH=1 için E=1.212 Voltur. pH değerinin daha da yükselmesi halinde bir miktar Cr³⁺ iyonunun HCrO₄= yanında yer almasını beklemek gerekir.

Bu bileşimdeki bir elektrolitten Cr ve Fe'in hangi reaksiyonlarla katotta toplandığına dair herhangi bir çalışma yapılamamıştır. Kromik asitten hazırlanan elektrolitlerde elektrokimyasal indirgeme olayının iki kademeli olduğu kabul edilmektedir. Bu teoriye göre ikinci kademe Cr³⁺ iyonlarının metalik duruma indirgenmesinden ibarettir. Yukarıdaki analizlere göre HCrO₄=

ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — iyonlarını taşıması gereken elektrolitte, katotta toplanan krom ve demirin gerçek kaynağını tahmin etmek ve reaksiyonlarını yazmak için gerekli araştırmalar bu çalışmanın çerçevesi dışında bırakılmıştır.

KAPLAMA VERİMİ

Deney elektroliti ile sağlanabilen kaplama verimleri yabancı asit miktarı ve katottaki akım yoğunluğuna bağlı olarak incelenmiştir. Bu değişkenlere ek olarak başlangıç CrO_3 — miktarı 50, 100 ve 150 gr/l olarak kademelenmiştir. Deneylerin verdiği sonuçlar Şekil 4 ve 5 de görülmektedir. Deneylerde kullanılan yabancı iyon SO_4^{2-} — olup elektrolite MgSO_4 olarak verilmiştir. Kaplama verimi başlangıç kromik asit miktarı 50 gr/l. olan elektrolitle yüksek değerlere erişmiş ve SO_4^{2-} — iyonları miktarına paralel bir artış göstermiştir. Fakat bu kaplamaların pek çoğu çatlaklı ve toz halindedir. Başlangıç kromik asit miktarı 150 gr/l. olan elektrolit ise en yüksek kaplama verimlerini (CrO_3)/(SO_4^{2-}) = 50 koşulu altında vermiş ve SO_4^{2-} — iyonları miktarını artırılması ile verim düşmüştür.

Yabancı iyon miktarının başlangıç kromik asit miktarları fazlaca farklı olan bu iki elektrolitle görülen etkisini yaklaşık olarak yorumlamak mümkün görünür: Başlangıç kromik asit miktarı fazla olan elektrolit yabancı iyon miktarına karşı hassasiyet göstermiştir. Bu kromik asit elektrolitlerine özgü bir durumdur. Fakat başlangıç kromik asit miktarının azaltılması ile elektrolit bileşimi yönünden fevkalâde farklı bulunmaktadır. Verimin yabancı iyon miktarına bağlı olarak artışının nedenleri bilinmemektedir.

Kaplama verimi akım yoğunluğu ile artmaktadır. Bu bulgu elektrokimyasal metal kaplamasıyla elde edilen sonuç ve edinilen tecrübe ile tam bir uyuma içindedir. Kaplama veriminin yükseltilmesi için akım yoğunluğunu artırmak her türlü koşullar altında yararlanılabilir bir usul değildir. Çünkü, kaplamalar alçak akım yoğunluklarında iyi bir doku ile yapılabilirken akım yoğunluğunun artırılması ile hasar görürler.

KAPLAMA İÇİNDEKİ DEMİR MİKTARI

Kaplama bileşimine katılan demir miktarı ekte izahlanan usulle fotometrik olarak bulunmuştur. Yabancı iyon ve kromik asit miktarlarına bağlı olarak elde edilen Fe-miktarları Şekil 6 da verilmiştir.

Kaplamadaki demir miktarı, elektrolit içindeki Fe-iyonları ve yabancı iyon miktarına paralel olarak artmaktadır. Bazı koşullar altında Fe miktarı 15 % yakını bulmuşsa da bu miktarın tamamıyla katı çözeltiye katıldığını ileri sürmek

mümkün değildir. Birçok araştırmacı tarafından bulunmuş olan yüksek oksijen miktarı, Fe'in önemli bir kısmının oksitlenmiş olarak alaşımda yer aldığını gösterir niteliktedir.

Bu çalışmada, kaplamadaki oksijen miktarının bulunması yoluna sapılmamış ancak oksitlerin elektrokimyasal bir yolla katı çözeltiden ayrılarak X-ışınları yardımı ile kristalografik yapı ve cins tayinine gidilebileceği umulmuştur. Bu amaçla, Cr-Fe alaşımları içindeki fazların ayrımı için başarı ile kullanılan alkollü hidroklorik asit çözeltisi denenmiş fakat sonuca gitmek mümkün olmamıştır. Bu durum oksitlerin çok ince bir dağılıma sahip olmalarıyla izahlanabilir. Bu sorunun çözülmesi daha geniş çaplı bir araştırmayı gerektirir.

KAPLAMANIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Bu başlık altında kaplamanın sertlik, yorulma dayancı ve korozyon dayancı ile ilgilenilmiştir. Kaplama veriminin incelenmesinde kullanılmış olan değişkenlerin sertlik üzerine etkisini Şekil 7 ve 8 de verilen Sertlik-Akım Yoğunluğu grafiklerinden değerlendirmek mümkün değildir. Çünkü, bu deneylerde kaplama işleminin süresi aynı tutulduğundan kaplama kalınlığı sağlanan kaplama verimine uygun olarak değişmiştir. Bu grafiklerde görülen sertlik yükselimini artıran kaplama kalınlığına bağlamak gerçeği bir değerlendirme olur.

Krom kaplamaların en önemli özelliklerinden biri üzerine kaplandığı metalin yorulma dayancını büyük ölçüde düşürmesidir. Bu etki, krom kaplamanın çatlaklı olması veya çok yüksek olan iç gerilimlerin varlığı ile izah edilir. Bu koşullar altında yorulma çatlaklarının başlangıcını kaplama içinde mevcut hatalardan alması beklenir. Bu çalışmada gerçekleştirilmiş olan Cr-Fe alaşım kaplamasının mikroskop altında çatlaksız bir görünüme sahip olması yorulma dayancının daha yüksek olabileceği görüşüne yer vermiştir. Havada ve 3 % NaCl çözeltisi içinde yapılan deneylerin sonuçlarını kısaca özetliyelim:

1. Gerek Cr'la ve gerekse Cr-Fe alaşımı ile kapalı olan numunelerin yorulma dayancı, kaplanmamış numunelerinkinden düşüktür. Deney malzemesi olan 0.6 % karbonlu çelik, Cr-Fe alaşımı ile kaplanınca bu düşme yaklaşık olarak 30 % dur. Cr'la kaplanmış numuneler için bulunan düşmelerde aynı seviyededir. Bu sonuçlar, başlangıçta çatlaksız bir dokuya sahip olan Cr-Fe alaşım kaplamasının yüksek iç gerilimlerin etkisi ile daha yüklemenin başında çatlak aldığını gösterir.

2. 3 % NaCl çözeltisi içinde bulunan düşmeler havada bulunmuş yorulma dayancıları ile mu-

kayeseli olarak Şekil 9 ve 10 da verilmiştir. Düşme miktarı kaplanmamış ve Cr-Fe alaşım kaplı numuneler için farklıdır. 10^7 yük değişim sayısı için düşme miktarı kaplanmamış numuneler için 27 % dir. Buna karşılık, Cr-Fe alaşımı ile kapalı numunelerde bu fark aynı yük değişim sayısı için ihmal edilecek kadar azdır. Bu tür bulgular, Cr-Fe alaşım kaplamalarının sıvı korozif ortamlar içinde iyi bir verimle kullanılabileceğini gösterir niteliktedir.

3. Çeliğin sıvı korozif ortamlar içinde belirli bir yorulma sınırına sahip olmadığı bilinen bir gerçektir. Fakat korozif ortamlar temas halinde bulunan üst yüzeyin korozyona dayanıklı bir tabaka ile kaplanması halinde yorulma sınırının belirlenip belirmeyeceği kesinlikle bilinmemektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilmiş en uzun deney süresi 2.5×10^7 yük değişim sayısıdır. Bu ömür alanı içinde yapılan deneyler yukarıdaki sorunu çözümlemeye yeterli olmamışlardır. Bu bakımdan daha uzun süreli deneylerin yapımı zorunlu görünür.

SONUÇLAMA

Yukarıda kısa bir inceleme ve değerlendirilmeye terkedilen bulguları kısaca özetliyeelim:

1. Ferro-kromun asit çözeltisi içindeki anodik işleminden kazanılan elektrolit, Cr-Fe alaşım kaplaması vermektedir.

2. Bu elektrolit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- ve Fe^{3+} iyonlarını taşımaktadır. Ancak artan pH-değeri ile bir miktar Cr^{3+} iyonunda çözelti bileşimine katılmasını beklemek gerekir.

3. Elektrolit bu durumuyla karışık bir iyonik dengeye sahiptir. Kaplama işlemi esnasındaki reaksiyonların tesbiti etrafılı araştırmaların yapımını gerektirecektir. Bu tür araştırmaların elektrokimyasal teori yönünden katkı olmaları beklenabilir.

4. Kaplama içindeki demir miktarını bazı değişkenlerle kontrol etmek mümkündür. Fakat demirin alaşım içindeki durumu hakkında katkı sayılabilecek özellikte sonuçlara varılamamıştır.

5. Bazı koşullar altında kaplama verimi yüksek sayılabilecek değerlere ulaşmıyorsa da, kaplamanın zaman zaman hatalı olması bu faydayı tam olarak değerlendirmeye engeldir.

6. Cr-Fe alaşım kaplaması, üzerine kaplandığı malzemenin yorulma dayancını saf krom kaplamalarinkine mukayese edilir ölçüde düşürmektedir. Buna karşılık korozif ortam içindeki dayanç kaybı fevkalâde düşük olup, Cr-Fe alaşım kaplamalarının bu yönden değerlendirilmesi mümkün olabilir.

7. Cr-Fe alaşım kaplaması ile ilgili pek çok sayıdaki çözümlememiş sorunlara bir katkı ol-

ması amacıyla plânlanmış ve uygulanmış bu çalışmanın sonunda mevcut bilgi ve tecrübe bu cins kaplamanın endüstriyel çapta uygulanmasını zorlayacak yeterlikte değildir.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiş olan MAG 46 sayılı araştırma projesinin bir parçasıdır.

YAYINLAR

1. A.Brenner, Electrodeposition of alloys, Cilt 2, S. 110. Academic Press, New York (1963).

2. C.A.Snavely, C.L.Faust, ve J.E.Bride, Electrodeposition of chromium and alloys thereof. U.S.Patent 2,693,444 (1954).

3. M.J.Udy, Manufacture of chromic acid. U.S. Patent 1,878,918 (1932).

4. M.Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford (1966).

EK.

Kaplama içindeki Fe-miktarının fotometrik usulle tesbiti

1. Kaplanmış olan numune anod olarak 5 % lik H_2SO_4 içinde daldırılır ve paslanmaz çelikten bir katot yardımı ile kısa bir süre anodik işleme terkedilir. Hücreden geçen akımın numune potansiyelini transpasif sahaya itecek büyüklükte seçilmesi gerekir. Bu alanda Cr, Cr^{6+} ve Fe'de Fe^{3+} olarak oksitlenir. Bu işlemde anod ve katot hacimlerinin bir diyaframla ayrılması gerekir.

2. Anod hacmi içindeki çözelti 500 ml lik ölçme balonuna aktarılır ve 1N-Sodyum-tio sülfat ile titrasyona terkedilerek krom miktarı bulunur.

3. Titrasyonu bitmiş olan çözelti 500 ml lik ölçme balonuna aktarılır ve markaya kadar saf su doldurulur.

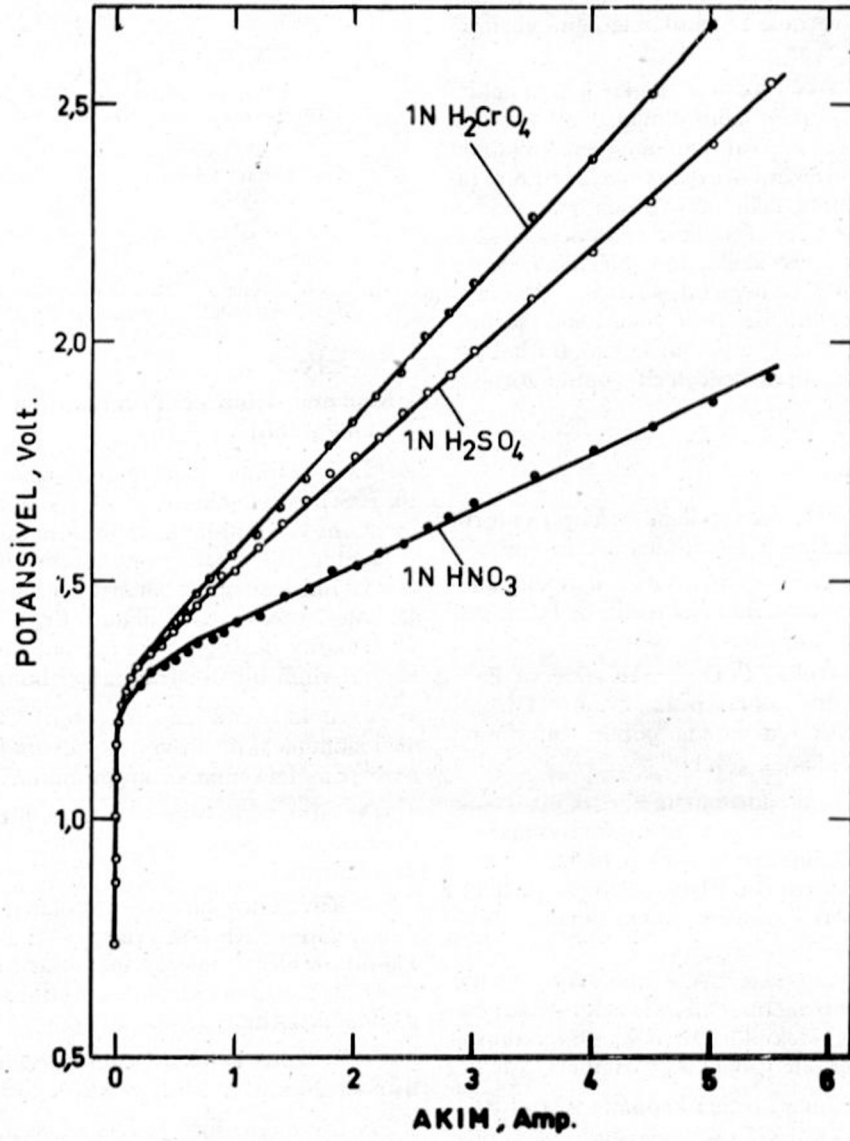
4. Kuvvetlice karıştırılmış olan çözeltiden ihtiyaca göre belirli miktarlar (5-100 ml) alınarak 100 ml lik ölçme balonlarına aktarılır ve markaya kadar saf su doldurulur. Çözelti bir çalkalama kabına aktarılır.

5. 10 % luk hidroksilaminhidroklorid çözeltisinden 2 ml ilâve edilir ve kuvvetlice çalkalanır.

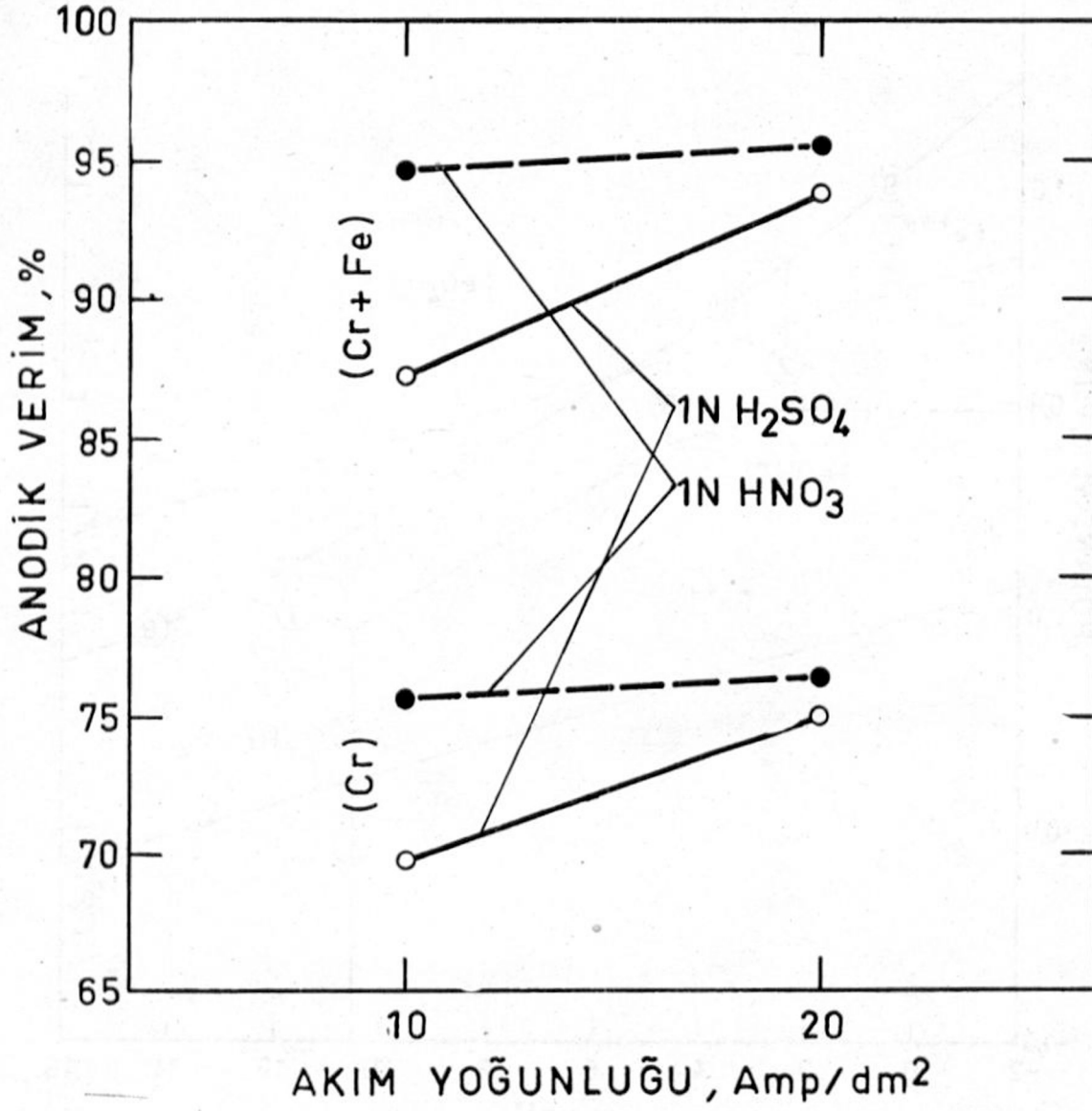
6. Bir dakikalık beklemeden sonra 5.0 ml tampon çözeltisi (oda sıcaklığında doymuş hale getirilen amonyumasetat çözeltisinden 280 ml lik bir miktar 500 ml e inceltir) ve 0.1 % lik Dipyrityl çözeltisinden 2.0 ml ilâve edilir. Çözelti saf su ilâvesi ile 110 ml e inceltir.

7. Böylece kırmızı renk alan çözelti kuvvetlice karıştırıldıktan sonra fotometrik olarak ve sadece saf su ile hazırlanmış kör numuneye karşı 492 ve 546 nm dalga boylarında ölçülür.

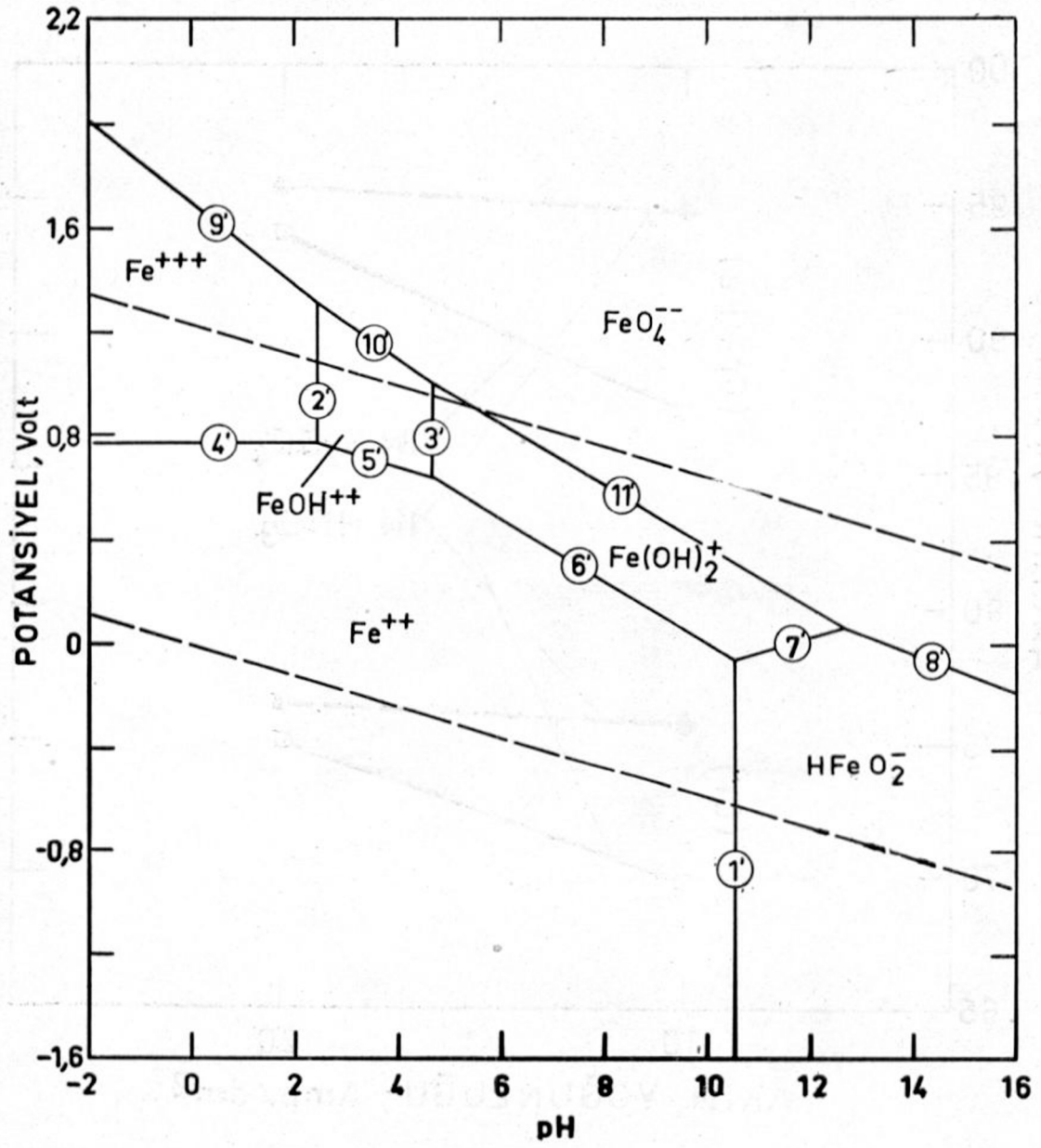
8. Mohr-tuzu ile hazırlanan kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak demir miktarı bulunur.



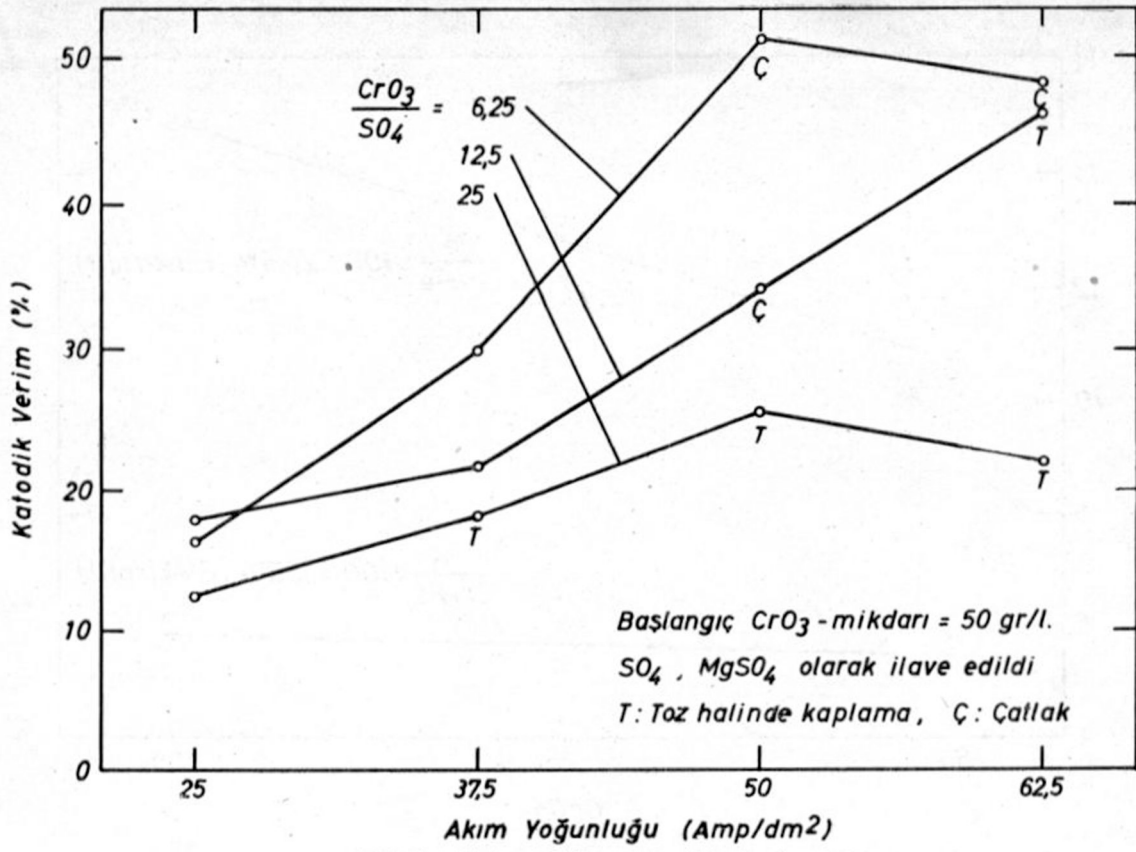
Şekil 1 : Ferro-kromun çeşitli ortamlarda anodik polarizasyonu.



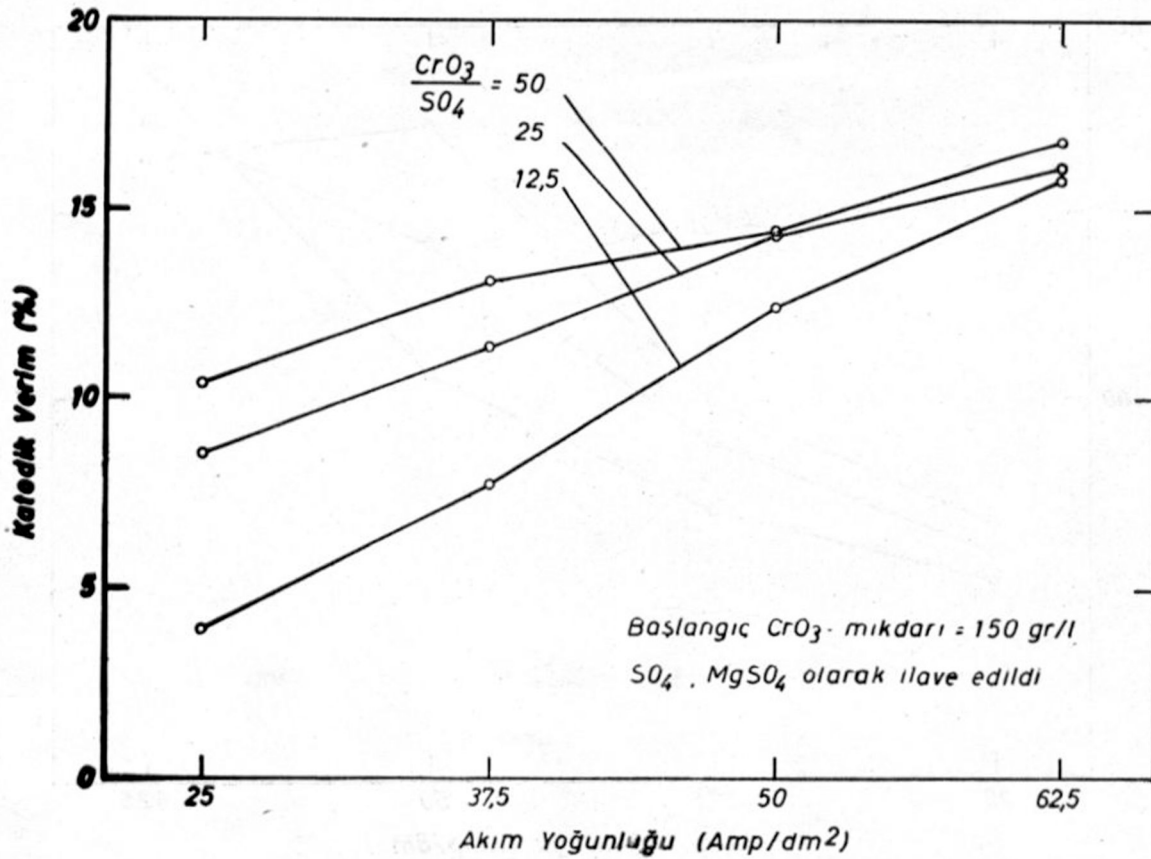
Şekil 2 : Ferro-kromun 1N-H₂SO₄ ve 1N-HNO₃ içindeki anodik çözeltim verimleri.



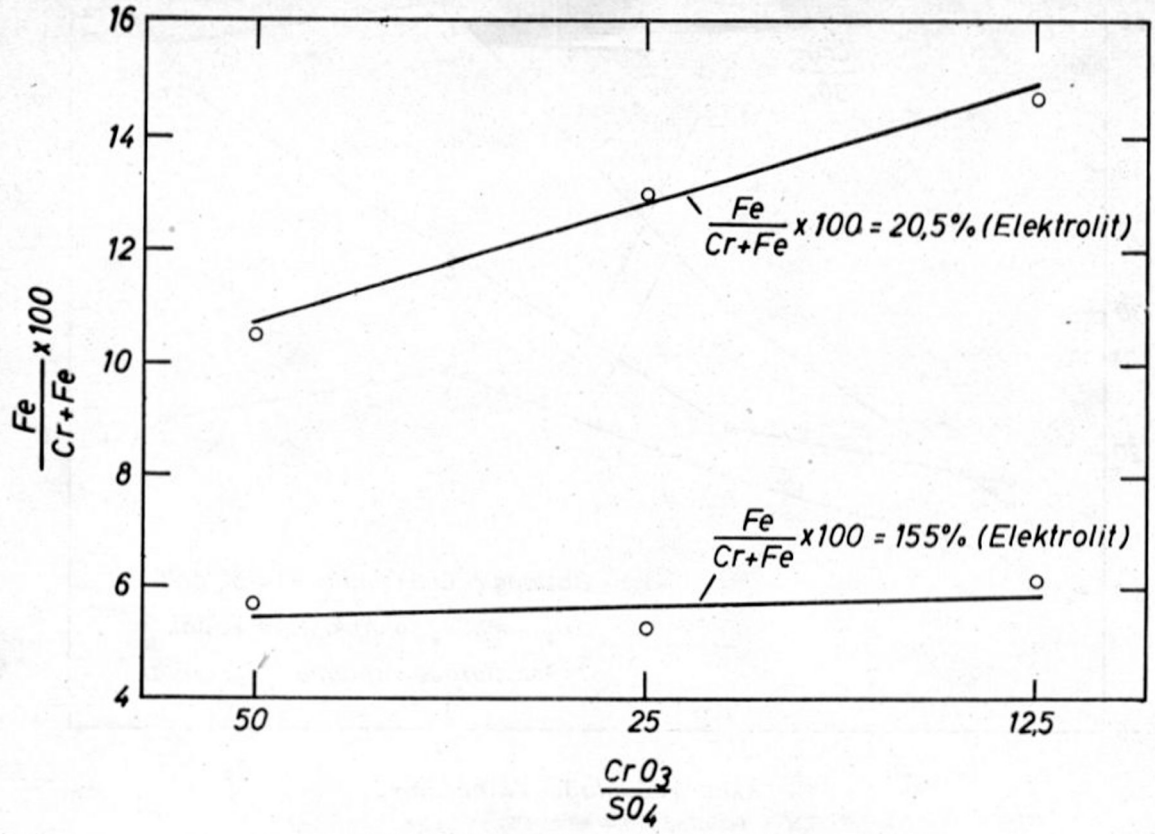
Şekil 3 : Fe-H₂O sisteminin Potansiyel-pH diyagramı.



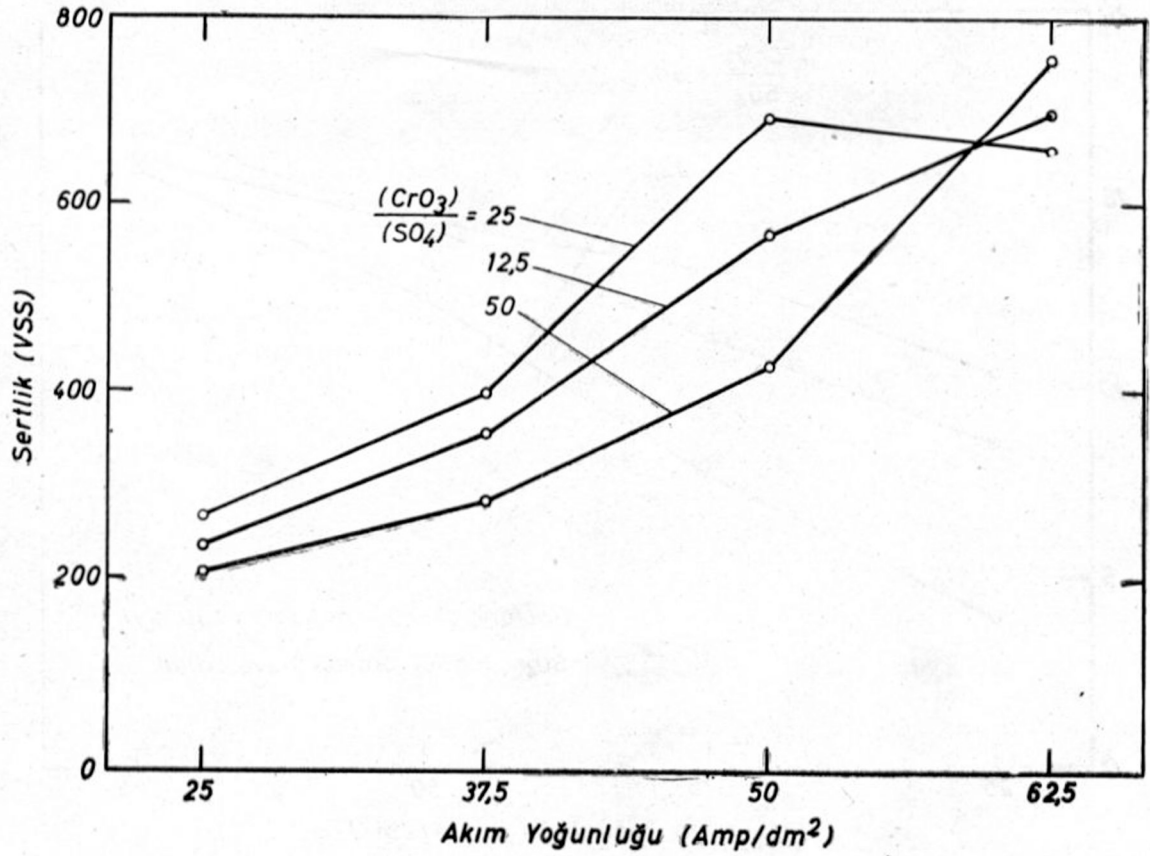
Şekil 4 : Başlangıç CrO_3 — miktarı 50 gr/l. olan elektrolit için kaplama verimleri.



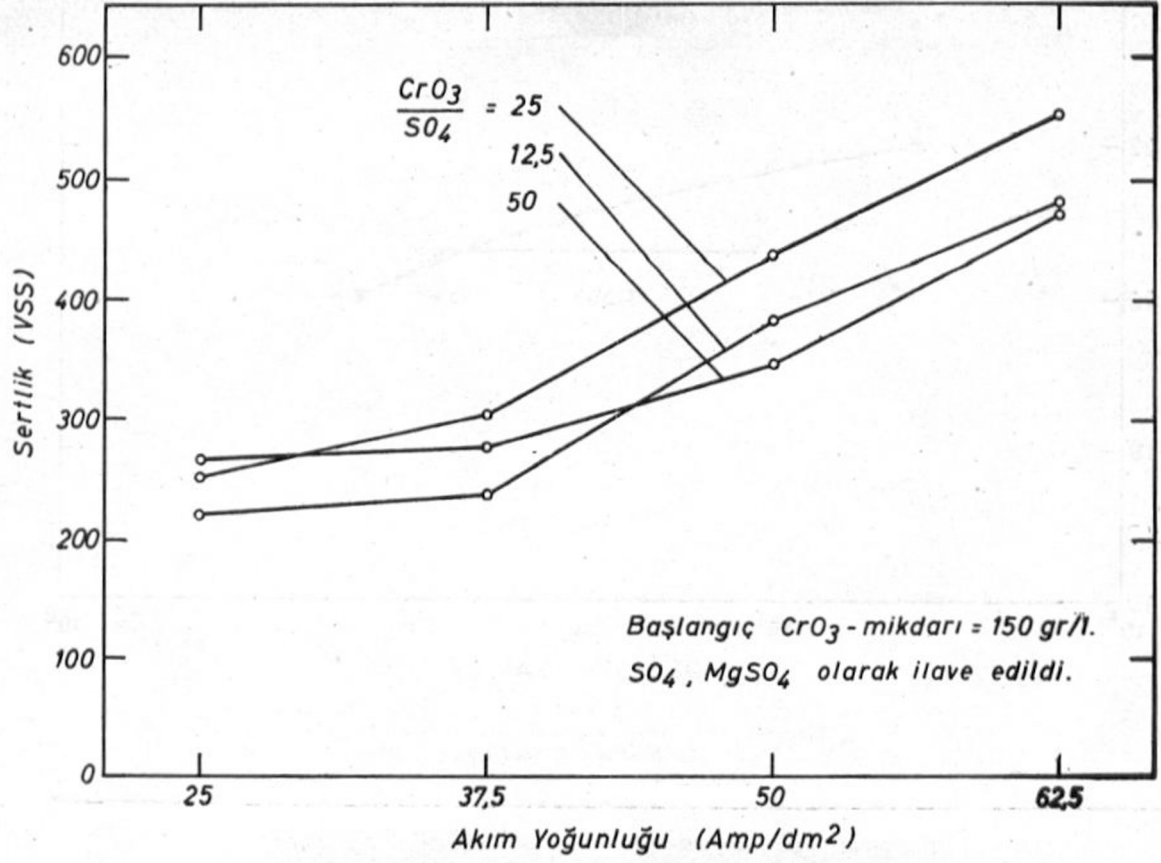
Şekil 5 : Başlangıç CrO_3 — miktarı 150 gr/l. olan elektrolit için kaplama verimleri.



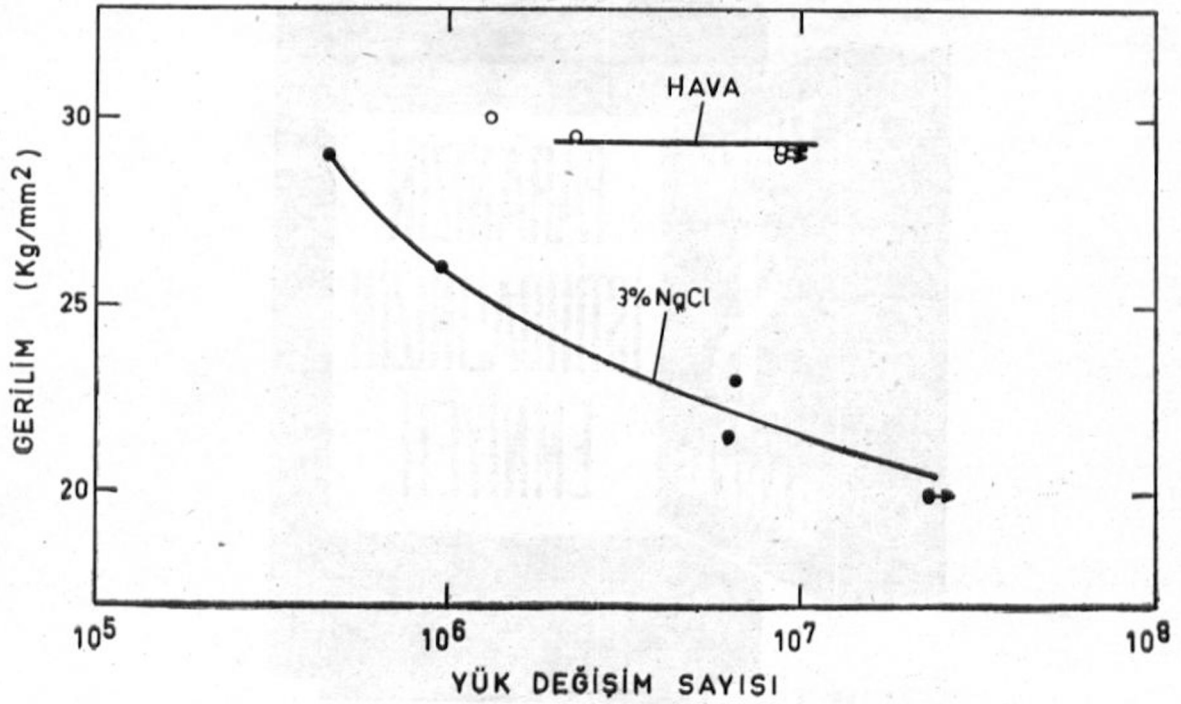
Şekil 6 : Kaplama bileşimine katılan demir miktarı.



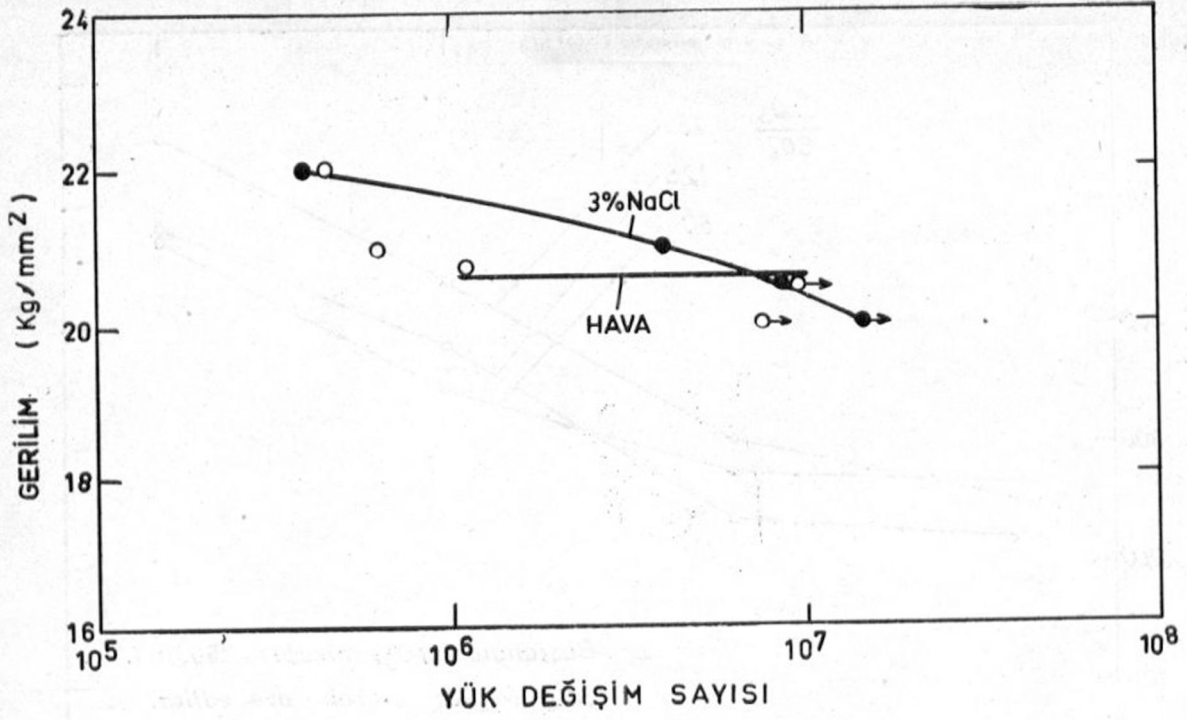
Şekil 7 : Başlangıç CrO_3 — miktarı 100 gr/l. olan elektrolitten yapılan kaplamanın sertliği.



Şekil 8 : Başlangıç CrO_3 — miktarı 150 gr/l. olan elektrolizden yapılan kaplamanın sertliği.



Şekil 9 : 0.6 % karbonlu çeliğin hava ve 3% NaCl içindeki yorulma dayanımları.



: 01 1145 Cr-Fe alaşımı ile kaplanmış olan 0.6 % karbonlu çeliğin hava ve 3 % NaCl içindeki yorulma dayançları.

