

Cr(VI) elektrokaplama banyolarının Cr(III) banyolarına dönüştürülmesinde etkin faktörlerin belirlenmesi

Ramazan Katırcı^{1*}, Abdulaziz Altınsarı²

¹Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sivas, Türkiye,

²Karabük Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Karabük, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Alınma: 10.06.2021

Kabul: 24.08.2021

Anahtar Kelimeler:

Cr(III) elektrokaplama

Cr(VI) elektrokaplama

banyosu

Kimyasal dönüşüm

Metal kaplama

ÖZET

Krom (Cr) kaplama dekoratif ve fonksiyonel amaçlı yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yüksek sertlik, parlak görünüm, mükemmel aşınma ve korozyon direncine sahiptirler. Cr(VI) toksik bir malzemedir. Bu yüzden Cr(VI) banyolarından elde edilen Cr kaplama, çalışan sağlığı ve çevre açısından büyük risk oluşturmaktadır. Bu yüzden benzer kalite ve özelliklere sahip, ayrıca toksik ve çevreye zararlı etkisi olmayan Cr(III) banyoları, Cr(VI)'ya iyi bir alternatiftir. Daha az zararlı ve kolay arıtılabilir olması tercih sebebidir. Bu makalenin amacı, mevcut Cr(VI) banyolarının uygun maliyetle Cr(III) banyosuna dönüştürülerek doğaya deşarjının önlenmesidir. Bunu sağlamak için 3 farklı firmadan Cr(VI) kaplama banyosu toplanmış, kimyasal dönüşüm yöntemi ile Cr(III) kaplama banyosuna dönüştürme çalışması yapılmıştır. Dönüşüm sırasında Cr kaplamanın kalitesini etkileyen önemli faktörleri belirlemek için deneysel tasarım metodolojileri uygulanmıştır. Ana faktörlerin etkilerini ve etkileşimlerini belirlemek ve dönüşüm sürecini optimize etmek için ½ kesirli faktöriyel deney tasarım metodu kullanılmıştır. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve optimum dönüşüm parametreleri belirlenmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda girişkenliğe etki eden en önemli parametrenin kömürleme pH'ı olduğu gözlenmiştir. Bazik ortamda aktif kömürün ortamdaki safsızlıkları daha iyi uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Parlaklığa etki eden en önemli parametresinin ise Cr(III) kompleksleşme reaksiyon süresi olduğu bulunmuştur.

Determination of effective factors in conversion of Cr(VI) electroplating baths to Cr(III) baths

ARTICLE INFO

Received: 10.06.2021

Accepted: 24.08.2021

Keywords:

Cr(III) electroplating

Cr(VI) electroplating bath

Chemical conversion

Metal plating

ABSTRACT

Chrome (Cr) plating is widely used for decorative and functional purposes. They have high hardness, bright appearance, excellent wear and corrosion resistance. Cr(VI) is a toxic material. Therefore, Cr coating obtained from Cr(VI) baths has a great risk in terms of employee health and the environment. Therefore, Cr(III) baths, which have similar quality and properties, and do not have toxic and harmful effects to the environment, are a good alternative to Cr(VI). It is preferred because it is less harmful and easily purified. The aim of this study is to convert existing Cr(VI) baths into Cr(III) baths at an affordable cost and to prevent their discharge into nature. In order to achieve this, Cr(VI) plating bath was collected from 3 different companies, and chemical conversion process was performed to convert it into Cr(III) plating bath. Experimental design methodologies were applied to identify the important factors affecting the quality of the Cr coating during conversion. The ½ fractional factorial experimental design method was used to determine the effects and interactions of the main factors and to optimize the conversion process. The results were evaluated statistically and optimum conversion parameters were acquired. As a result of the statistical evaluation, it was observed that the most important parameter affecting the throwing power was the the pH of activated carbon treatment. It has been determined that activated carbon in alkaline medium removes impurities better in the medium. It was found that the most important parameter affecting the brightness was the Cr(III) complexation reaction time.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Krom kaplama ticari olarak tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem parlaklığı hem de korozyon direnci yüksektir. Ayrıca aşınmaya karşıda dirençlidir [1,2]. Krom kaplama (Sert krom, dekoratif krom) maalesef geleneksel Cr(VI) solüsyonlarından elde edilmektedir. Bilindiği gibi Cr(VI) banyoları hem toksik hem de kanserojendir [3]. Ciddi sağlık problemlerine sebep olması ve çevreye zarar vermesi nedeniyle ABD, Japonya, Avrupa gibi ülkelerde kullanımı sınırlandırılmıştır [4,5]. Cr(III) elektrokaplama banyolarından elde edilen krom kaplamalar Cr(VI) dan elde edilen kaplamalara önemli bir alternatiftir. Bu yüzden Cr(III) kaplamaların yaygınlaştırılması insan sağlığı ve çevre kirliliği açısından büyük önem arz etmektedir [6]. Bunu yapabilmek içinde Cr(III) kaplamanın hem ekonomik hem de işletim güçlüğü açısından uygun hale getirilmesi gerekiyor.

Cr(III) kaplama, Cr(VI)'ya kıyasla hem pahalı hem de işletimi daha zor bir prosestir. Cr(III) banyosu, sulu çözeltisinde doğrudan kaplanmaz. Çünkü Cr(III) iyonları kinetik olarak stabildir ve su ile $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ kompleksini oluşturur [7,8]. Cr(III) iyonlarının indirgenme potansiyelini düşürmek için, formik asit, üre, asetat, glisin gibi kompleksleyici ajanların kullanılması gereklidir [9]. Kompleks ligandlar, Cr (III) iyonları ve su molekülleri arasındaki mesafeyi artırır ve Cr(III)-H₂O kararlılığını bozar. Böylece Cr (III) iyonlarının katoda yaklaşmasını ve daha kolay indirgenmesini sağlar [10]. Organik kompleksler aynı zamanda, kaplamanın yüzey morfolojisinin geliştirilmesinde de önemli bir role sahiptir [8]. Ayrıca, Cr(III)'ün indirgenmesini zorlaştıran ikinci faktör, katottaki hidrojen gazı çıkışıdır. Suyun indirgenme potansiyeli $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ 'den düşük olduğundan, katotta Cr kaplamasını önleyen aşırı hidrojen oluşumu gerçekleşir [1].

Cr(VI) kaplama banyosu bir veya daha fazla katalizör içermektedir. Cr (VI) banyolarında yaygın olarak kullanılan katalizörler sülfat ve florür içerikli bileşiklerdir. Florür katalizörü genellikle ortama silikaflorür (SiF_6^{-2}) olarak eklenir. Sülfürik asit ve/veya sodyum sülfat, sülfat kaynağı olarak kullanılır [11,12]. Cr kaplama banyosunda kurşun, anot olarak kullanılır. Kurşun ağır metaldir, insan sağlığı ve çevre kirliliği açısından tehlikelidir [13].

Cr(VI) banyolarını Cr(III) banyolarına, kimyasal dönüşüm prosesi ile dönüştürmek mümkündür. Bu şekilde Cr(III) kaplamanın işletim maliyeti düşürülmüş ve daha ekonomik Cr(III) elektrokaplama banyosu elde edilmiş olur. Katırcı ve ekibi 2020 yılında Cr(VI)->Cr(III) dönüşümünü sağlayan proses geliştirmiştir. Bu çalışmada kimyasal dönüşüm prosesinde etkin faktörleri (aktif karbon, pH, kaynama süresi ve süzme işlemi) incelemişler ve kaplamanın parlaklığına, girişkenliğine, rengine ve siyahlığa etkileri araştırılmıştır. Ancak ön işlem aşamaları anlatılmamıştır. Ayrıca ön işlem aşamasında araştırılan faktörler ve sonuçları makalede yayınlanmamıştır [14]. Bu çalışmanın amacı bu sonuçları yayınlamak ve sektörel bilincin artırılmasına katkı sağlamaktır. Böylece hem Cr(VI) kaplama banyosu atığının çevreye atılmasını önleyecek bilgi birikimi hem de mevcut Cr(VI) banyolarının Cr(III) elektrokaplama banyolarına dönüşümü için gerekli deneyim sektöre kazandırılmış olacaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme aşaması sodyum metabisülfitle yapılmıştır. Atık Cr(VI) banyolarında metalik safsızlıkları uzaklaştırmak için alkali ortamda kimyasal yöntemle çöktürme işlemi uygulanmıştır. Banyo pH'ları sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit (H₂SO₄) ile ayarlanmıştır. Kimyasal dönüşüm prosesi aşamasında kullanılan kimyasallar analitik kalitededir. Elektrokaplama işlemlerinde Hull-cell kullanılmıştır ve 55 °C de 2A 5 dk süreyle krom kaplama gerçekleştirilmiştir. Anot olarak grafit kullanılmıştır. Elektrolitik kaplama sonrası parlaklık ölçümleri MITECH TECHNOLOGY MG-268 model glossmetre cihazıyla yapılmıştır. Deney planları ve istatistiksel değerlendirmeler MINITAB 15 programı ile yapılmıştır. Standart bakır plaka üzerine yapılan krom kaplama tüm yüzeyi kaplamamaktadır (Şekil 1). Yüksek akım yoğunluğundan düşük akım yoğunluğuna doğru kaplama kalınlığı azalmaktadır. Düşük akım yoğunluğuna doğru yaklaşık 1-5 cm arasında kaplama almayan bölge oluşmaktadır. Kaplama almayan bölge cetvelle ölçülmüş ve girişkenlik değeri olarak belirlenmiştir. Burada en düşük değer en iyiyi en yüksek

değer ise en kötüyü temsil etmektedir. Değerlendirme ölçütü cetvelle ölçülen miktardır. Birimi santimetre (cm) dir.

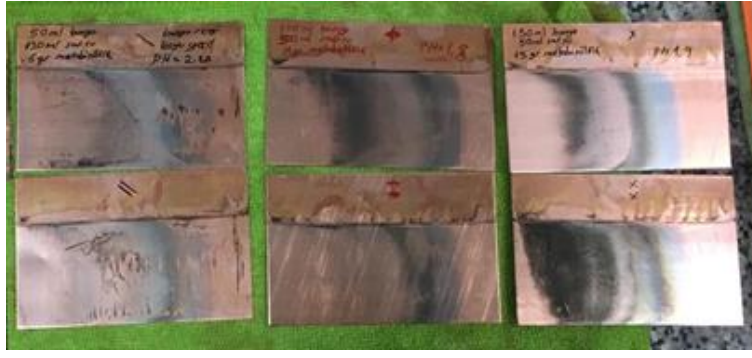


Şekil 1. Plakaların girişkenlik değerlerinin ölçümü (Measurement of the throwing power of the plates)

Cr(VI) banyosunun Cr(III) banyosuna dönüştürülmesi için iki aşama çok önemlidir. Bunlardan birincisi Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için uygun kimyasalın seçilmesi, ikincisi ise çalışma sürecinde Cr(VI) banyosunda çözünen metalik ve organik safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgeme aşamasında kullanılacak kimyasalın seçimi için literatür araştırmasından 3 kimyasal belirlenmiştir. Bunlar; hidrojen peroksit, metanol ve sodyum metabisülfittir. Full faktöriyel deney planları oluşturulmadan önce, klasik yöntemle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme çalışmaları ve safsızların ortamdan uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır.

İlk çalışmamızda hidrojen peroksit indirgeyici olarak kullanılmıştır. Ancak banyoda köpürmeler ve taşmalar meydana gelmiştir. Bu yüzden hidrojen peroksit kullanımından vazgeçilmiştir. İkinci olarak metanol indirgeyici kullanılmıştır. İndirgeme süresi 1 günden fazla sürdüğünden endüstride uygulanabilir bulunmamıştır. Üçüncü olarak literatürden metabisülfid kimyasalı tespit edilmiş ve indirgeyici olarak çalışmamıza dahil edilmiştir. İndirgemenin hızlı gerçekleşmesi ve banyoda herhangi bir taşma meydana getirmemesi sebebiyle bu kimyasal tüm çalışmamız boyunca kullanılmıştır. Ayrıca sodyum metabisülfidin banyoda yabancı atık bırakmaması da önemli bir avantajdır.

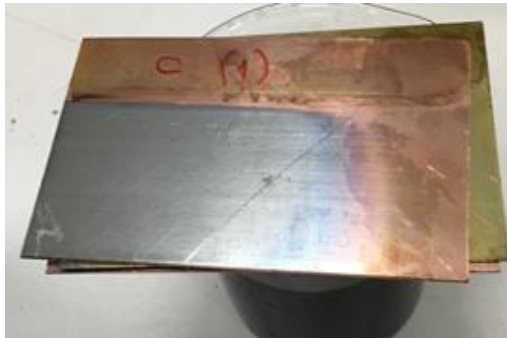
Krom banyosundan metalik safsızlıkların giderilmesi için selektif kaplama (dummy plating) ve çöktürme denemeleri yapılmıştır. Selektif kaplama hem uygulaması kolay hem de daha ucuz olduğu için öncelikli olarak çalışılmıştır. Selektif kaplama 1 amper akım 2 saat süreyle uygulanmıştır. Selektif kaplama işlemi sonrasında, Cr(III) kaplama banyosunda herhangi bir kaplama gözlenmemiştir (Şekil 2). Bu yüzden metalik safsızlıkları uzaklaştırmak için banyoda yüksek pH'da çöktürme işlemi yapılmıştır. Bunun için sodyum hidroksit ile pH 12'ye yükseltilmiş ve oluşan çökelek (bakır, nikel, demir) süzgeç kağıdında süzümüştür (Şekil 3). Süzme işleminden sonra indirgeme aşaması yapılmış ve gerekli kimyasalların ilavesinden sonra Cr(III) banyosu oluşturulmuştur. Bu işlem sonrası yapılan kaplamada Cr(III) kaplamanın yüzeyi önemli derecede iyileşmiştir (Şekil 4). Tüm krom kaplamalar bakır plaka üzerine yapılmıştır.



Şekil 2. Seçtikif kaplama sonrası kaplama (Coating after the dummy plating)

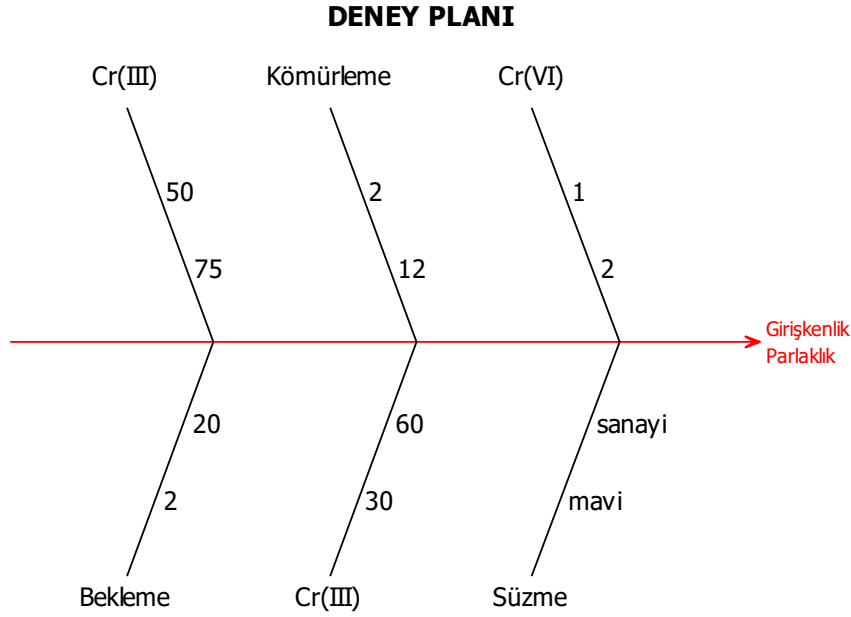


Şekil 3. Çöktürme işlemi için kurulan düzenek (The set up for the precipitation process)



Şekil 4. Metalik safsızlıkları çöktürme işleminden sonraki kaplama (Coating after the precipitation of metallic impurities)

Ön çalışmalarda hangi kimyasalın Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgediği ve safsızlıkların hangi yöntemle en iyi şekilde uzaklaştırıldığı belirlendikten sonra, kimyasal dönüşüm prosesinde etkin parametrelerin belirlenmesi için iki seviyeli $\frac{1}{2}$ kesirli faktöriyel deney planları oluşturulmuştur. Ön deneysel çalışmalar ve literatür ışığında Şekil 5'te belirtilen parametreler, bağımsız değişkenler olarak, girişkenlik ve parlaklık parametreleri ise kalite değişkeni olarak belirlenmiştir. Deneyler tek tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Kalite değişkenleri (Girişkenlik, parlaklık) ve kaliteyi etkileyen bağımsız değişkenler, Kaynama Sıcaklığı (CrIII), Bekleme Süresi (saat), Kömürleme pH'ı, Kaynama Süresi (Cr(III), dk), Cr(III) pH, Cr(VI) kaynatma süresi (saat), Süzme (Quality variables (throwing power, brightness) and independent variables affecting quality, Boiling Temperature (CrIII), Waiting Time (hour), Carbonizing pH, Boiling Time (Cr(III), min), Cr(III) pH, Cr(VI)) boiling time (hours), Filtering)

Farklı firmalardan toplanan Cr(VI) banyoları tek bir kaptan toplanarak süzölmüştür. Süzme işleminden sonra Cr(VI) banyosundan organik safsızlıkları uzaklaştırmak için aktif kömürleme işlemi uygulanmıştır. Aktif kömür (toz) miktarı 4 g/L olarak belirlenmiştir. Kömürleme işlemi 1 saat 60 santigrat derecede yapılmış, işlem sonucunda sanayi tipi süzgeç kağıdıyla süzme yapılarak aktif kömür ortamdan uzaklaştırılmıştır. Aktif kömürle saflaştırma işleminden sonra sanayi banyolarında, 50-100 g/L arasında Cr metali olması beklenmektedir. Bu yüzden bunların miktarını belirlemek için volumetrik yöntem metodu kullanılmıştır. Analiz sonunda Cr miktarı 75-85 g/L olarak ölçölmüştür. Uzun süreli çalışmalarda anotta Cr(VI) iyonları oluşmaktadır. Bunu önlemek için normalde Ti/IrO₂ kaplı anot kullanılmaktadır. Ancak kısa süreli kullanımlarda Cr(VI) oluşması beklenmemektedir. Bu yüzden Hull-hücrelerinde kaplamalar 2 amper 5 dakikada ve grafit anot kullanılmıştır.

Minitab programına 6 parametre değişken olarak girilmiştir. 6 parametrenin klasik deney yöntemine göre tüm olasılıkların çalışılması için 64 deney düzeneği kurulması gerekmektedir. Ancak 1/2 kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemi kullanılarak deney sayısı 32'ye düşürölmüştür. Oluşturulan deney planı Tablo 1 de sunulmuştur. Her bir satır deney aşamasında değiştirilen parametreleri göstermektedir. Toplam 32 adet hull-cell çalışması yapılmıştır.

Tablo 1. 6 parametrelı ½ kesirli faktöriyel deney planı (½ fractional factorial experiment plan with 6 parameters)

Deney sırası	Cr6-kaynatma süresi (saat)	Süzgeç kağıdı tipi	Kömürleme (pH)	Kaynama Süresi, dk (CrIII)	Kaynama Sıcaklığı, °C (CrIII)	Bekleme Süresi (saat)
1	1	mavi	2	30	50	2
2	2	mavi	2	30	50	20
3	1	sanayi	2	30	50	20
4	2	sanayi	2	30	50	2
5	1	mavi	12	30	50	20
6	2	mavi	12	30	50	2
7	1	sanayi	12	30	50	2
8	2	sanayi	12	30	50	20
9	1	mavi	2	60	50	20
10	2	mavi	2	60	50	2
11	1	sanayi	2	60	50	2
12	2	sanayi	2	60	50	20
13	1	mavi	12	60	50	2
14	2	mavi	12	60	50	20
15	1	sanayi	12	60	50	20
16	2	sanayi	12	60	50	2
17	1	mavi	2	30	75	20
18	2	mavi	2	30	75	2
19	1	sanayi	2	30	75	2
20	2	sanayi	2	30	75	20
21	1	mavi	12	30	75	2
22	2	mavi	12	30	75	20
23	1	sanayi	12	30	75	20
24	2	sanayi	12	30	75	2
25	1	mavi	2	60	75	2
26	2	mavi	2	60	75	20
27	1	sanayi	2	60	75	20
28	2	sanayi	2	60	75	2
29	1	mavi	12	60	75	20
30	2	mavi	12	60	75	2
31	1	sanayi	12	60	75	2
32	2	sanayi	12	60	75	20

32 adet hull-cell çalışması sonucunda girişkenlik ve parlaklık parametreleri ölçülmüştür. İndirgeme ve saflaştırma aşamaları tamamlandıktan sonra, banyo içine Tablo 2 deki miktarlarda sakarin, malonik asit, sodyum sülfat ve borik asit ilaveleri yapılmış ve pH değeri ayarlanarak Cr(III) banyosu oluşturulmuştur [15]. Kompleksleşme oluşumu için Cr(III) banyosu iki farklı sürelerde (30 ve 60 dk) kaynatılmıştır. Bu şekilde Tablo 2'deki şartlarda 32 banyo oluşturulmuş ve her birinin 2 A 5 dk süreyle hull-cell plakaları çekilmiştir.

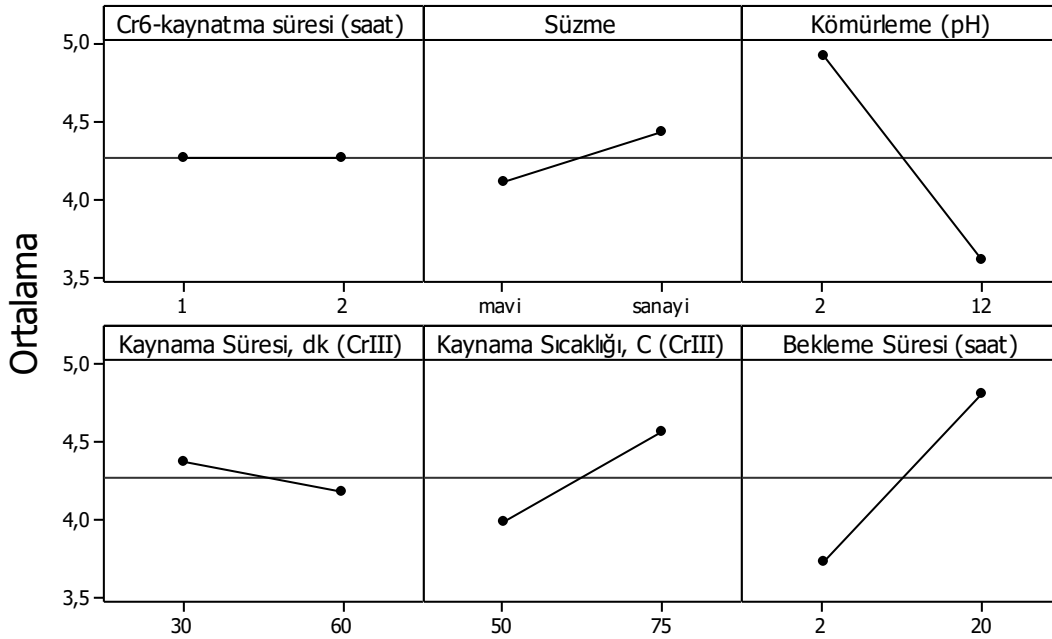
Tablo 2. Cr(III) banyosu formülü (Cr(III) bath formula)

KİMYASAL	MİKTAR
Krom Sülfat	10 g/L
Sakarın	20 g/L
Malonik asit	3 g/L
pH	3.5
Na₂SO₄	150 g/L
H₃BO₃	60 g/L
EHS	1 mL/L

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Tablo 1'deki deneyler yapıldıktan sonra, ölçüm sonuçları Minitab programına girilmiştir. Minitab programında bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkileri tablolar halinde çıkarılmıştır. Sonuçlar Şekil 6-9 da sunulmuştur. Bağımsız değişken olarak Cr(VI) kaynatma süresi, süzme (mavi veya sanayi tipi süzgeç kağıdı), aktif kömürleme pH'ı, Cr(III) banyosu kaynama süresi, Cr(III) banyosu kaynama sıcaklığı, Cr(III) banyosu oluşturulduktan sonra bekleme süresi belirlenmiş ve bunların girişkenlik ve parlaklığa etkileri araştırılmıştır.

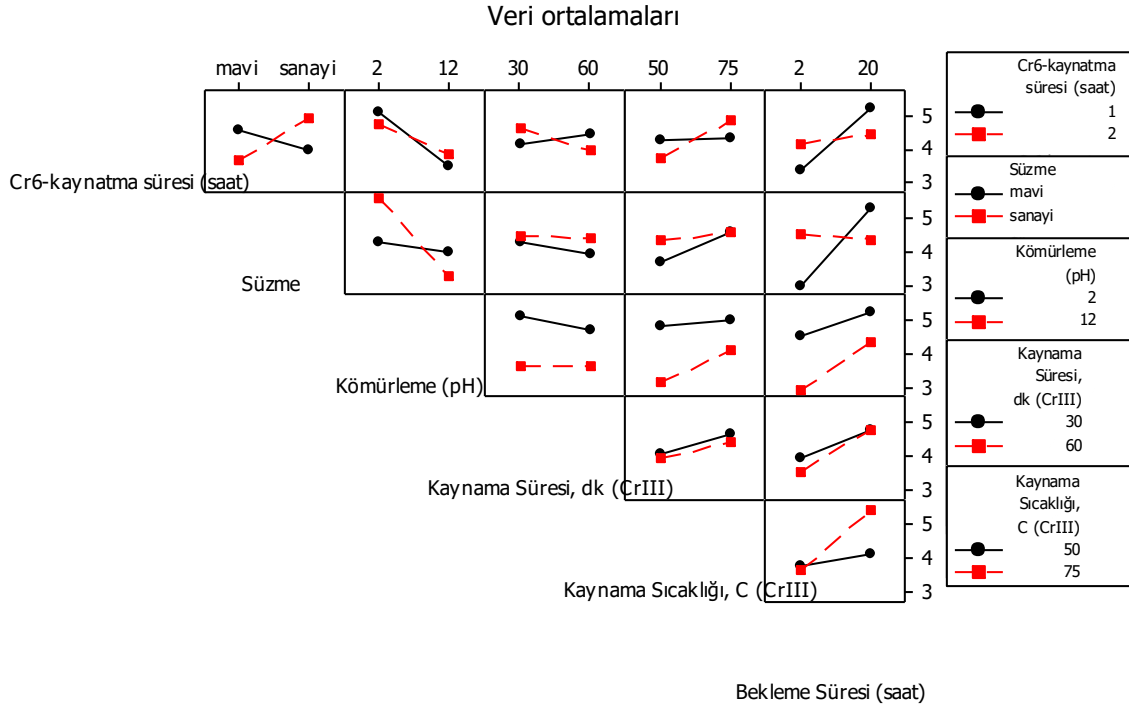
Veri ortalamaları



Şekil 6. Ana faktörlerin girişkenliğe etkisi (dik eksen girişkenlik miktarını göstermektedir. En düşük en iyidir) (The effect of main factors on throwing power (the vertical axis shows the amount of throwing power. The lowest is the best))

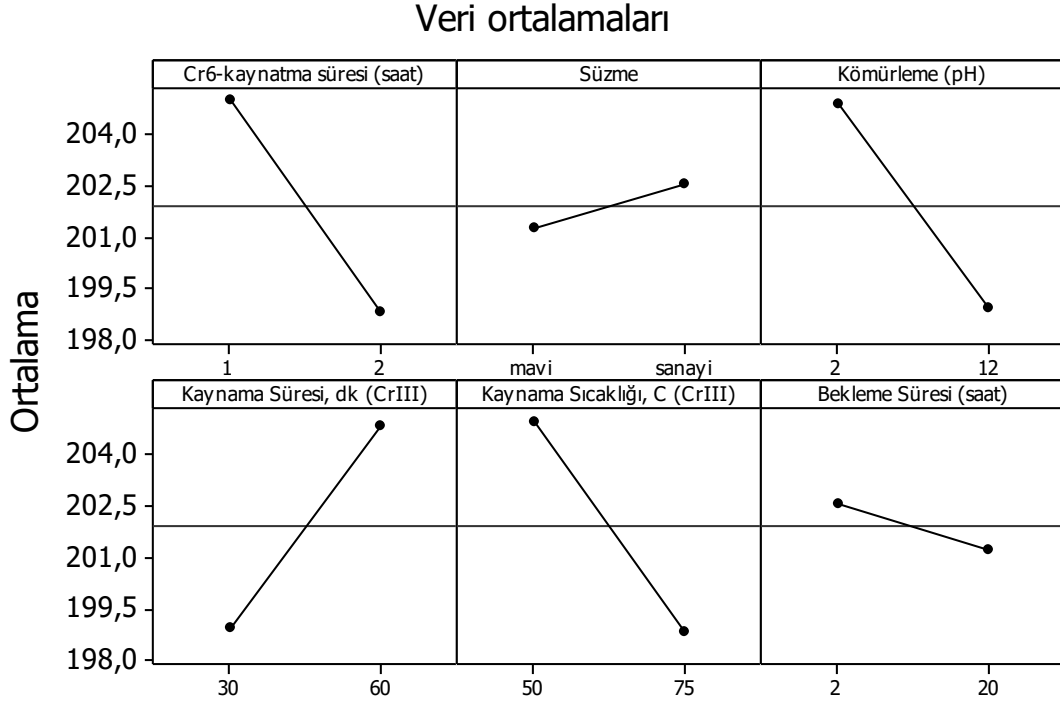
Şekil 6 incelendiğinde Cr(III) kaplamanın girişkenliğine en fazla etki eden parametrelerin kömürleme pH'ı ve bekleme süresidir. Bazı ortamda yapılan kömürlemenin Cr(III) kaplamaya olumlu yönde katkı yaptığı görülmektedir. Cr(III) banyosu oluşturulduktan sonra, kaplama öncesi bekleme süresi Cr(III) kaplamanın girişkenliğini azalttığı görülmektedir. Bu bize banyonun kararlılığının zamanla düştüğünü göstermektedir. Genel olarak şekil 6 yorumlandığında Cr(VI)

kaynatma süresinin, girişkenliğe bir etki etmediği, süzme işlemi sanayi tip süzgeç ile yapıldığında girişkenliği düşürdüğü, aktif kömürleme bazik ortamda (pH=12) yapıldığında girişkenliğin arttığı, kaynatma süresi 60 dakika olduğunda girişkenliğin arttığı, kaynama sıcaklığı yükseldikçe girişkenliğin düştüğü, bekleme süresi uzadığında girişkenliğin düştüğü görülmektedir.

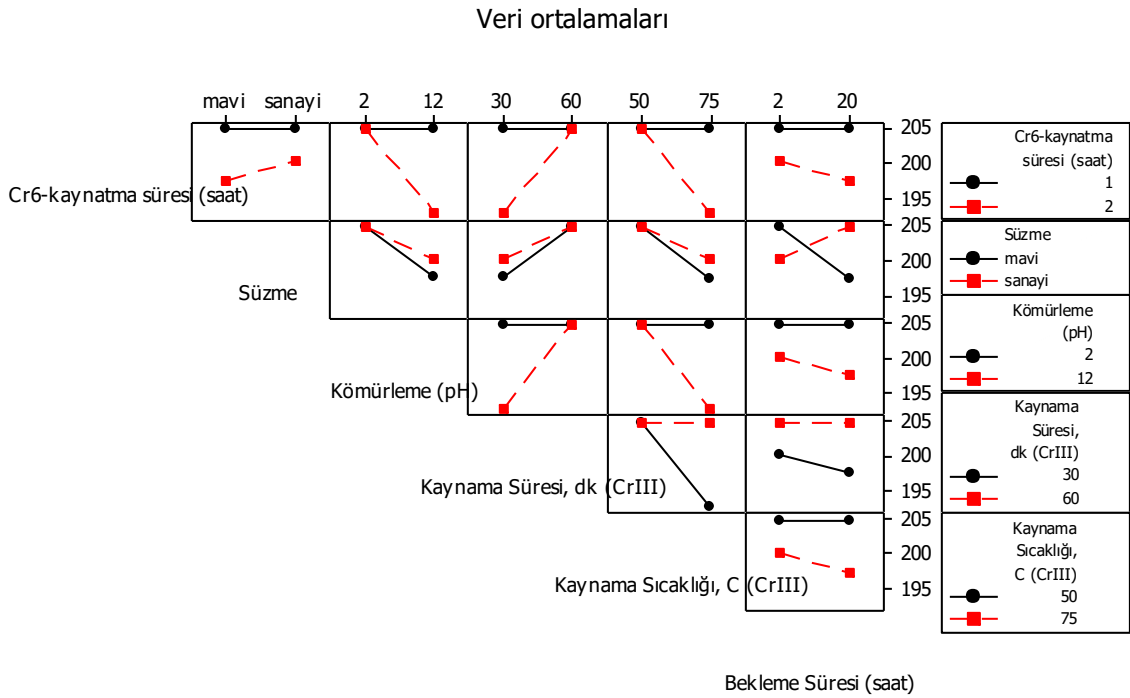


Şekil 7. Faktörlerin etkileşimleri (Dikey eksen girişkenliği, yatay eksen faktör değişimlerini göstermektedir) (Interactions of factors (Vertical axis shows throwing power, horizontal axis shows factor changes)).

Şekil 7 incelendiğinde Cr(VI) kaynatma süresinin banyonun stabilitesini artırdığı gözlenmiştir. Yani Cr(III) banyosu hazırlandıktan sonra bekleme süresi artsa bile Cr kaplamanın girişkenliği düşmemektedir. Kömürleme işlemi yüksek pH'da yapıldığında banyonun stabilitesi önemli derecede artmaktadır. Aynı şekilde süzme işlemi için sanayi kalite süzgeç kâğıdı kullanıldığında da banyo stabilitesi artmaktadır. Bunun sebebi mavi bant süzgeç kâğıdı banyoda faydalı kimyasalları tutuyor olabilir.



Şekil 8. Faktörlerin parlaklığa etkileri (Dikey eksen gloss cinsinden parlaklık değerini göstermektedir) (Effects of factors on the brightness (Vertical axis shows brightness value as gloss))



Şekil 9. Parlaklığa etki eden faktörlerin ikili etkileşimleri (Dikey eksen gloss cinsinden parlaklık değerini göstermektedir) (Bilateral interactions of the factors affecting the brightness (Vertical axis shows the brightness as gloss))

Şekil 8’de, temel değişkenlerin parlaklığa etkileri gösterilmiştir. Parlaklık ölçümleri universal değer olan 60° de yapılmıştır. Parlaklığın artmasına en yüksek pozitif etki yapan parametre Cr(III)

kompleksleme (kaynama süresi (CrIII)) süresidir. Kompleksleme süresi 60 dakika olduğunda maksimum parlaklık elde edilmektedir. Diğer parametrelerin parlaklığı azaltıcı etki yapmıştır.

Şekil 9, Cr(VI) kaynatma süresinin 1 saat ve kömürleme pH'ının 2 olduğunda banyo stabilitesinin önemli derecede arttığını göstermektedir. Diğer parametrelerin bozucu etkisi düşmektedir. Maksimum girişkenlik ve parlaklık için optimum değerler Tablo 3 de gösterilmiştir. Optimum girişkenlik ve parlaklık için, pH hariç diğer parametreler aynıdır. Yüksek girişkenlik için kömürleme pH'ının 12 de tutulması gerekirken, yüksek parlaklık için pH 2 de tutulması gerekmektedir. Yüksek parlaklık ve girişkenlik istenen bir durumdur. Bu yüzden bu iki şartında aynı anda sağlanabilmesi için optimum şartların oluşturulması önemlidir.

Tablo 3. Optimum girişkenlik ve parlaklık için, Cr(VI) banyosunun Cr(III) banyosuna dönüştürme şartları (Conditions for conversion of a Cr(VI) bath to a Cr(III) bath for optimum throwing power and brightness)

	GİRİŞKENLİK	PARLAKLIK
Cr(VI) Kaynatma Süresi	1 saat	1 saat
Süzme	Mavi Tip Süzgeç	Mavi Tip Süzgeç
Kömürleme Ph	12 (Bazik)	2 (Asidik)
Cr(III) Kaynama Süresi	60 dk	60 dk
Kaynama Sıcaklığı	50°	50°
Bekleme Süresi	2 saat	2 saat

Sanayiden elde edilen Cr(VI) banyolarının içeriğinin tam olarak çözümlenebilmesi mümkün değildir. Bu yüzden süzme, kömürleme gibi parametrelerin banyo içinde neleri değiştirdiği tam olarak tespit edilememektedir. Bununla beraber, bu grafikler yardımıyla kaliteye etkileri gözlemlenebilmektedir. Böylece kimyasal dönüşüm esnasında hangi parametrelerin, kalite değişkenlerine nasıl etki ettiği belirlenebilmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada Cr (VI) banyosunun Cr(III) banyosuna dönüştürme aşamasında etkin faktörler araştırılmıştır. Dönüşümü etkileyen parametreler, kömürleme, pH 10 da Cr(VI) banyosunu kaynatma, süzme, Cr (III) banyosunun kaynama süresi, kaynama sıcaklığı ve bekleme süresi belirlenmiştir. Bu parametrelerin etkisi kesirli faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile incelenmiştir. Girişkenlik ve parlaklık kalite değişkenleri olarak belirlenmiştir. Girişkenliğe etki eden en önemli parametrenin kömürleme pH'ı olduğu gözlenmiştir. Aktif kömürleme işlemi, kaplama banyosundan organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Aktif kömür, safsızlıkları yüzeydeki gözenekleri sayesinde adsorplayabilmektedir. Bazik ortamda aktif kömürün ortamdaki safsızlıkları daha iyi uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Parlaklığa etki eden en önemli parametresinin ise Cr(III) kompleksleşme reaksiyon süresidir. Reaksiyonun tamamlanması için sıcaklığın 50 °C de ve sürenin 60 dk'dan az olmaması gerekmektedir. Ancak bu sonuçlar laboratuvar şartlarında elde edilmiştir. Sanayi koşullarında 1-2 tonluk banyolarda uzun süre çalışıldığında nasıl tepki ile karşılaşılacağı bilinmemektedir. Bu ürünü sürdürülebilirliğini ölçmek için birkaç firmada 8-12 ay arası pilot çalışmaların yapıp, farklı parçalar üzerinde Cr kaplama denemelerinin yapılması gerekmektedir.

Sonuç olarak Cr(VI) banyolarından Cr(III) banyosu elde etmenin mümkün olduğu gözlenmiştir. Böylece doğaya, toksik Cr(VI)'yı deşarj etmeden, kimyasal dönüşüm sonrası kromu tekrar kullanmak mümkündür. Cr(VI) insan sağlığı üzerinde de çok önemli mesleki hastalıklara sebep olmaktadır. Resmi OSHA (Occupational Safety and Health Administration) web sitesinden alınan veriye göre, Cr(VI) maruziyetinin göz tahrişi ve hasarı, solunum yolu tahrişi, böbrek hasarı, karaciğer hasarı, solunum kanseri, dişlerde aşınma ve renk değişikliği, burun tahrişi gibi solunum yolu hastalıklarına sebep olmaktadır. Cr(VI) banyosunda, aşırı hidrojen gazı çıkışı olduğu için

Cr(VI) iyonlarını çalışma ortamına taşımaktadır. Çalışanlar iş ortamında solunum yoluyla bu iyonlara maruz kalmaktadır. Temas halinde ise alerjik hastalıklara sebep olmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) desteği ile gerçekleştirilmiştir (Proje no: 217M240).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. M. Ehasanul Haque, M. Asadul Hoque, M. Mayeedul Islam, M. Saidul Islam, C. Mohammad Mustafa, R. Carlos Cardoso Martins, Effect of Various Operating Effect of Various Operating Parameters on Trivalent Chromium Electroplating, J. Sci. Res. Reports Nucl. Mater. Auth. Cairo, Egypt. Panagopoulos Tak. Sakon. 13: 1–9, 2017.
2. K.-S. Nam, K.-H. Lee, S.-C. Kwon, D.Y. Lee, Y.-S. Song, Improved wear and corrosion resistance of chromium(III) plating by oxynitrocarburising and steam oxidation, Mater. Lett. 58: 3540–3544, 2004.
3. A. Liang, Y. Li, H. Liang, L. Ni, J. Zhang, A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium, Mater. Lett. 189: 221–224, 2017.
4. S. Ghaziof, K. Raeissi, M.A. Golozar, Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation, Surf. Coatings Technol. 205: 2174–2183, 2010.
5. S. Surviliene, V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene, A. Češuniene, Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes, Appl. Surf. Sci. 253: 6738–6743, 2007.
6. C.W. Liao, H. Bin Lee, K.H. Hou, S.Y. Jian, C.E. Lu, M. Der Ger, Characterization of the Cr-C/Si₃N₄ Composite Coatings Electroplated from a Trivalent Chromium Bath, Electrochim. Acta. 209: 244–253, 2016.
7. J.-Y. Lee, M. Kim, S.-C. Kwon, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 19: 819–823, 2009.
8. N. Van Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J.H. Lee, K.H. Lee, The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium, Surf. Coatings Technol. 206: 4349–4355, 2012.
9. S. Surviliene, O. Nivinskiene, A. Češuniene, A. Selskis, Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium, J. Appl. Electrochem. 36: 649–654, 2006.
10. Z. Zeng, Y. Sun, J. Zhang, The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid, Electrochem. Commun. 11: 331–334, 2009.
11. C. Fink, Process of electrodepositing chromium and of preparing baths therefor, Patent no:1,581,188, 1926.
12. C. Fink, Process of producing chromium-plated articles with mirrorlike scratch finish or the like surfaces, Patent no:1,802,463, 1931.
13. C.J. Abner Brenner, Polly Burkhead, Physical Properties of Electrodeposited Chromium, Part J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. 40: 31–59, 1948.
14. R. Katirci, A. Altınsarı, The conversion of the waste Cr(VI) electroplating bath to Cr(III) electroplating bath, Int. J. Environ. Sci. Technol. 17: 4205–4216, 2020.
15. R. Katirci, A chrome coating from a trivalent chromium bath containing extremely low concentration of Cr³⁺ ions, Int. J. Surf. Sci. Eng. 10: 73-85, 2016.