

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK PARLAK GÜMÜŞ KAPLAMA BANYOLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine BAKAN

Anabilim Dalı : Mühendislikte İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

AĞUSTOS 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK PARLAK GÜMÜŞ KAPLAMA BANYOLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emine BAKAN
(521091022)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Temmuz 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Ağustos 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Doç Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

AĞUSTOS 2011

ÖNSÖZ

Önsöze başlarken, önsöze sığamayacak kadar derin minnet ve şükranlarımı değerli hocam Prof.Dr. Servet TİMUR'a sunmak isterim. Gerek beni öğrencisi olarak kabul ettiği, gerekse bana inandığı ve kendi başıma da bir şeyleri başarabileceğimi görebilmem için bana bu fırsatı sunduğu için kendimi çok şanslı hissediyorum. Sevgili hocamın hem mühendislik hem de sosyal anlamda bana kattıklarının değeri ömür boyunca ödenemeyecek kadar büyük olduğundan kendisine bir o kadar büyük ve içten bir teşekkürü borç biliyorum.

Değerli bilgileri ve güleryüzüyle her zaman destek olan Yrd. Doç.Dr. Sayın Nuri SOLAK ile bana kattıkları her şey için tüm İstanbul Teknik Üniversitesi Met. Malz. Müh.Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine ve başta Dr. Sayın Osman ÖZKAN olmak üzere İstanbul Üniversitesi Met. Malz. Müh.Bölümü öğretim üyelerine içtenlikle teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans eğitimim için TÜBİTAK BİDEB 2210 bursuyla teşvik ve destekte bulunan TÜBİTAK'a teşekkür ediyorum.

Dünyanın öbür ucunda da olsa burada yanı başımda da; deneyimlerini, ilgisini ve şefkatini her ne pahasına olursa olsun benden esirgemeyen sevgili ablam Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU'na teşekkür ediyorum.

Çalışkanlığıyla bana hep örnek olan Arş Gör. Güldem KARTAL'a yardımları için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince, deneyimlerini ve güleryüzünü benimle paylaşan Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL'e kıymetli destekleri için çok çok teşekkür ediyorum.

Fikirleri, samimiyetleri ve yardımları için başta Arş. Gör. Yasin KILIÇ'a, Met. Yük. Müh. Ayşe AYPAR'a, Met. Müh. Utku Can VAROL'a, Met. Müh. Özkan BAHAR'a ve diğer tüm grup arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nin tüm idari, teknik ve temizlik personeline yardımları için teşekkür ediyorum.

Varlık sebebim; canım annem Hülya BAKAN'a ve canım babam Enver BAKAN'a bana inandıkları, güvendikleri için, sonsuz sevgi ve destekleri için, yanımda olamasalar da benimle olduklarını bildiğim için sevgilerimi ve minnetlerimi sunuyorum.

Son olarak sonsuz sabrı ve sevgisi ile her daim yanıbaşımdayan, gerek mühendislik gerekse insan olmak adına belki de her şeyden daha kıymetli şeyleri kendisinden öğrendiğim ve ebediyen yanımda olmasını dilediğim Arş. Gör. Mehmet İkbal IŞIK'a yanımda olduğu için teşekkür ediyorum. İyi ki varsın.

MAYIS 2011

Emine BAKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2.ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA	5
2.1 Elektrolizin Temel Prensipleri	5
2.2 Elektrolitik Metal Kaplama Prensipleri.....	8
2.2.1 DC (Doğru Akım) İle Yapılan Elektrolitik Kaplamalar.....	10
2.3 Metal Tabakalarının Biriktirilmesi	16
2.4 Metal Kaplamaların Gereksinimleri.....	19
2.4.1 Kalite ve Fiyat/Performans Verimi	20
2.4.2 Ekoloji ve Çevre.....	20
3.ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA BANYOLARININ ÖZELLİKLERİ..	21
3.1 Elektrolitik Metal Kaplamada Kullanılan Elektrolitler.....	21
3.1.1 Elektrolitik Kaplamada Kullanılan Elektrolit Türleri	23
3.1.2 Elektrolit İlaveleri	25
3.1.2.1. Parlaticı Katkılar	25
3.1.2.2. Düzleyici Katkılar	28
3.1.2.3. Yüzey Islaticılar	29
3.1.3 Elektrolit Özellikleri.....	30
3.1.3.1. Elektrolitin İletkenliği.....	30
3.1.3.2. Kaplama Gücü	32
3.1.3.3. Dağılma Gücü	33
4.ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMADA DÜZLEYİCİ VE	
PARLATICILARIN ROLÜ	37
4.1 Giriş.....	37
4.2 Katodik Birikim Üzerine Katkılarının Etkisi	40
4.2.1 Kaplamanın Tanelerinin İyileştirilmesi.....	40
4.2.2 Katot Polarizasyonu	41
4.2.3 Katkılarının Kaplamayla Birlikteliği.....	44
4.2.4 Kaplama Kristalleri Yöneliminin Değişimi	45
4.2.5 Katkılarının Sinerjisi	46
4.2.6 Akım Yoğunluğu Aralığının Değişmesi	48
4.3 Düzleme ve Parlatma Mekanizmaları	48
4.3.1 Difüzyon Kontrollü Mekanizmalar	49
4.3.2 Difüzyon Kontrollü Olmayan Mekanizmalar	49
4.3.2.1 Adsorbsiyona Bağlı Mekanizmalar.....	50
4.3.2.2 Kompleks Oluşturma Mekanizması.....	52

4.3.2.3 İyon Çifti Mekanizması.....	54
4.3.2.4 Ara Yüzey Gerilimindeki Değişime Bağlı Mekanizma	55
4.3.2.5. Elektrotta Kimyasal Film Oluşumuna Bağlı Mekanizma	55
5.ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMANIN ATOMİK SEVİYEDE	
İNCELENMESİ.....	57
5.1 Çift Tabakanın Yapısı ve Modelleri	59
5.2 Çekirdeklenme ve Kristal Büyümesi.....	64
6.KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	71
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	75
7.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	76
7.2 Hull Hücresi Deneylerinin Yapılışı	77
7.3 Elektrolitik Kaplama Deneylerinin Yapılışı	79
8.SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	81
8.1 Hull Hücresinde Parlak Gümüş Kaplamaya Etkisi Araştırılan Katkılar ve Tek Katkıyla Yapılan Hull Hücresi Deneyleri	81
8.1.1 Potasyum Antimon Tartarat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	82
8.1.2 KSeCN Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	83
8.1.3 Etilen Glikol Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	83
8.1.4 Metan Sülfonik Asit Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	83
8.1.5 2-Mercaptobenzothiazole Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	84
8.1.6 Sukroz Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	85
8.1.7 Potasyum Sitrata Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	85
8.1.8 Propargil Alkol Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	86
8.1.9 Tiyoüre Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	86
8.1.10 Sodyum Alil Sülfonat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	87
8.1.11 Tiyodiglikol etoksilat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	87
8.1.12 EDTA Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	88
8.1.13 Jelatin Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi	88
8.1.14 Boncuk Tutkalı Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi.....	89
8.2 Tek Katkılı Hull Hücresi Deneylerinin Değerlendirilmesi	89
8.3 Parlatma Derecesi Düşük Katkılarla Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları ve Değerlendirilmesi	91
8.4 Parlatma Derecesi Yüksek Katkılarla Çoklu Kombinasyonlarda Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları	93
8.5 Parlatma Derecesi Yüksek Katkılarla Çoklu Kombinasyonlarda Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi	98
8.6 Parlak Akım Yoğunluğu Bölgesine Sıcaklığın Etkisi	101
8.6.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Hull Deneyleri Sonuçları	101
8.6.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Hull Deneyi Sonuçları	102
8.7 Parlak Akım Yoğunluğu Bölgesine Çözelti pH Değerinin Etkisi	103
8.7.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı pH'larda Yapılan Hull Deneyleri Sonuçları	103

8.7.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu.....	104
8.8 Elektrolitik Kaplama Deneyleri	104
8.8.1.1 Katot Hareketinin Kaplama Kalitesine Etkisi	104
8.8.2 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Yapılan Elektrolitik Kaplama Deneyleri.....	105
8.8.3 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Yapılan Elektrolitik Kaplama Deneyleri	106
8.9 Kaplama Kalitesine Zamanın Etkisi.....	107
8.9.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu	107
8.9.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu.....	107
8.10 Elektrolitik Kaplama Banyolarının Stabilite Testleri.....	108
8.10.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosunun Stabilite Testleri	108
8.10.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosunun Stabilite Testleri	108
8.11 Katkıların Kaplamanın Rengine Etkisi.....	109
8.12 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Kaplama Morfolojisine Etkisi.....	112
8.13 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi	114
8.14 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Yüzey Reflektansına Etkisi.....	115
8.15 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Kaplama Tane Yönelimine Etkisi.....	116
9.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	119
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ.....	127

KISALTMALAR

CV	:Cyclic Voltammetry
XRD	:X-Işınları Difraksiyonu
DSA	:Boyutsal Kararlı Anot
T	:Tiyoüre
P	:Potasyum antimon tartarat
E	:Etilen glikol
S	:Potasyum selenosiyanat
M	:2-Mercaptobenzothiazole

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler [1].	1
Çizelge 1.2: Çeşitli yüzey kaplama prosesleri [1].	2
Çizelge 1.3: Elektrolitik kaplama örnekleri[1].	3
Çizelge 3.1: Elektrolitik Kplama Banyoları Türleri.	24
Çizelge 3.2: Siyanürlü (a) ve siyanürsüz (b) gümüş kaplama banyosu örnekleri [23].	24
Çizelge 3.4: Kullanılan bazı parlaticı kimyasallar [26].	26
Çizelge 3.5: Seçilmiş bazı elektrolitlerin özgül iletkenlikleri [1].	31
Çizelge 4.1: Elektrolitik kaplamada kullanılan katkıların sınıflandırılması [32].	38
Çizelge 4.2: Elektrolitik gümüş kaplamada parlaticı olarak kullanılan bileşikler [32].	38
Çizelge 6.1: Standart Banyo Kompozisyonu [56].	71
Çizelge 6.2: 2-Mercaptobenzothiazole katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].	71
Çizelge 6.3: Thioacetanilide katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].	72
Çizelge 6.4: Trimercaptocyanuric katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].	72
Çizelge 6.5: 1 A/dm ² 'lik akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında parlak gümüş kaplama veren banyo bileşimi [57].	72
Çizelge 6.6: Standart Banyo Kompozisyonu [58].	73
Çizelge 6.7: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 1.banyonun katkılarının kompozisyonu.	73
Çizelge 6.8: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 2.banyonun katkılarının kompozisyonu.	73
Çizelge 6.9: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 3.banyonun katkılarının kompozisyonu.	73
Çizelge 7.1: Standart elektrolit bileşimi [56].	78
Çizelge 8.1: Denenen katkılar ve denendikleri konsantrasyon aralıkları.	81
Çizelge 8.2: Parlatma derecesi 3-4 olan katkılar ve optimum konsantrasyonları.	90
Çizelge 8.3: Parlatma derecesi 3-4 olan katkıların 2'li kombinasyonlarıyla yapılan Hull hücresi kaplamalarının şematik görüntüleri.	91
Çizelge 8.4: Parlatma derecesi 5-6 olan katkılar ve optimum konsantrasyonları.	92
Çizelge 8.5: 2'li Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.	93
Çizelge 8.6: 3'Lü Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.	95
Çizelge 8.7: 4'Lü Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.	97
Çizelge 8.8: 5'Li Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.	98

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Temel elektroliz hücresi [10].	6
Şekil 2.2:	Metal daldırılmış elektrolit içinde metal- elektrolit ara yüzeyinde şarj oluşumu [12].	9
Şekil 2.3:	Çerçeve içinde sulu çözeltilerinden kaplanabilecek metalleri gösteren periyodik tablo [12].	9
Şekil 2.4:	DC elektroliz sisteminin temel bileşenleri [14].	11
Şekil 2.5:	Harici güç kaynağı kullanımının potansiyelde meydana getirdiği IR değişiminin şematik gösterimi (a). Güç kaynağı kapatıldığında ise IR değişimi ortadan kalkar, denge hali devam eder [16].	12
Şekil 2.6:	Fazla voltajı belirlemede kullanılan üç elektrotlu sistem [15].	13
Şekil 2.7:	Luggin kapillerinin kesiti [18].	15
Şekil 2.8:	Tipik bir Tafel grafiği, eksponansiyel olan yüksek fazla voltaj-akım yoğunluğu ilişkisinin, fazla voltaj-logi arasında lineerleştiğini göstermektedir [15].	15
Şekil 2.9:	Kütle taşınımının üç mekanizması [20].	17
Şekil 2.10:	Elektrot yüzeyinden itibaren mesafenin fonksiyonu olarak metal iyon konsantrasyon profili [1].	18
Şekil 2.11:	Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi [19].	19
Şekil 3.1:	Pozitif ve negatif yüklü iyonlar etrafında hidrasyon tabakasının oluşmasının şematik gösterimi [12].	21
Şekil 3.2:	Bir kompleksinin şematik düzeni. ZAm+ merkez iyon, L- ligant, (m ve n yük sayıları, k pozitif negatif ya da sıfır olabilir) [22].	22
Şekil 3.3:	En çok rastlanan metal kompleks koordinasyon yapıları (●= merkez iyon, O=ligantlar) [12].	22
Şekil 3.4:	EDTA 'nın yapısal formülü [12].	23
Şekil 3.5:	Elektrolitik parlak krom kaplamada akım yoğunluğunun elektrolit sıcaklığına göre fonksiyonu [27].	27
Şekil 3.6:	Elektrolite düzleyici ilavesi etkisinin şematik gösterimi, a) ilavesiz durum, b) düzleyici ilave edilen durum [1].	28
Şekil 3.7:	Bazı elektrolitlerin özgül iletkenliklerine karşı konsantrasyon grafiği [12].	32
Şekil 3.8:	Elektrolitin kaplama gücünü belirlemeyi sağlayan Hull Hücresi.	33
Şekil 3.9:	Anot ve katot arasındaki elektriksel alanın fonksiyonu olarak birincil akım yoğunluğu dağılımı [12].	34
Şekil 3.10:	Elektrolitin dağılıma gücünü belirlemede kullanılan Haring Blum hücresi [1].	34
Şekil 4.1:	Tiyoüre katkısız elektrolitik bakır kaplamanın SEM fotoğrafı (A), 10 mg/L tiyoüre varlığında yapılan elektrolitik bakır kaplamanın SEM fotoğrafı [40].	41

Şekil 4.2:	Tiyoüre içeren nikel elektroliti için çizilen katkı konsantrasyonu katot potansiyeli grafiği [32].	42
Şekil 4.3:	Elektrolitik kurşun rafinasyonunda katot polarizasyonu ve katot kalitesi ($T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{Pb}^{2+}]=70 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6=90 \text{ g dm}^{-3}$, $i=200 \text{ Am}^{-2}$.	43
Şekil 4.4:	Ferasine katkılı ve katkısız elektrolitik bakır kaplamanın x-ışınları difraksiyon paterni [45].	46
Şekil 4.5:	“Lokal delinme modeli”nin şematik gösterimi [44].	48
Şekil 4.6:	Katkı molekülleri arasındaki mesafenin kritik çekirdek çapından küçük olması durumunda büyüme adımlarının blokajı [44].	51
Şekil 4.7:	Tiyoüre varlığında elektrolitik bakır birikimi; (A) görece düşük fazla voltaj ve düşük tiyoüre konsantrasyonu için, (B) yüksek fazla voltaj ve yüksek tiyoüre konsantrasyonu için [47].	54
Şekil 5.1:	Elektrolitik kaplama hücresi [14].	57
Şekil 5.2:	Hidrate metal iyonlarından, katot üzerinde kristalin çekirdeklenmesine kadar gerçekleşen adımların şematik gösterimi [12].	58
Şekil 5.3:	Elektrot-elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. Küçük pozitif iyonlar solvate haldeyken daha büyük negatif iyonlar ise solvate değil [13].	59
Şekil 5.4:	Birincil hidrasyon tabakası üzerinde solvate iyonların şematik gösterimi [13].	60
Şekil 5.5:	Helmholtz –Perrin Paralel Plaka Modeli (a)Elektrolitin tüm yükünü oluşturan OHP üzerindeki iyon tabakası (b)Paralel tabakalı kapasitörlerdeki eşdeğer yük dağılımı (c)Çift tabakanın lineer potansiyel değişimi [13].	61
Şekil 5.6:	Gouy Chapman çift tabaka modeli [12].	62
Şekil 5.7:	(a) Stern Graham Modelinde çift tabakanın yapısı [1].	63
Şekil 5.8:	Metal iyonlarının çift tabaka boyunca aktif bölgelere (ör.dislokasyon) yerleşmesi [12].	64
Şekil 5.9:	Ad-atomların lateral difüzyonla enerji açısından uygun bölgelere yerleşmesi [12].	65
Şekil 5.10:	Sıfır, bir, iki ve üç boyutlu çekirdek oluşumunda serbest enerjinin değişimi [54].	66
Şekil 5.11:	FI tipinde (a) [35], BR tipinde (b) [35], FT tipinde (c) [34] ve UD tipinde (d) [12] büyüme örnekleri.	67
Şekil 5.12:	Taban malzeme üzerinde ise kaplama büyüme modelleri; (a) Frank-van der Merwe modeli, (b) Volmer-Weber modeli, (c) Stranski-Krastanov modeli [12].	68
Şekil 5.13:	Akım yoğunluğunun büyüme hızına etkisi [1].	69
Şekil 5.14:	Akım yoğunluğunun demirin mikro yapısına etkisi (a) 5 A/dm^2 , (b) 10 A/dm^2 [1].	69
Şekil 7.1:	Genel deneysel işlem kademeleri.	75
Şekil 7.2:	Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler.	76
Şekil 7.3:	Hull hücresi deney düzeneği (1-Kontakt termometre, 2-Isıtıcı karıştırıcı, 3-Hull hücresi, 4-Hull hücresi katodu (bakır), 5-Hull hücresi anodu (gümüş).	77
Şekil 7.4:	Elektrotların hazırlanma süreci.	78

Şekil 7.5:	Elektrolitik Kaplama Düzeneği Fotoğrafı (1-Termostat, 2-Isıdeğiştirici, 3- Sirkülasyon pompası, 4-Kontakt termometre, 5-Krank mekanizması, 6-Redresör, 7- Akış ölçer, 8- Isıtıcı Karıştırıcı, 9- Deney hücresi).	79
Şekil 7.6:	Elektrolitik kaplama deneylerinin gerçekleştirildiği üstten girişli alttan çıkışlı deney hücresinin üç boyutlu modeli.	80
Şekil 8.1:	(a) 0,5 g/L PAT ilavesiyle 1A, 25 ⁰ C, 5 dakikada elde edilen kaplamanın fotoğrafı, (b) 0,5-3 g/L PAT ilavesiyle elde edilen kaplamaların şematik gösterimleri, 1A, 25 ⁰ C’de, 5 dakika.	82
Şekil 8.2:	1-3-5 ppm KSeCN katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi.	83
Şekil 8.3:	Etilen glikol katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C’de, 5 dakika.	83
Şekil 8.4:	Metan sülfonik asit katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	84
Şekil 8.5:	2-mercaptobenzothiazole katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	84
Şekil 8.6:	Sukroz katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	85
Şekil 8.7:	Potasyum sitrat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	85
Şekil 8.8:	Propargil alkol katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	86
Şekil 8.9:	Tiyoüre katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	86
Şekil 8.10:	Sodyum alil sülfonat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	87
Şekil 8.11:	Tiyodiglikol ethoksilat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	87
Şekil 8.12:	EDTA katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	88
Şekil 8.13:	Jelatin katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	88
Şekil 8.14:	Boncuk tutkalı katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25 ⁰ C, 5 dakika.	89
Şekil 8.15:	Hull Hücresinde Parlak Gümüş Kaplamaya Etkisi Araştırılan Katkıların Parlatma Dereceleri.	90
Şekil 8.16:	Parlatma derecesi 5-6 olan katkılarla oluşturulabilecek 2’li, 3’lü, 4’lü ve 5’li kombinasyonların listesi (T=Tiyoüre, E=Etilen glikol, P=Potasyum antimon tartarat, M=2-Mercaptobenzothiazole, S=KSeCN).	92
Şekil 8.17:	Parlatma derecesi yüksek katkılarla çoklu kombinasyonlarda yapılan Hull Hücresi deneyleri sonuçları.	98
Şekil 8.18:	Potasyum Antimon Tartarat ve 2-Mercaptobenzothiazole katkıları birlikte kullanıldığında çöken fazın XRD pikleri.	99
Şekil 8.19:	Antimon –su Pourbaix diyagramı [62].	99

Şekil 8.20: (a) Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyoya ait, (b) 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyoya ait, (c) 2-Mercaptobenzothiazole (2g/L) + Etilen glikol (5 g/L) içeren banyoya ait oda sıcaklığında, 1A akımla yapılan Hull Hücresi deneylerinde elde edilen katotların fotoğrafları.	100
Şekil 8.21: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla 15-20-25-30 ve 40°C'ta, 1-2-3 A akımla elde edilen Hull Hücresi katotları fotoğrafları.	101
Şekil 8.22: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla, 15-20-25-30 ve 40°C'ta, 1-2 A akımla elde edilen Hull Hücresi katotları fotoğrafları.	102
Şekil 8.23: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla farklı pH'larda yapılan Hull Deneylerinde elde edilen katotların fotoğrafları.	103
Şekil 8.24: Hareketli katodun kaplama kalitesine etkisi.	104
Şekil 8.25: Farklı sıcaklık ve akım yoğunluğu değerlerinde 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan elektrolitik kaplama deneyleri.	105
Şekil 8.26: Farklı sıcaklık ve akım yoğunluğu değerlerinde Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan elektrolitik kaplama deneyleri.	106
Şekil 8.27: Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan kaplamalara zamanın etkisi.	107
Şekil 8.28: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan kaplamalara zamanın etkisi.	107
Şekil 8.29: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyo için yapılan stabilite testlerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları, oda sıcaklığı, 2 A/dm ²	108
Şekil 8.30: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyo için yapılan sabilite testlerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları, oda sıcaklığı, 4 A/dm ²	109
Şekil 8.31: Katkıların kaplama rengine etkisi; denenen katkılarla elde edilen kaplamalardan elde edilen L, a, b değerleri.	109
Şekil 8.32: Her bir katkıyla elde edilen kaplamanın, referans gümüş aynaya göre olan renk farkı (ΔE).	110
Şekil 8.33: Katkıların, kaplamanın renk tonu ile renklerin açıklık koyuluğuna etkisini gösteren polar grafik.	111
Şekil 8.34: MS ve PES banyolarının referans gümüş aynaya olan renk farkları.	111
Şekil 8.35: MS ve PES banyolarından elde edilen kaplamaların renk tonları ilerenklerin açıklık koyuluğunu gösteren polar grafik.	112
Şekil 8.36: Katkısız gümüş kaplamanın morfolojisi (a) ve sırasıyla; Potasyum antimon tartarat (3 g/L) (b), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) (c), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) (d) katkılarının gümüş kaplamanın morfolojisine etkisi	113
Şekil 8.37: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) (a) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (b) katkılarının gümüş kaplamanın morfolojisine etkisi.	113

Şekil 8.38: Bakır taban malzeme (a), katkısız gümüş kaplama (b), 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (c) katkılı gümüş kaplama ve Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) (d) katkılı gümüş kaplamanın üç boyutlu yüzey pürüzlülüğü profili.....	114
Şekil 8.39: Reflektansın görünür ışığın dalga boyuna göre derecesi;ideal gümüşün düzgün (●) ve dağınık yansıması (×), taban malzemenin düzgün (▼) ve dağınık yansıması (☆), PES katkılı gümüş kaplamanın düzgün (▲) ve dağınık (◇) yansıması, MS katkılı gümüş kaplamanın düzgün (■) ve dağınık yansıması ()	115
Şekil 8.40: Katkısız, Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkılı banyolardan elde edilen kaplamaların X ışını difraksiyonu grafikleri.....	116
Şekil 9.1: Yüksek siyanürlü gümüş kaplama banyosunda en iyi çalışan katkıların kombinasyonları ile Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları.....	120

ELEKTROLİTİK PARLAK GÜMÜŞ KAPLAMA BANYOLARININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

2015 yılı itibarıyla 14 milyar dolarlık bir küresel pazara sahip olması beklenen elektrolitik kaplama prosesi ülkemiz ekonomisi içinde de önemli bir paya sahiptir. Dekoratif olarak, korozyondan korunma amaçlı, elektriksel uygulamalar ya da mühendislik uygulamaları için kullanılan elektrolitik kaplama; metallerin kullanım ömürlerini arttırmakta ve fiyat/performans açısından da efektif kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu nedenle dünya çapında pek çok üniversite ve enstitü bu elektrokimyasal prosesin bilinmeyenlerinin araştırılması ve bilinenlerinin geliştirilmesi hususunda çalışmaktadır. Bu tez çalışmasında da Türkiye’de üretimi gerçekleştirilemeyen ve halen ithal edilen, kaplama tesislerince kaplama banyolarında “parlatıcılar” olarak kullanılan; organik ya da inorganik katkıları ihtiva eden çözeltilerin kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir

Kaplama banyolarına çok düşük konsantrasyonlarda ilave edilen söz konusu katkılar, banyonun tüm özelliklerini değiştirmekte olup, kaplama kalitesi için büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmayla Türkiye’de; dünyada 1800’lü yılların başlarından itibaren uygulanan ve en çok kullanılan soy metal kaplama proseslerinden biri olan, elektrolitik gümüş kaplama prosesi için kaplama banyoları geliştirilmiştir

Bu çalışma; ayna benzeri parlak elektrolitik gümüş kaplama elde edilmesine yönelik olarak; $KAg(CN)_2$, KCN ve KOH içeren yüksek siyanürlü gümüş kaplama banyolarında parlatıcı, düzleyici ve yüzey ıslatıcı olarak kullanılan bazı organik ve inorganik katkı maddelerinin (EDTA, tiyoüre, Se ve Sb bileşikleri gibi), değişik konsantrasyonlarda ve çalışma koşullarında, kaplama özelliklerine etkisinin incelenmesini ve karakterize edilmesini kapsamaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında; katkılar (potasyum antimon tartarat, potasyum seleno siyanat, etilen glikol, metan sülfonik asit, 2-mercaptobenzothiazole, EDTA, tiyodiglikol ethoksilat, sukroz, potasyum sitrat, propargil alkol, sodyum alil sülfonat, tiyoüre, jelatin, boncuk tutkalı); öncelikle tek tek literatür ışığında belirlenen birkaç farklı konsantrasyonda Hull Hücresinde denenmiş ve iyi çalışan katkılar optimum konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonrasında iyi çalıştığı düşünülen katkılar, belirlenen optimum konsantrasyonlarında çoklu kombinasyonlar halinde denenerek, katkılarının kaplama üzerindeki sinerjik etkileri araştırılmıştır. Üçüncü aşamada, optimum katkı konsantrasyonları ve parlak kaplama veren akım yoğunluğu aralıkları belirlenen banyolarla elektrolitik gümüş kaplama yapılmıştır.

Çalışmanın son aşaması kaplamaların karakterizasyonu aşamasıdır. Bu süreçte parlak gümüş kaplamaların renkleri spektrofotometre ile, morfoloji ve yapıları FE-SEM ve XRD analizi ile, yüzey pürüzlülükleri optik profilometre ile, reflektansları reflektans spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir.

DEVELOPMENT OF BRIGHT SILVER ELECTROPLATING BATHS

SUMMARY

Electroplating world market, which is anticipated to will have reached approximately 14 billion \$ by the year 2015, is also having an important place in our country's economy. Electroplating is used as decorative purposes, corrosion protection, engineering applications and electrical applications, and it increases the life of metals and provides their effective use in terms of price/performance. Therefore today, many universities and institutes are investigating the unknowns and trying to develop the knowns of this electrochemical process around the world. Bright electroplating baths contain some organic and inorganic additives known as brighteners and these additives are still being exported from foreign countries in Turkey. In this thesis, these additives and these additive's optimum compositions were determined.

The additives, which completely alter the properties of baths in a good way in terms of quality of the deposits, added to electroplating baths in a very small amount. In this study, the electroplating baths were developed for silver electroplating process that has used all over the world since the early 1800s and one of the most used process of noble metals electroplating process.

In this study for obtaining mirror like bright silver plating; the additive effects of some organic and inorganic chemicals, which are used as levelling and brightening agents, in different concentrations have been investigated in high cyanide silver electroplating baths that are consist of $\text{KAg}(\text{CN})_2$, KCN and KOH.

In the first stage of this study, primarily Hull cell tests carried out by using additives that are potassium antimony tartrate, potassium selenocyanate, ethylene glycol, methane sulphonic acid, 2-mercaptobenzothiazole, EDTA, thiodiglycol ethoxylate, sucrose, potassium citrate, propargyl alcohol, sodium allyl sulphonate, thiourea, gelatin and animal glue, one by one in a few different concentrations. In this way the optimum concentrations of additives that work well are determined. In the second stage, by using these additives in optimum concentrations and in multiple combinations, the synergistic effects on coating quality of this available additives have been investigated. In the third stage, bright silver mirrors are electroplated from the electroplating baths that are consisted additives in optimum concentrations and which are determined their bright silver current density scale.

The third stage of the study is characterizing of bright silver electrodeposits. In this process; colors of bright silver electrodeposits were characterized by spectrophotometer, morphological and structural properties of silver electrodeposits were characterized by SEM, XRD analyses. Optical profilometer and reflectance spectrophotometer were used for roughness and reflectance measurements.

1. GİRİŞ

Üretimleri için çok büyük enerjilere ihtiyaç duyulan metalik ve metalik olmayan malzemeler, kurulmuş olan medeniyetimizin en önemli yapı taşlarındandır. Söz konusu malzemelerin gelişimi-evrimi yaşadığımız dünyanın şeklini derinlemesine etkilemiştir ve etkileyecektir. Pek çok eşya ya da eşyaların parçaları, makineler, tesisler geniş bir malzeme yelpazesinden inşa edilmiştir. Ancak pek çok durumda, harici faktörlere ve çalışma koşullarına bağlı olarak bu malzemelerin sınırlı bir kullanım ömrü vardır. Genellikle bileşenlerin birbirleriyle teması sonucu oluşan mekanik etkileşimler yahut çevresel koşullara bağlı olarak, yüzeye saldırarak malzemenin fonksiyonalitesine zarar veren kimyasal–elektrokimyasal reaksiyonlar bu ömür kısalmasından sorumludurlar. En kötü durumlarda bu etkiler hem insanlar hem de çevre için yıkıcı zararlara sebep olurlar.

Malzemenin ya da bileşenin yüzeyi, atomik yapısından dolayı, malzemenin mekanik, kimyasal ya da elektrokimyasal etkilere karşı en savunmasız, en zayıf kısmı olarak düşünülebilir. Bu etkilerin yüzey üzerinde meydana getirebileceği zararlar Çizelge 1.1 ‘de örnekler halinde verilmiştir.

Çizelge 1.1:Dış etkiler sonucu yüzeyde meydana gelen değişimler [1].

Yüzeyin ilişkide olduğu koşul;	Etki sonucu yüzeyde oluşan değişiklik;
Atmosferdeki hava	Lekelenme, aşınma
Sıcak gazlar	Oksidasyon, tufal oluşumu
Akışkan sıvılar	Kavistasyon, erozyon
Mikro organizmalar	Mikrobiyolojik hasar
Mekanik kontak	Tribolojik hasar, aşınma

Malzemelerin mümkün olduğunca efektif kullanılmaları gerekir. Özellikle gelecekte enerji kullanımının kısıtlı olacağı yönündeki makul tahminler göz önüne alınırsa, malzemelerin en iyi fiyat/performans oranında kullanılmasına ilişkin yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Yüzeylerin çevresel saldırılardan, bir organik, inorganik, ya da metalik kaplamayla korunabileceği, bu şekilde sadece parçanın yüzeyinin değil parçanın ömrünün de uzatılabileceği bilgisinin elde edilmesi, teknoloji tarihindeki önemli ilerlemelerden biridir. Daha az malzeme ya da daha ucuz malzeme kullanımına izin vermesi ile beraberinde sağlanan enerji tasarrufu yüzey mühendisliğinin önemini ortaya koyar. Çizelge 1.2’de, yüzey işlevselliğini koruyan, ekonomik ve uygulanabilir çeşitli yüzey kaplama prosesleri verilmiştir. Vakumda buharlaştırma, ergimiş metal elektrolizi ile yapılan kaplamalar, organik boyamalar, termal sprey ve kaplama, bu kaplama proseslerinin bazılarıdır.

Çizelge 1.2: Çeşitli yüzey kaplama prosesleri [1].

İşlem	Değişik Prosesler
Buharlaştırma	Kimyasal Buhar Biriktirme Fiziksel Buhar Biriktirme Sıçratma
Sıcak Metal Prosesleri	Kaynakla Kaplama Sıcak Daldırmayla Galvaniz
Boyama	İnorganik Kaplama Uygulamaları Organik Kaplama Uygulamaları Düşük Sürtünmeli Kaplamalar
Termal Sprey	Atmosferik Basınçlı Plazma Püskürtme Düşük Basınçlı Plazma Püskürtme Alev Püskürtme
Kaplama	Akımsız Metal Kaplamalar Elektrolitik Metal Kaplamalar

Kaplamada, kaplanacak metalin tuzu, sulu ortamda çözünür, iyonize olur ve metal katyonu dışarıdan verilen elektrik akımıyla katot üzerinde deşarj olarak metalik koruyucu katmanı oluşturur ki bu işleme **elektrolitik metal kaplama** denir. Bunun

dışında uygun organikler kullanılarak dışarıdan akım verilmeksizin, plastikler gibi yalıtkan malzemelere de kaplama yapılabilir. Bu işleme ise akımsız metal kaplama denir. Pek çok malzeme uygun ön işlem ve temizlik sonrasında bu metotla yaygın şekilde kaplanır.

Alman metal kaplama ajansı “Gütegemeinschaft Galvanotechnik e.V.” elektrolitik metal kaplama prosesini aşağıdaki şekilde tanımlamaktadır [2]:

“ Metalik ve metalik olmayan malzemelerin yüzey işlem ve kaplanmalarını kapsayan, sulu çözeltiler ya da ergimiş tuz ortamında elektrokimyasal reaksiyonlarla elde edilen metalik kaplamalardır. Bu kaplamaların özelliklerini biriktirme prosesi olduğu kadar ön ve son işlemler de belirler.”

Elektrolitik kaplama prosesleriyle elde edilmiş koruyucu kaplama örnekleri Çizelge 1.3’ de görülmektedir.

Çizelge 1.3: Elektrolitik kaplama örnekleri[1].

Kaplama Tipi	Örnek
Metalik	Krom, Sert krom Soy metaller (altın, gümüş, platin, paladyum, rodyum) Bakır, Nikel, Çinko, Kalay
Çok Katmanlı	Bakır+Nikel, Bakır+Nikel+Krom
Alaşım Kaplamalar	Altın-Bakır-Kadmiyum, Bakır-Nikel-Krom Nikel-Kadmiyum, Nikel-Kobalt, Nikel-Fosfor, Çinko-Kobalt, Çinko-Demir, Çinko-Nikel, Kurşun-Kalay, Kalay-Kobalt
Kompozit Kaplamalar	Krom+Alümina, Kobalt+Krom karbür, Kobalt+krom oksit
Dönüştürme Kaplamalar	Fosfatlama, Kromatlama
Elektrikle Şekillendirme	Demir, Bakır, Nikel, Nikel-Kobalt

Metal kaplama prosesinin kendini elli yıllık bir süreçte deneysel bir zanaattan bilimsel esaslara dayanan bir anahtar teknolojiye dönüştürdüğü söylenebilir. Kaplama metotları, bileşim ve istenen kaplama tabakası özellikleri açısından sistematik olarak gelişime uğramıştır. Her elektrolitin birikme hızı, birikme verimi ve

dağılma gücü gibi spesifik parametreleri, elde edilmek istenen teknik özelliklere göre özel olarak geliştirilmiştir. Böylelikle, hemen hemen her bileşimde, saf ya da alaşım halinde kaplamalar yapılabilir.

Bu çalışmada, ayna benzeri parlak, elektrolitik gümüş kaplama banyolarının bileşim ve çalışma koşulları açısından incelenmesi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, yüksek siyanürlü elektrolitik gümüş kaplama banyoları ve çalışma koşulları araştırılmıştır. Literatürde yer alan ve kaplama banyolarında “parlatıcılar” olarak kullanılan bazı organik ve inorganik katkı maddelerinin (EDTA, tiyoüre, Se ve Sb bileşikleri gibi), değişik konsantrasyonlarda ve çalışma koşullarında, kaplama özelliklerine etkisi incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

2. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA

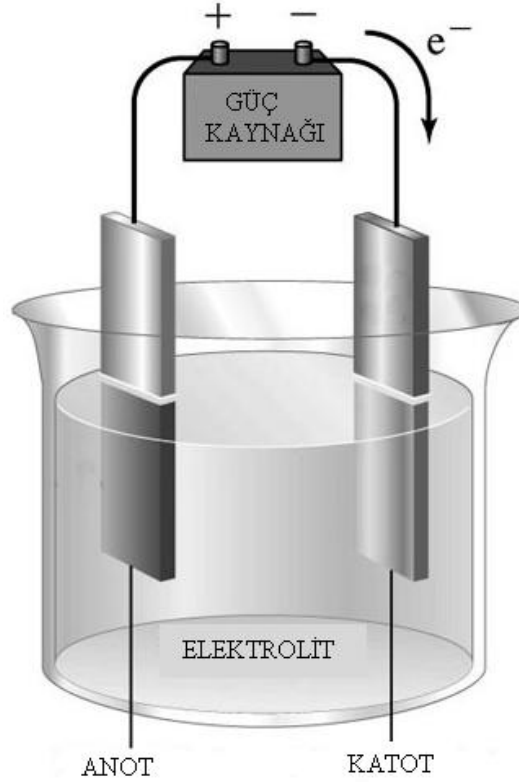
2.1 Elektrolizin Temel Prensipleri

Elektroliz, yunanca “elektronları ayırmak” anlamındaki “ἤλεκτρον λύσις” sözcüklerinden türemiştir ve elektroliz; bir elektrolitle temas halinde olan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvveti uygulayarak elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi vasıtasıyla gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyondur [3].

Elektrolizin tarihçesinde bakıldığında ilk olarak 1800’de William Nicholson ve Antony Carlisle suyu elektrolizle oksijen ve hidrojene ayırtırmayı başarmıştır. Kısa süre sonra Johann Ritter de benzer çalışmayı yapmış ve topladığı hidrojen ve oksijenin miktarlarını ölçmüştür, Ritter aynı zamanda elektrolitik kaplama yapılabileceğini de keşfeden bilim adamıdır [4]. 1807’de Sir Humphry Davy, elektrolizle ilk defa potasyum elementini ayırtırmıştır [5]. 1808 ‘de sodyumu ve geri kalan hayatı süresince de magnezyum, bor ve baryumu elektroliz yöntemi kullanarak keşfetmiştir [6]. Michael Faraday, gerçekleştirdiği elektrokimya deneylerinin sonuçlarını 1832 yılında ünlü iki kanunu ile açıklamıştır. 26 Haziran 1886’ya geldiğinde Fransız kimyacı Henri Moissan elektrolizi kullanılarak florü bileşiklerinden ayırmış ve bu çalışmasıyla Nobel ödülünü kazanmıştır [7]. 1886 yılında Amerikan kimyacı Charles Martin Hall ve Fransız bilim adamı Paul Héroult ergimiş tuz elektrolizi ile alüminyumı üretmeyi başarmıştır [8]. 1890 yılında Castner Kellner prosesiyle elektroliz yoluyla sodyum hidroksit üretimi gerçekleştirilmiştir [9].

Bir elektroliz sisteminin temel bileşenleri; serbest iyonları içeren bir elektrolit, elektrolitin içinde bulunacağı yalıtkan bir kap, elektrolit içindeki iyonların oluşması ya da deşarjı için gerekli olan enerjiyi sağlayan bir güç kaynağı ve elektriksel olarak iletken olan, devreyi tamamlayan iki adet elektrot ve bağlantı elemanlarıdır (Şekil 2.1). Hücrede elektrotlar; anodun pozitif, katodun negatif yükleneceği yönde dış akım kaynağına bağlanmıştır; yani elektrolit dışında elektronların hareket yönü anottan katoda, elektrolit içinde ise katottan anoda doğrudur. Sisteme akım

verildiğinde çözeltilerde mevcut olan pozitif yüklü katyonlar (Me^{n+}) elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirken, negatif yüklü anyonlar (Me^{n-}) anoda yönelir [3].



Şekil 2.1: Temel elektroliz hücresi [10].

Metalurjide elektrolizin temel kullanım alanları redüksiyon ve rafinasyon elektrolizleridir. Rafinasyon elektrolizinde anottan çözünen metal iyonları katotta redüklenirken, redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anot (kurşun, soy metal kaplı titanyum (DSA), platin, grafit vb.) kullanıldığından anot reaksiyonu elektrolitte bulunan bir anyonun oksidasyonu ile sağlanmak zorundadır. Sulu çözeltilerde genellikle anodik reaksiyon suyun oksidasyonudur ve suyun anodik oksidasyonu sonucu anot yüzeyinde gaz halinde oksijen deşarjı gerçekleşir.

Elektroliz sistemine akım verildiğinde, eğer katot, çözeltilerde bulunan katyonun standart potansiyeli kadar polarize edilirse pozitif yüklü katyon katotta (2.1) numaralı reaksiyon uyarınca redüklenir [3].



Elektroliz sırasında anotta biriken elektronlar – anot çözünmediği takdirde – anot polarizasyonu sürekli olarak artar ve suyun oksidasyon potansiyeline ulaştığında ise anot yüzeyinden oksijen deşarjı başlar (2.2);



Anot çözüldüğü takdirde ise gerçekleşecek reaksiyon aşağıdaki gibidir (2.3);



Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar, birinci sınıf iletkenler yardımı ile katoda ulaştırılır ve böylece anodik ve katodik reaksiyonlar birbirine paralel olarak gerçekleşir.

Elektrokimyasal prensiplerle çalışan elektroliz sistemi için İngiliz bilim adamı Michael Faraday iki kanun öne sürmüştür;

1.Faraday Elektroliz Kanunu: Elektroliz sırasında, elektrotlarda oksitlenecek ya da redüklenecek iyon miktarı doğrudan elektrotlardan geçen elektrik miktarıyla orantılıdır; elektrik miktarı elektriksel yük olarak adlandırılır ve coulomb (A×s) ile ölçülür.

2. Faraday Elektroliz Kanunu: Verilen bir elektriksel yük miktarı için, elektrotlarda redüklenen ya da oksitlenen element miktarı, elementin eşdeğer ağırlığı ile doğrudan orantılıdır. Bir elementin eşdeğer ağırlığı o elementin molar ağırlığının, iyonunun valans numarasına bölünmesiyle ifade edilir [11] (2.4).

$$M = \left(\frac{Q}{F} \right) \cdot \left(\frac{A}{n} \right) \quad (2.4)$$

M= Redüklenen ya da oksitlenen metal miktarı (g),

Q=Sistemden geçen toplam elektrik yükü (C),

F=Faraday sabiti (96,485 C mol⁻¹),

A=Elementin mol ağırlığı (g/mol),

n= Elementin valans numarası,

(A/n)=Elementin eşdeğer ağırlığıdır.

1.kanuna göre, F, A ve n sabittir. Bu durumda elektriksel yükün artması ile redüklenen-oksitlenen metal miktarı artmaktadır. 2.kanuna göre ise, Q, F ve z değerleri sabittir ve artan eşdeğer ağırlıkla redüklenen-oksitlenen metal miktarı artmaktadır. Sabit akımla çalışılan bir elektroliz sistemi için ifadede Q (coulomb)= I×t (A×s) olarak yazarsak (2.5);

$$M = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{A}{n} \right) \quad (2.5)$$

olarak genel Faraday kanununu yazmak mümkündür.

Elektrolizin kullanım alanlarına bakılacak olursa;

- Elektrometalurjide, metallerin bileşiklerinden saf olarak elde edilmesinde kullanılır. Örneğin ergmiş sodyum hidroksitten sodyum ve oksijen eldesinde kullanılır.
- Katot olarak elektrolitik bakır üretiminde, anot bakırın rafinasyonunda,
- Alüminyum, lityum, sodyum, potasyum ve magnezyum metallerinin üretiminde,
- Sodyum hidroksit, sodyum klorat, potasyum klorat, klor üretiminde kullanılır.
- Metal yüzeylerinin korozyona karşı direncini arttırmada kullanılan anodizasyon bir elektroliz işlemidir. Örneğin gemi sacının suyun oksijenine karşı korunması anodizasyon ile sağlanır. Aynı proses dekoratif amaçlı yüzeyler için de kullanılmaktadır.
- Metal yüzeylerinin temizlenmesinde elektrolitik yöntemler kullanılabilir.
- Piller elektroliz prensibiyle çalışır.
- Uzay araçlarında ve denizaltılarda oksijen elektrolizle üretilir.
- Yakıt olarak hidrojen, elektrik enerjisi kullanılarak elektrolizle üretilir.
- Elektrolitik etching yöntemiyle, metal yüzeylerine, baskı (marka, logo vb) yapılabilir.
- Elektrodializ sistemlerinde temiz su, elektroliz prensibiyle elde edilir.
- Elektroliz prensibiyle elektrolitik metal kaplamalar yapılır.

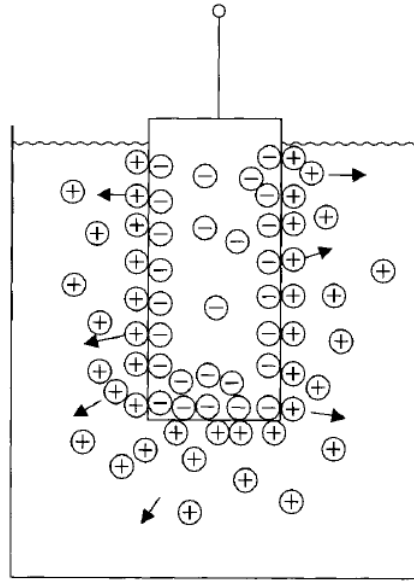
2.2 Elektrolitik Metal Kaplama Prensipleri

Elektrolitik metal kaplamanın temel prensibi Şekil 2.2' de şematik olarak gösterilmiştir. Buradan bir elektrodun elektrolite batırıldığında, metal atomlarının metal kafesinden ayrılarak elektrolite geçen pozitif iyonları oluşturduğu yani kendiliğinden bir çözünme meydana geldiği söylenebilir. Bu anodik çözünme sonucu, pozitif yüklü iyonlar metal elektrodun hemen yanında bulunurken, pozitif yüklü iyonların metalden ayrıldıklarında bıraktığı yerler ise eşit ve zıt bir yük ile yüklenir. Oluşan elektrostatik çekim sonucu ise pozitif yüklü iyonlar negatif yüklü

metal tarafından metale doğru çekilirler. Bu proses dinamik denge olarak tanımlanır ve aşağıdaki reaksiyonla tanımlanır (2.6) ;



Burada çift ok reaksiyonun sağdan sola ya da soldan sağa doğru tersinir olduğunu ve denge durumunu ifade etmektedir. Potansiyel fark $\Delta\phi = \varepsilon_{\text{Me/Me}^{z+}}$ (ya da elektrot-elektrolit potansiyel farkı); verilen bir metal, batırıldığı elektrolit, sıcaklık ve pH için sabit bir değerdir. Şekil 2.3, sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak kaplanabilen metalleri çerçeve içinde göstermektedir [12].



Şekil 2.2: Metal daldırılmış elektrolit içinde metal- elektrolit ara yüzeyinde şarj oluşumu [12].

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1 H														1 H	2 He
3 Li	4 Be													5 B	6 C
11 Na	12 Mg													7 N	8 O
														9 F	10 Ne
														13 Al	14 Si
														15 P	16 S
														17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku											85 At	86 Rn

Şekil 2.3: Çerçeve içinde sulu çözeltilerinden kaplanabilecek metalleri gösteren periyodik tablo [12].

Denge halindeki elektrot-elektrolit ara yüzeyi düşünüldüğünde; net bir akım, net anodik çözünme, net katodik birikme, reaksiyon ürünü ya da potansiyel değişimi söz konusu değildir. Ancak bu esnada yüklerin elektrot elektrolit sınırında öteye ve beriye şeklinde hareketleri söz konusudur. Anodik çözünme ve katodik birikme reaksiyonları aynı hızda gerçekleşmeye devam ederler ve bu reaksiyonlara bağlı akımlar birbirine eşit büyüklükte ve zıt yönlüdürler. Bu nedenle denge durumunda net bir akımdan bahsedilemez. Anodik akıma I_a , katodik akıma I_c ve denge durumunda bunlara eşit olan, denge değişim akım yoğunluğuna I_0 denilecek olursa bunlar arasındaki ilişki [13] (2.7) ;

$$|I_a| = |I_c| = |I_0| \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Volmer ve Erdey-Gruz denkleminde göre ise (2.8) ;

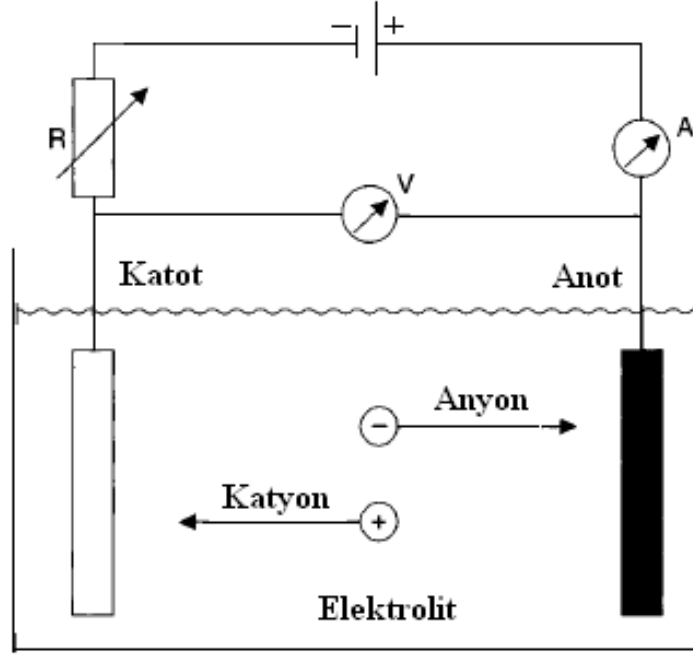
$$I_0 = I_c = I_a = Fk_c C_c e^{-\beta F \Delta \phi_e / RT} = Fk_a C_a e^{(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT} \quad (2.8)$$

F; Faraday katsayısı, k; hız sabiti, C; iyon konsantrasyonu, β ; transfer katsayısı, R; gaz sabiti, T, termodinamik sıcaklık ve $\Delta \phi_e$, denge durumundaki potansiyel değişimini ifade etmektedir.

2.2.1 DC (Doğru Akım) İle Yapılan Elektrolitik Kaplamalar

İki elektrodun bir elektrolite batırıldığı ve elektrotların doğru akım kaynağına bağlı olduğu bir DC elektrolitik kaplama sistemi Şekil 2.4 'de şematik olarak gösterilmektedir.

Şekilde katot, üzerine metal kaplanan elektrot olup elektriksel iletken, yarı iletken ya da yalıtkan (grafit gibi) olabilir. Şekilde ayrıca anot da gösterilmiştir. Tamamlanmış bu elektrik devresinin temel amacı metal katyonlarını metal olarak elektrolitten elde etmektir. Dolayısıyla bunu dengeleyecek, anyonları tüketecek ve elektrolitin nötralitesini sağlayacak bir ya da birden fazla proses daha aynı anda gerçekleşmektedir. Anotlar, elektrolitten metal olarak elde edilerek tüketilen metal katyonları yerine metal katyonları üretmek gibi ikincil bir göreve sahip olabilir ya da olmayabilir. Bu noktada anotlar iki sınıfa ayrılır. Kurban anotlar, yapılacak kaplamayla aynı metalden olup, elektroliz süresince anodik çözünerek yeni metal katyonları üretirler. İkinci tipteki anotlar ise kalıcı anotlar olup tipik olarak platin kaplı titanyum anotlar kalıcı anotlardır. Bu tür anotların kullanılması halinde, elektrolitteki metal iyonu tüketimi, metalin tuzu elektrolite ilave edilerek dengelenir.



Şekil 2.4: DC elektroliz sisteminin temel bileşenleri [14].

Daha önce bahsedilen denge halindeki elektrot-elektrolit yüzeyinde, sisteme dışarıdan bir güç kaynağıyla akım verildiğinde yani sistemden akım geçirildiğinde ne tür bir değişim olur? Verilen akım net bir kimyasal dönüşüme neden olur ki bu da elektrot-elektrolit ara yüzeyinin artık dengede olmadığı anlamına gelir. Dengesiz durumdaki akım yoğunluğu i , anodik akım i_a ve katodik akım i_c ise (2.9);

$$i = i_a - i_c \quad (2.9)$$

olarak verilir. Dengesiz durum için Volmer ve Erdey-Gruz denklemi yazılacak olursa (2.10) ;

$$i = i_a - i_c = Fk_a C_a e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT} - Fk_c C_c e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \quad (2.10)$$

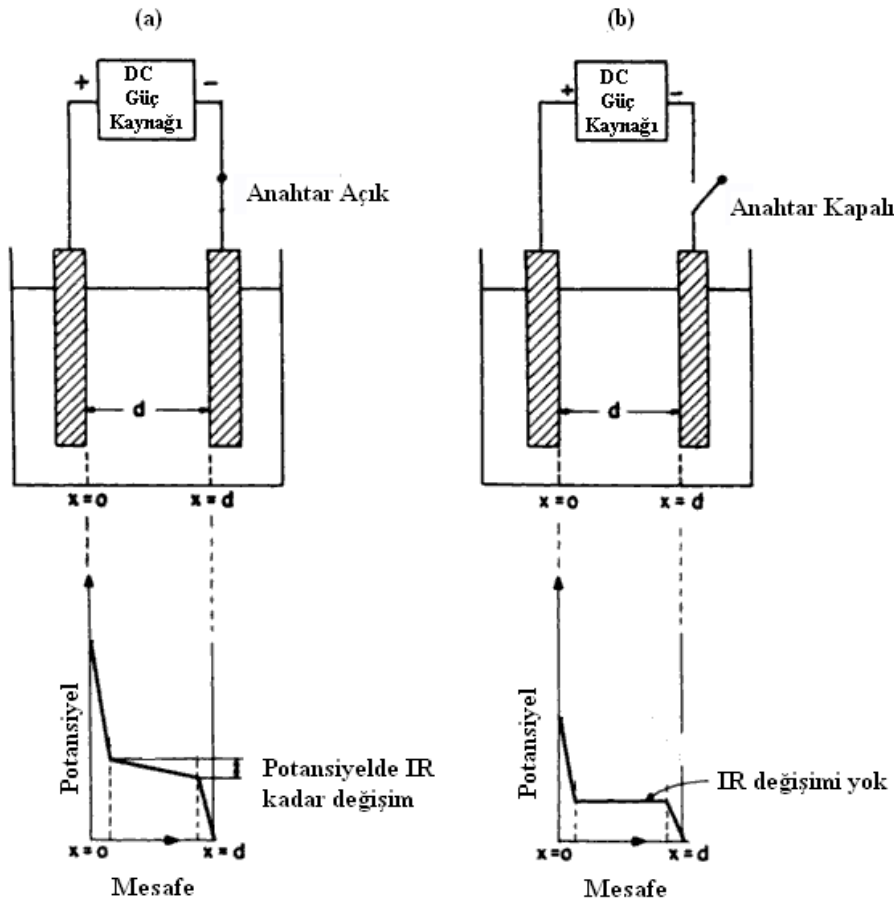
Bu denklemdeki $\Delta\phi$ ise dengesiz durumdaki potansiyel değişimini ifade etmektedir. Buradan yola çıkılarak; dengesiz durum potansiyel değişimi ile denge halindeki potansiyel değişimi farkı kullanılarak, fazla voltaj ya da polarizasyon terimi tanımlanmaktadır (2.11) ;

$$\Delta\phi - \Delta\phi_e = \eta \quad (2.11)$$

Başka bir deyişle, harici bir akım kaynağı kullanılmasıyla birlikte, denge durumundaki anot ve katot potansiyellerinden bir miktar sapma görülür; bu sapmanın büyüklüğü ise polarizasyon ya da fazla voltaj (η) olarak isimlendirilir. Bir elektrolitik

hücrede polarizasyon, reaksiyonun gerçekleşmesi için termodinamik olarak beklenenden daha fazla enerji gerektiğini ifade eder [13].

Akım geçişi, taşınım olaylarının prensiplerinden biri olan her akışın bir itici güç oluşturacağı kaidesinde de olduğu üzere sistemde, iyonların hareketi için gerekli olan itici gücü oluşturacaktır ve bir elektrolitik hücreden bir I akımı geçirilirse potansiyelde, elektrolitin direncine bağlı olarak $I \times R$ kadar bir değişim gerçekleşecektir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Harici güç kaynağı kullanımının potansiyelde meydana getirdiği IR değişiminin şematik gösterimi (a). Güç kaynağı kapatıldığında ise IR değişimi ortadan kalkar, denge hali devam eder [16].

Bahsedilen denge durumu ve dengesiz durum matematiksel olarak birleştirilerek, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde akım yoğunluğu ile fazla voltaj ilişkisini elektrokimyanın temel denklemlerinden olan Butler-Volmer denklemi ifade eder [15] (2.12) ;

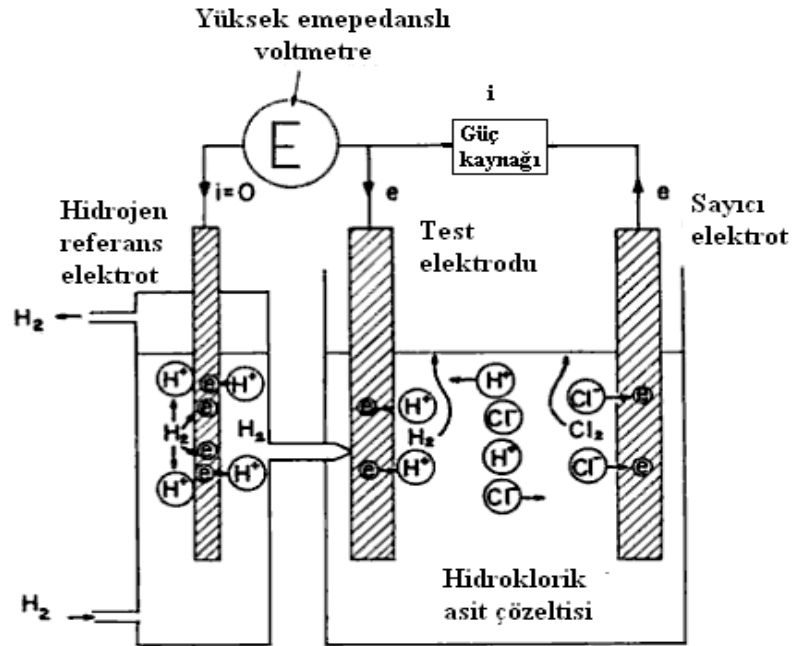
$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta F\eta}{RT}} \right] \quad (2.12)$$

Denklem fazla voltajdaki küçük değişimlerin akım yoğunluğunda büyük değişimlere sebep olduğunu göstermektedir. Reaksiyon hızlarının elektrikle kontrol edilebilir olması ise elektrokimyasal kinetiği kimyasal kinetikten ayırmaktadır.

Vurgulanması gereken önemli nokta ise, ara yüz üzerindeki potansiyel farkın ($\Delta\phi$) mutlak değerinin ölçülememesidir. O halde, biri sistemden geçen akım yoğunluğu ($\Delta\phi$), diğeri ise denge durumuna ait potansiyel değeri $\Delta\phi_e$ olmak üzere, iki mutlak potansiyelin farkı olan ($\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e$) fazla voltajın belirlenmesi nasıl mümkün olmaktadır?

Bir üzerinde çalışılan ara yüzey (çalışma ya da test elektrodu), diğeri polarize olmayan ara yüzey (referans elektrot) olmak üzere iki elektrotlu bir sistemde iki değer ölçülebilmektedir: (1) test elektrotu üzerindeki potansiyel değişimi ve (2) test elektrotu potansiyelinin referans elektroda göre olan değeri. Böyle bir iki elektrotlu sistem, denge durumunda elektrot potansiyellerinin belirlenebilmesi oldukça yeterli bir sistemdir.

Bununla birlikte, fazla voltajın belirlenebilmesi için iki elektrotlu bir sistemde ilaveten bir yardımcı elektrota daha gereksinim vardır ki bu nedenle adına yardımcı ya da sayıcı elektrot denilmektedir. Üç elektrotlu bir sistemin şematik görüntüsü Şekil 2.6 'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Fazla voltajı belirlemede kullanılan üç elektrotlu sistem [15].

Üç elektrotlu bir sistemde, sayıcı elektrot test elektroduna güç kaynağıyla bağlıdır. Bu şekilde kontrollü akım geçerken test elektrodunun potansiyelinde değişimler meydana getirilir. Referans elektrodu ile test elektrodu arasında ise bu elektrotlar arasındaki potansiyeli ölçebilen yüksek empedanslı bir voltmetre bulunmaktadır.

Eğer güç kaynağından bir akım geçişi olmuyorsa elektrot-elektrolit ara yüzeyi arasında bir denge durumu söz konusudur ve test ile referans elektrotlar arasındaki potansiyel değişimi (E_e) [15] **(2.13)** ;

$$E_e = \Delta\phi_e + \Delta\phi_{\text{kontak}} + \Delta\phi_{\text{ref},e} \quad (2.13)$$

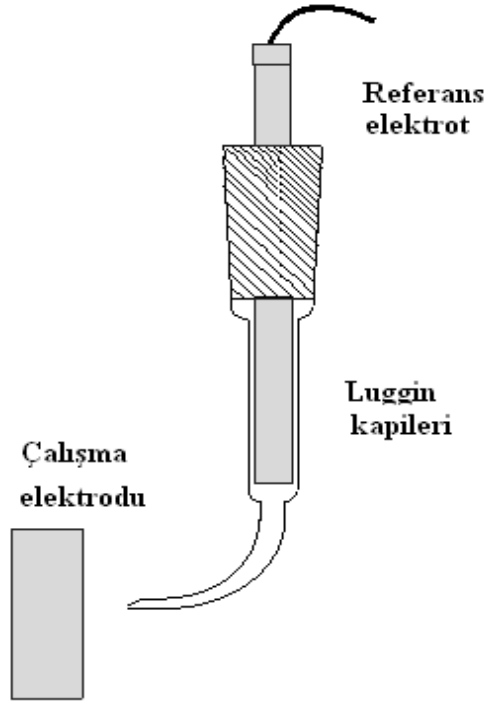
denklemi ile verilebilir. Denklemden $\Delta\phi_{\text{kontak}}$ ve $\Delta\phi_{\text{ref},e}$, metal-metal kontağı ve referans ara yüzeyinin potansiyel değişimlerini ifade etmektedir.

Eğer sistemden bir akım geçişi söz konusu ise (test ve sayıcı elektrotlar arasında), (1) test elektrodun potansiyelinin $\Delta\phi_e$ 'den $\Delta\phi$ 'ye değiştiği; (2) metal-metal kontağından dolayı oluşan potansiyel farkının değişmediği; (3) referans ve test elektrotları arasından akım geçmediğinden referans elektrodun potansiyelinin denge değerinde kalacağı ($\Delta\phi_{\text{ref},e}$); (4) elektrolitin direnciden ötürü potansiyelde $I \times R$ kadar bir potansiyel düşüşü olacağı söylenebilir. Bu durumda, test ve referans elektrotları arasında ölçülen potansiyel değişimi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir [15] **(2.14)** ;

$$E = \Delta\phi + \Delta\phi_{\text{kontak}} + \Delta\phi_{\text{ref},e} - IR \quad (2.14)$$

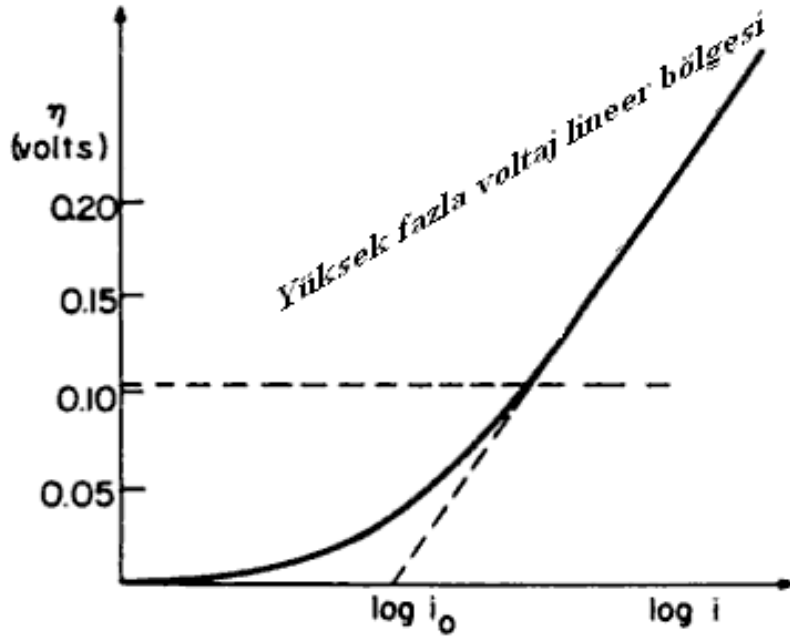
Üç elektrotlu sistemlerde, elektrodun direncine bağlı oluşan IR potansiyel düşüşünü minimize etmek için luggin kapileri kullanılmaktadır (Şekil 2.6, Şekil 2.7). Luggin kapileri cam ya da plastikten yapılmış bir laboratuvar hücresi olup, genellikle test elektroliti ile doludur ve referans elektrodu taşır. Luggin kapilerinin ucu test elektroduna yakındır ve elektrolite açıktır. Bu şekilde referans elektrot elektrolit potansiyelini açık uçtan algılayabilmektedir. Luggin kapilerinin ucu referans elektrodun kendine göre çok küçük olduğundan, büyük referans elektrodun test elektroduna yakın olması durumunda oluşacak elverişsiz durumlar oluşmaksızın, test elektrodunun yakınındaki elektrolit potansiyelinin ölçülmesine izin vermektedir [17]

IR hatası yüksek iletkenliğine sahip elektrolitler seçilerek yani R minimize edilerek ve test elektrodu ile luggin ucu arasındaki mesafe küçük tutularak hemen hemen giderilebilmektedir.



Şekil 2.7: Luggin kapillerinin kesiti [18].

Değişik akımlara ait aşırı potansiyel değerleri ölçülürse fazla voltaj-logi grafikleri elde edilebilir. Grafiklerde elde edilen doğrulara Tafel doğruları denir. Bir Tafel doğrusu örneği Şekil 2.8 'da gösterilmektedir



Şekil 2.8: Tipik bir Tafel grafiği, eksponansiyel olan yüksek fazla voltaj-akım yoğunluğu ilişkisinin, fazla voltaj-logi arasında lineerleştiğini göstermektedir [15].

2.3 Metal Tabakalarının Biriktirilmesi

Bir elektroliz hücresinde, iki elektrot arasına bir voltaj uygulandığında anottan çıkan elektronlar dış devre aracılığıyla katoda geçerken, bu sırada anot çözünecek, katyonlar ise katoda göç ederek burada redüksiyon yoluyla birikmeye başlayacaktır.

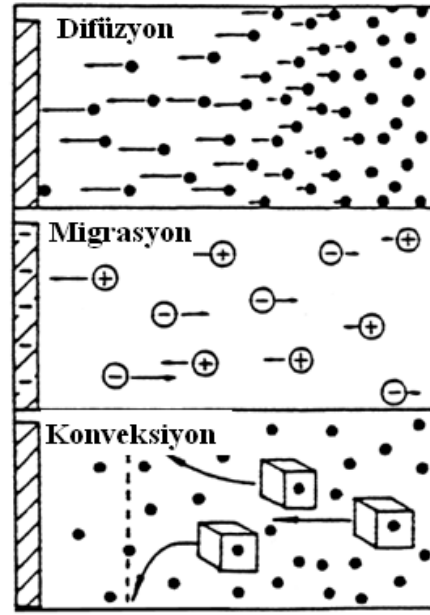
Elektrolitik kaplamadaki kritik hususlar, metal katyonlarının hangi mekanizma ile katoda ulaştığı ve katyonların katotta birikmesi sonucu elektrolitte azalan katyon konsantrasyonunun tekrar dengeye ulaşmasıdır. Anottan gelen yeni çözünmüş katyonların, elektrolitten katot yüzeyine ulaşmaları katot yüzeyinde ve yakınında egemen olan hidrodinamik koşullara bağlıdır. İyonların elektroda ulaşmasında üç mekanizma temel olarak etkindir ve bunlar; migrasyon (potansiyel gradyenti altında taşınma), konveksiyon (elektrolit sıvısının kendi hareketiyle taşınım) ve difüzyondur (konsantrasyon gradyenti altında taşınım) [12].

Migrasyon (göç etmek) terimi, elektrolitteki yüklü parçacıkların potansiyel gradyenti altında hareket etmesi anlamına gelmektedir. Migrasyon sırasında anyonlar (-) anoda (+), katyonlar (+) ise katoda (-) doğru elektrostatik olarak çekilmektedir. İyonların bu hareketi, solvent molekülleriyle çarpışmaları ve viskoz sürüklenmeleri nedeniyle yavaşlamaktadır. Dolayısıyla iyonların, kendi doğal yapılarına, potansiyel gradyente, viskoziteye, sıcaklığa vb. bağlı olarak belirli bir hızları vardır. Bu hız oldukça küçük olup örneğin 18°C ve 3V potansiyel farkı altındaki bir Ag^+ iyonu dört cm' lik elektrotlar arasındaki mesafeyi üç saatte kat etmektedir [19]. Buna göre iyonların taşınımına migrasyonun etkisi oldukça küçük olup ihmal edilebilir.

Konveksiyon mekanizmasında, reaktanların ya da ürünlerin vb. elektrolit hareketiyle taşınımları söz konusudur. Elektrolit hareketiyse, elektrolitin karıştırılması, elektrot hareketi ya da termal etkiyle elektrolitte meydana gelen yoğunluk farklılıkları nedeniyle doğal olarak gerçekleşmektedir. Bu hareketin elektrot yüzeyine hemen komşu bölgede durmuş olması, elektrot önünde “hareketsiz tabaka” ya da “difüzyon tabakası” adı verilen sıvı tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Difüzyon tabakasında iyonların taşınımı difüzyon yoluyla gerçekleşmektedir ve aşağıda anlatılmıştır. Konveksiyon, yalnızca elektrolitin taşıdığı iyonlarla birlikte difüzyon tabakasına kadar ulaşması yüzünden değil, difüzyon tabakasının kalınlığının

konveksiyonla belirlenmesi yüzünden de önemlidir. Difüzyon tabakasının kalınlığının önemi de aşağıda anlatılmaktadır.

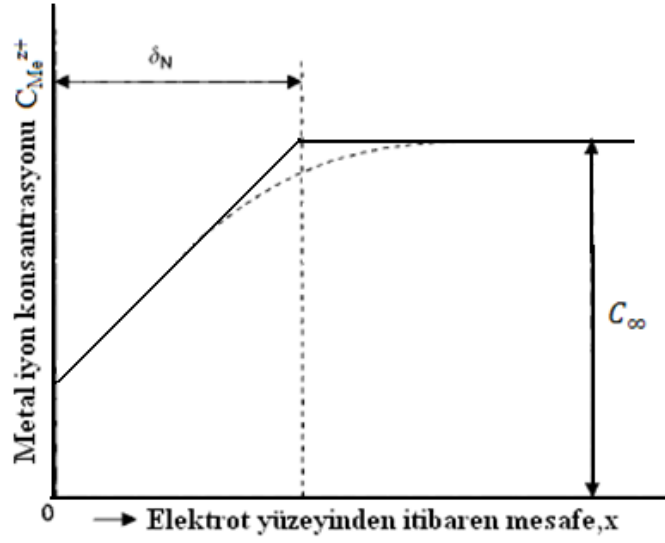
Elektrot yüzeyinde şarj transferi gerçekleşmeden önceki son adım, yüklü ve yüksüz parçacıkların difüzyon tabakası boyunca taşındığı difüzyon mekanizmasıdır. Buradaki itici güç konsantrasyon gradyenti ya da diğer bir ifadeyle kimyasal potansiyeldir. Sistemden akım geçmediği durumlarda, elektrolitin her yerindeki iyon konsantrasyonu aynıdır. Ancak akım geçmeye başladıktan ve elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinden itibaren iyon konsantrasyonu gradyenti oluşmaktadır. İyonların yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyon bölgesine gitme eğilimi, yani difüzyonun itici gücü, Fick'in difüzyon kanunu ile açıklanmaktadır. Difüzyon tabakası aynı zamanda Nernst tabakası olarak da bilinmektedir ve δ sembolü ile gösterilmektedir. Zorlanmış konveksiyonun olmadığı statik elektrolit içinde $\delta=0,2$ mm, zorlanmış konveksiyon koşullarında ise küçülerek $\delta=0,001$ mm olmaktadır [1]. Migrasyon, konveksiyon ve difüzyon kütle taşınım mekanizmaları işleyişinin şematik resmi Şekil 2.9 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Kütle taşınımının üç mekanizması [20].

Difüzyon tabakası içinde etkin en önemli taşınım mekanizmasının difüzyon olduğu kabul edilmektedir. Şekil 2.10 'da bir konsantrasyon-mesafe profili verilmiştir. Diyagramın sol tarafında elektrot yüzeyi dik bir çizgi olarak gösterilmiştir. Dik kesikli çizgi Nernst tabakasının sona erdiği, kesiksiz çizgi Nernst denkleminde göre

tahmin edilen konsantrasyon profilini, kesikli eğri ise deneysel olarak elde edilen sonuçları göstermektedir.



Şekil 2.10: Elektrot yüzeyinden itibaren mesafenin fonksiyonu olarak metal iyon konsantrasyon profili [1].

Şekil 2.10 tipik bir elektroliz sisteminde reaktan konsantrasyonunun elektrot yüzeyinde ne kadar düştüğünü tasvir etmektedir.

Difüzyon tabakası boyunca katyonların akısı (birim zamanda birim alandan geçen madde miktarı $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) n^* ile sembolize edilirse, Fick Kanunu uyarınca, Nernst tabakasındaki konsantrasyon gradyenti aşağıdaki denklemle ifade edilebilir [14] **(2.17)** ;

$$n^* = D \left(\frac{dc}{dx} \right) = \left[D \frac{(C_\infty - C_c)}{\delta} \right] \quad (2.17)$$

Denklemde, D; difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C_∞ ; elektrolitin bulk konsantrasyonu (mol.cm^{-3}), C_c ; elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (mol.cm^{-3}) ve δ ; Nernst tabakası kalınlığıdır (cm) .

Bu durumda 100% katot verimiyle, katot akım yoğunluğu i_c ($\text{Coulomb.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} = \text{A.cm}^{-2}$) **(2.18)** ;

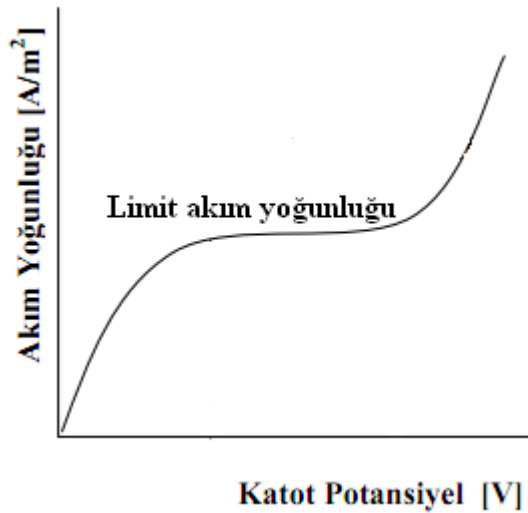
$$i_c = z.F.D \frac{(C_\infty - C_c)}{\delta} \quad (2.18)$$

denklemiyle gösterilebilir. Denklemde z; taşınan iyon sayısı, F; Faraday sayısı (96,490 C/mol).Denklemde katodik akım yoğunluğunun Nernst konsantrasyon

gradyentiyle $(C_{\infty} - C_c)/\delta$ orantılı olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu arttırılırsa, $C_c=0$ olduğu noktaya gelinebilir ki bu noktaya difüzyon limitli akım yoğunluğu denilir ve teorik olarak voltaj arttırılırsa dahi akımda artma görülmeyecektir. Ancak pratikte voltaj arttırıldığında katotta daha elektronegatif olan hidrojen de redüklenmeye başladığından akım yoğunluğunda tekrar bir yükselme görülecektir (Şekil 2.11) [19]. Denklem (2.16) daha basit bir formda yazılırsa (2.19) ;

$$i_L = z \cdot F \cdot D \frac{C_{\infty}}{\delta} \quad (2.19)$$

Metal birikimi hızı akımın bu değeriyle limitli olup, kütle taşınımı; hızı belirleyen adımdır. Difüzyon limitli akım yoğunluğu i_L , verilen hidrodinamik koşullar altında metal birikiminin yapılabildiği maksimum akım yoğunludur. Pratikte bu koşullar altında yapılan metal kaplamalar tozlaştığından ve gevrek olduğundan, metal tozu üretimi dışında pratik bir kullanımı yoktur.



Şekil 2.11: Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi [19].

2.4 Metal Kaplamaların Gereksinimleri

Metal kaplanmış bileşenler, elektrik-elektronik endüstrisinde olduğu kadar mimaride, tekstilde, mobilya endüstrisinde, makine imalatında, uzay-havacılıkta kullanılmaktadır. Artan şekilde de hassas mühendislik ve medikal teknolojide tercih edilmektedir. Bunun dışında optik araçlarda, ev uygulamalarında, spor-kamp gereçlerinde fonksiyonel ve dekoratif amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu da metal kaplamaların günlük hayatta ne kadar sık kullanıldığının açık bir göstergesidir. Metal

kaplanmış parçaların diğer yöntemlerle neredeyse hiç elde edilemediği düşünülürse, ne kadar vazgeçilmez olduğu da açıkça ortadadır.

2.4.1 Kalite ve Fiyat/Performans Verimi

Dizayn ve üretim mühendislerince kabul edilen, elektrolitik kaplamaların gereksinimleri aşağıda sıralanmıştır,

- Mümkün olduğunca ince ve üniform kalınlıkta,
- Yüzeyi pürüzsüz,
- Yoğun ve ince taneli,
- Altlığa yapışkanlığı iyi,
- Yüksek korozyon direncine sahip,
- İç gerilmeleri olmayan,
- Yeterli süneklikte,
- Yüksek sertlik ve dayanımda,
- Yüksek aşınma direncine sahip olmaları istenir.

Endüstriyel anlamda ise en önde gelen gereksinim fiyat/performans verimin en yüksek olmasıdır. Hiç kuşkusuz bu kaplama özelliklerini etkileyen sayısız faktör vardır. Altlık metalin özellikleri, temizlik ve ön işlem koşulları, elektrolit bileşimi gibi pek çok faktör bunlara dâhildir. İstenen özellik ya da özelliklerde metal kaplama elde etmek bu sebeple iyi bir parametre optimizasyon çalışması-iyi mühendislik gerektirir.

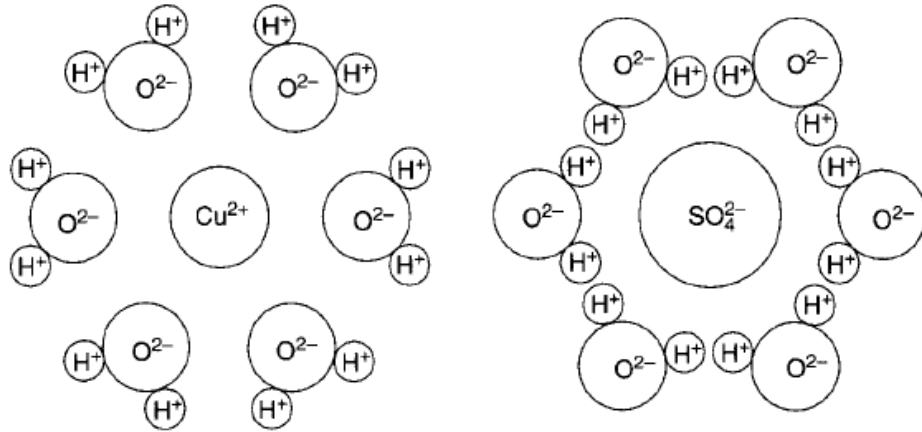
2.4.2 Ekoloji ve Çevre

Yıllar içinde, metal kaplama endüstrisinde, yukarıda bahsedilen özelliklerin elde edilmesi için sürekli olarak çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, giderek daha gerekli hale gelen, ekolojik ve çevreye duyarlı çalışma şartlarının oluşturulması, söz konusu gereksinimlerin en önemlilerindendir. Geleceğe yönelik yaklaşımda, umut verici görünen yol çevre koruma teknolojileri entegre edilmiş proseslerden geçmektedir ve ideal olarak minimum atık üretimi kapalı devre sistemlerle mümkün olabilmektedir. Metal kaplama tesislerince arzulanan ‘sıfır deşarj’ yani sıfır atık üretme prensibi zor olmakla birlikte, başarılabilmektedir. Bu felsefe www (atıktan kaçınma, atık minimize etme, atık geri dönüştürme) sloganıyla Almanya’da kanun olarak korunmakta ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [21].

3. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA BANYOLARININ ÖZELLİKLERİ

3.1 Elektrolitik Metal Kaplamada Kullanılan Elektrolitler

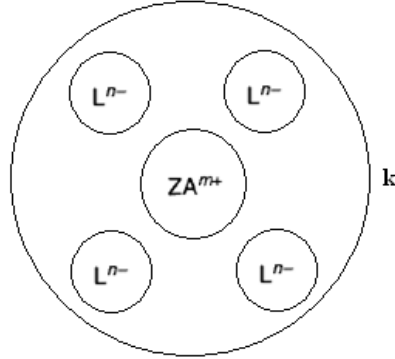
Elektrolitik metal kaplamada kullanılan elektrolitler prensip olarak metal tuzlarının çözeltileridir ve bu metal tuzları çözelti içinde elektriksel olarak yüklü anyon ve katyonlara disosiyasyon olurlar. Bu iyonlar basit bir metal katyonu Me^{+} , pozitif ya da negatif yüklü bir kompleks iyon ya da hidrojen H^{+} , hidroksil OH^{-} iyonu olabilirler. Şekil 3.1’de bir bakır sülfat sistemi ile iyonların çevresinde iyonlara elektrostatik kuvvetlerle bağlanmış su molekülleri gösterilmektedir [12]. Aynı zamanda dipol yapısından dolayı su moleküllerinin, iyonun pozitif ya da negatif yüklü olmasına bağlı olarak farklı yönlendikleri de açıkça görülmektedir. Aynı durum kompleks iyonlar için de geçerli olmakla birlikte, basit iyonlara görece daha karmaşıktır.



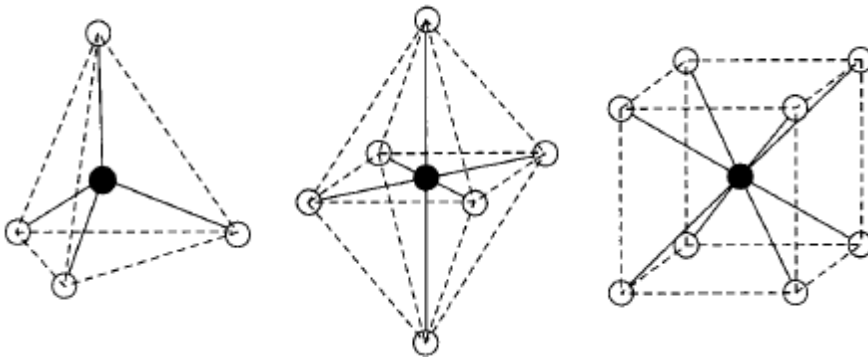
Şekil 3.1: Pozitif ve negatif yüklü iyonlar etrafında hidrasyon tabakasının oluşmasının şematik gösterimi [12].

Bir kompleksin yapısı aşağıda görüldüğü gibi şematize edilebilir (Şekil 3.2). Merkez iyonun etrafında diğer iyonlar ya da yüksüz moleküller uzaysal koordinatlarda düzenlenmiştir merkez iyonun etrafındaki bu yapılara genel olarak ligant denir. Ligantlar ve merkez iyon arasındaki bağlar baskın olarak elektrostatik ya da apolar bağlardır. Merkez iyon etrafındaki ligantların sayısı koordinasyon sayısı olarak

tanımlanır ve değerlik sayısı ile bir bağlantısı yoktur, 4, 6 ya da 8 gibi değerler alabilir. Şekil 3.3 merkez iyon ve etrafındaki iyonlardan oluşan ve en çok bulunan üç uzaysal konfigürasyonu göstermektedir.



Şekil 3.2: Bir kompleksinin şematik düzeni. ZA^{m+} merkez iyon, L^{n-} ligant, (m ve n yük sayıları, k pozitif negatif ya da sıfır olabilir) [22].



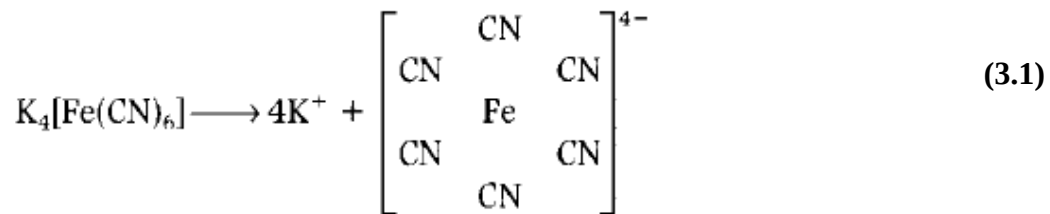
Koordinasyon sayısı 4

Koordinasyon sayısı 6

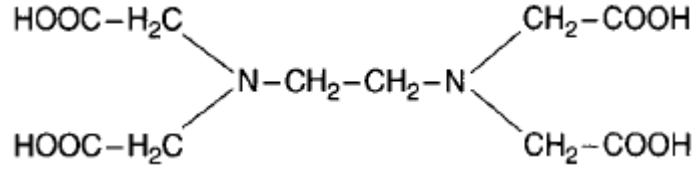
Koordinasyon sayısı 8

Şekil 3.3: En çok rastlanan metal kompleks koordinasyon yapıları (●= merkez iyon, O=ligantlar) [12].

Metal kaplamada kullanılan pek çok elektrolitte kompleksler kullanılır. Tipik bir örnek merkez iyon etrafında 6 adet CN liganta sahip $K_4[Fe(CN)_6]$ olabilir. $K_4[Fe(CN)_6]$ 'nin disosiyasyonu aşağıda gösterildiği gibi olur;



Yalnızca bir koordinasyon noktasına sahip ligantlar dışında birden çok koordinasyon noktasına sahip olup merkez atomu kuşatan başka türlerde ligantlar da vardır ve bu tür ligantlar şelat (latince, yengeç kısıkaçları) yapıcılar olarak tanımlanırlar. Bu grubun en tipik örneği ise EDTA (etilendiamin tetraasetik asit)'dir. EDTA 'nın yapısal formülü Şekil 3,4'te görülmektedir.



Şekil 3.4: EDTA 'nın yapısal formülü [12].

Literatürde metal iyonu tutan bağların sayısına değinmek için dişlilik terimi kullanılır, örneğin yukarıda yapısı görülen EDTA altı dişli (İng. hexadendate) (2 amino 4 karboksil ligantı) bir şelat yapıcıdır.

3.1.1 Elektrolitik Kaplamada Kullanılan Elektrolit Türleri

Elektrolitik kaplamanın gelişimi süresince, en iyi kaplama koşullarına ulaşmak için yüzlerce farklı elektrolit geliştirilmiştir. Bu elektrolitlerin karakterize edilmeleri veya tanımlanmalarında pH değerleri doğrudan ilgilidir. Bir elektrolit için, pH değeri <3, =7 ya da >9, yani sırasıyla elektrolit asit, nötr ya da bazik olabilir (Çizelge 3.1). Her üç durumda da hayati olan nokta ise elektrolitik kaplama süresince banyonun pH değerinin önemli ölçüde değişmemesidir. Bu sebeple tüm elektrolitik banyolara asit, baz ya da tampon çözeltiler ilave edilir.

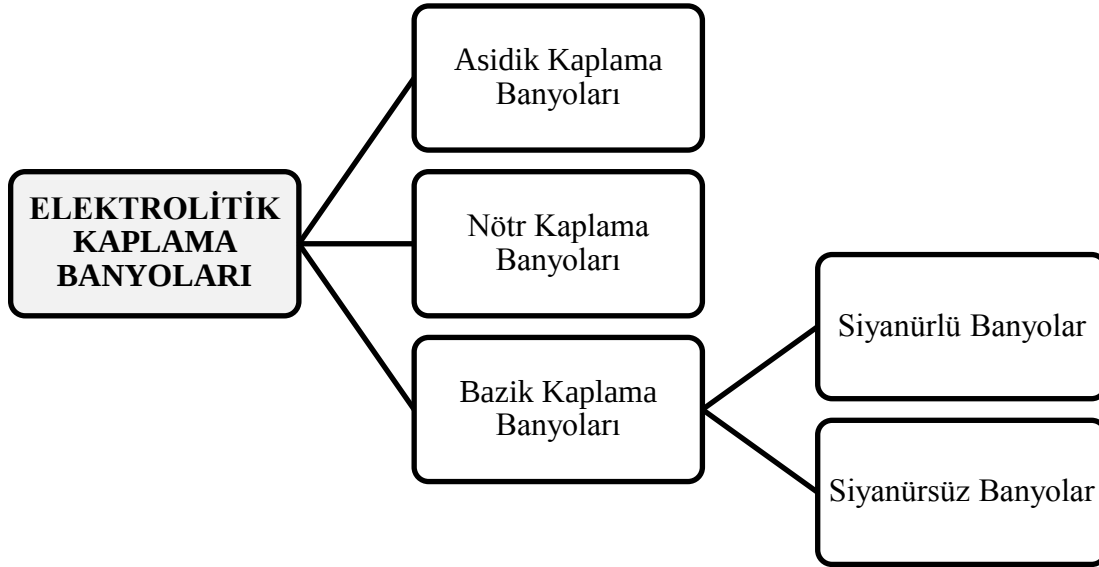
Asidik kaplama banyoları genellikle sülfat, klorür, fosfat gibi basit metal tuzları içeren banyolardır. Buna ek olarak kullanılan ana asit konsantrasyonu kısmen elektrik iletkenliğini arttırmak kısmen de pH değişimini minimize etmek için yüksektir. En tipik örnekleri asidik bakır kaplama banyolarıdır.

Nötral kaplama banyoları zayıf asidik ve zayıf bazik pH değeri aralığındadır. İletkenlikleri oldukça zayıf olduğundan yaygın olarak kullanılmazlar en bilinen örneklerinden biri pH 7.5-8.8 arasında çalışan nötral çinko kaplama banyolarıdır.

Bazik kaplama banyoları, siyanür içeren ve siyanür içermeyen banyolar olmak üzere iki alt gruba ayrılabilir. Bu noktada sözü edilebilecek durum, her iki banyonun da havadaki karbon dioksit ile yavaşça reaksiyona girerek metal karbonatlar

oluşturacaktır. Belli bir konsantrasyonun üzerinde ise bu karbonatlar metal kaplama prosesinin aleyhine çalışacağından giderilmeleri gerekmektedir.

Çizelge 3.1: Elektrolitik Kaplama Banyoları Türleri.



Siyanürlü kaplama banyoları, KCN ya da NaCN ‘ den gelen önemli oranda “serbest siyanür” içeren banyolardır. Bu banyolardaki en hayati nokta, elektrolitin bazık pH’larda tutulmasıdır. Aksi takdirde ölümcül derecede zehirli olan (HCN) hidrosiyanik asit oluşur ve gaz formuna geçer. Siyanürlü bazık kaplama banyolarının en tipik örnekleri gümüş ve altın kaplama banyolarıdır. Siyanürsüz banyolar ise siyanürlü banyolara alternatif olarak, serbest siyanür miktarı neredeyse sıfır olan banyolardır. Metal kaynağı olarak, iyodür, nitrat gibi basit tuzlar kullanılmaktadır. Yüksek oranda serbest siyanür içeren ve siyanür içermeyen iki gümüş kaplama banyosu örneği Çizelge 3.2 ’de verilmektedir.

Çizelge 3.2: Siyanürlü (a) ve siyanürsüz (b) gümüş kaplama banyosu örnekleri [23].

(a)

Banyo bileşeni	[g/l]
Gümüş ($KAg(CN)_2$) olarak	15- 40
KCN (serbest)	12-120
$K_2 CO_3$ (min)	15

Çizelge 3.2 (devam): Siyanürlü (a) ve siyanürsüz (b) gümüş kaplama banyosu örnekleri [23].

(b)

Banyo bileşeni	[g/l]
Gümüş (AgI) olarak	20-45
HI ya da HCl	5-15
KI	30-60

3.1.2 Elektrolit İlaveleri

Metal tuzlarına ilave olarak elektrolitik kaplamada kullanılan elektrolitler bazı diğer katkılar içerir. Genellikle inorganik, organik tuzlar, asit ya da bazlar elektrik iletkenliğini attırmak amacıyla elektrolite ilave edilir. Bunlar dışında organik ve inorganik katkılar da özel amaçlar için kullanılabilir. Örneğin banyo stabilitesini arttırmak, metal dağılımını geliştirmek, biriktirilen metalin kimyasal, fiziksel, teknolojik (korozyon direnci, parlaklık ya da yansıtma, sertlik, mekanik dayanım, süneklik, aşınma direnci gibi) özelliklerini optimize etmek amacıyla olduğu gibi.

Bu katkılarla çalışırken bilinmesi gereken söz konusu ilavelerin yalnızca belirli bir konsantrasyon aralığında efektif olduğu, bu aralığın dışına çıkıldığında ise gerek elektrolitik kaplama prosesinde gerekse biriktirilen metalin özelliklerinde problemlerin ortaya çıkabileceğidir [1].

3.1.2.1. Parlaticı Katkılar

Metal kaplamada gerek dekoratif gerekse fonksiyonel açıdan parlak ya da yansıtıcı yüzey özellikleri istenebilir. Yüzeyin parlaklık ve yansıtıcılık özellikleri yüzeye gelen ışının yansıma sürecine bakılarak tanımlanır; kaba ve pürüzlü yüzeyler düzgün yansımanın gerçekleşmesine dolayısıyla parlak yüzeylerin elde edilmesine engel teşkil ederler. Bu nedenle düzgün yüzeylerin eldesi için, uzun süreli çalışmalar ve deneyim gerektiren metalik ya da organik bileşiklerin elektrolite ilave edilmesi gerekmektedir. İlave edilen katkıların elektrolitteki işlevleri öngörülemediğinden uygun katkıların seçimi genellikle deneme yanılma yoluyla yapılabilmektedir.

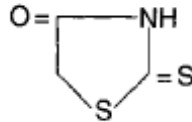
İki farklı tipte parlaticı katkı tanımlanmıştır. İlki parlaticı taşıyıcılar, ikincisi ise parlaticı katkılardır [24],[25]. Parlaticı taşıyıcılara, önemli tane iyileştirici katkılar

olduklarından aynı zamanda Sınıf 1 ya da birincil parlaticılar da denilmektedir. Parlaklıkta önemli artış sağlamalarına karşın, bu tip parlaticılarla ayna parlaklığında yüzeyler elde etmek mümkün değildir. Bu sınıftaki parlaticıların en bilinen örnekleri;

- Sülfonamidler
- Sülfonimidler
- Benzen sülfonik asitler (mono –di ya da trisülfonik asitler)
- Alkil sülfonik asitler
- Sülfonik asitler
- Arilsülfanosülfanatlar'dır.

Sınıf 1 parlaticılar, parlaticı sistemlerin temel bileşenleri olup etkileri Sınıf 2 de denilen parlaticı katkılarla desteklenir. Bu sınıftaki parlaticılar ayna parlaklığına yakın yüzeylerin eldesinde, çok düşük konsantrasyonlarda ilave edilirler. En bilinen örnekleri Çizelge 3.3 'te listelenmiştir [26].

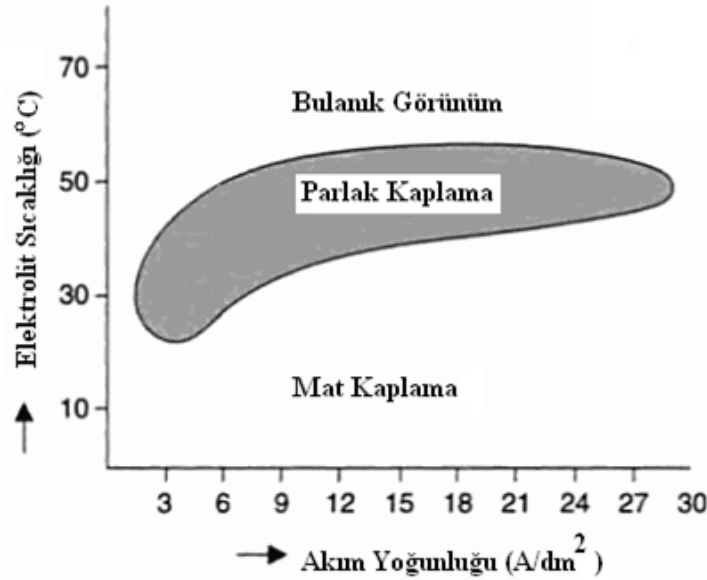
Çizelge 3.3: Kullanılan bazı parlaticı kimyasallar [26].

Parlaticı	Yapısal Formülü
Tiyoüre	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$
Acyliiyoüre	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{S} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$
Merkaptoalkilsülfonik asit	$\text{HS} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{SO}_3\text{H}$
Bis (sülfoalkil) asit amid	$[\text{S} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{SO}_3\text{H}]_2$
Tiyokarboksilik asit amin	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}_1 > \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{SO}_3 \end{array}$
Thiokarbozon	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{O} \end{array}$
Tiyosemikarbozon	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}_1 > \text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$
Tiyohaydantoin	

Çok sayıda Sınıf 2 kategorisinde parlaticı bilinmesine rağmen pratikte sadece birkaçı etkin olarak kullanılmaktadır. Çünkü bunlardan bazılarının parlaticı etkileri oldukça iyi olmasına karşın, prosesin ve biriktirilen metalin özelliklerini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle bu etkileri minimize etmek adına Sınıf 2 türü parlaticılar birincil parlaticılarla kombinasyonlar şeklinde kullanılmaktadır.

Parlak kaplamalar için kullanılan çok sayıda elektrolit sadece belirli bir sıcaklık ve akım yoğunluğun aralığında etkin olarak çalışabilir. Bu ilişki Şekil 3.5' de elektrolitik krom kaplama prosesi için gösterilmektedir [27].

Şekil 3.5' de gösterildiği üzere parlak bir kaplama için, verilen bir sıcaklığa karşılık bir akım yoğunluğu aralığı, alternatif olarak verilen bir akım yoğunluğu için de bir sıcaklık aralığı söz konusudur. Katkıların kullanılması söz konusu olduğunda ise konsantrasyonlarına bağlı olarak daha geniş ya da daha dar aralıklara sahip benzer diyagramlar çizmek mümkündür. Örneğin, kompleks geometriye sahip, farklı noktalarında farklı akım yoğunlukları oluşacak bir iş parçasında, verilen bir sıcaklık için daha geniş bir akım yoğunluğu aralığı istenebilir ve bu da katkıların varlığıyla elde edilebilir.



Şekil 3.5: Elektrolitik parlak krom kaplamada akım yoğunluğunun elektrolit sıcaklığına göre fonksiyonu [27].

Parlaticı kimyasalların işlevini açıklamada kullanılan pek çok teori vardır. En muhtemel olanı kristalizasyon aşamasında kontrol edici, hızı limitleyici etkilerinin var olmasıdır. Çekirdeklenmenin oluşmasından itibaren taneler belirli bir boyut aralığında ve yönde gelişmeye başlarlar. Kabul edilen temel teoride parlaticıların

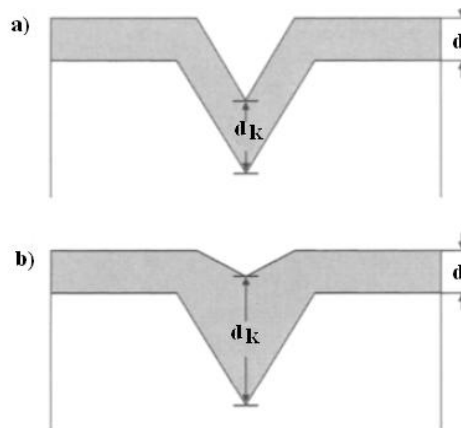
tercihli olarak, halen gelişmekte olan büyümüş tepeciklere adsorbe olduğu ve bu noktaların daha fazla büyümesini engellediği kabul edilmektedir. Bu durumda tek alternatif olan çukur bölgeler büyümeye başlayacak ve tepeciklerle aynı seviyeye gelecektir ki bu da pürüzsüz, parlak görünümlü yüzeylerin oluşmasını sağlar.

3.1.2.2. Düzleyici Katkılar

Kaplama öncesi yapılan yüzey işlemler doğrudan, yapılan kaplamanın özelliklerini, kalitesini etkilemektedir. Bu nedenle yüzeyin kaplama işlemine uygun hale getirilmesi için, kaplanacak yüzeyin kirliliklerinden arındırılması, pürüzlülüklerinin giderilmesi ve aktif hale getirilmesi gibi bazı işlemler kimyasal, elektrokimyasal ya da mekanik yollarla yapılır. Düzleyici ajanlar ise, bu yüzey işlemler sonrasında giderilememiş çukurcuk ya da tepeciklerin yani pürüzsüzlüklerin giderilmesi amacıyla kullanılırlar. Bir elektrolitin düzleyici işlevi, daha düzgün bir yüzey oluşturma yeteneği anlamına gelir ve düzleme gücü olarak tanımlanır[12]. Düzleme işlemi, metal yüzeyindeki çukurların derinliklerinde, dış kenarlara oranla daha büyük kaplama kalınlığı elde etme anlamına gelir ve kalitatif olarak (3.2) ;

$$E = \frac{d_k - d}{R_z} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

denklemleriyle verilir. Denklemden E düzleme verimi, d_k çukur tabanındaki kaplama kalınlığı, d kaplama kalınlığı ve R_z yüzey pürüzlülüğüdür. Elektrolite ilave edilen düzleyicilerle çukurlardaki kaplama kalınlığı hızı arttırılmak suretiyle d_k kalınlığı arttırılarak düzleme verimi arttırılır. Şekil 3.6 'da düzleyici ilavesinin etkisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Elektrolite düzleyici ilavesi etkisinin şematik gösterimi, a) ilavesiz durum, b) düzleyici ilave edilen durum [1].

3.1.2.3. Yüzey Islaticılar

Elektrolitik kaplama banyoları genellikle ıslatıcı ajanlar içerir. Bu yüzey ıslatıcılar asitmetrik ve dipolar yapıları (●—) ile karakterize edilirler. Yüzey ıslatıcılar hidrofilik (su sever, ●) bir başa ve hidrofobik (su sevmeyen, —) bir kuyruğa sahiptir. Hidrofilik uçlarındaki yüke bağlı olarak da anyonik, katyonik olabilir ya da iyonik olmayabilirler. Moleküllerin hidrofobik kısımları kutupsuz, alifatik uzun hidrokarbon zinciri, kutuplu hidrofilik kökler ise tipik olarak —COO— ya da $\text{—SO}_3\text{—}$ olabilir. İyonik olmayan yüzey ıslatıcılar ise kendileri yüksüz olup, yüklerini sulu çözeltilerden elde ederler [1].

Yüzey ıslatıcılar, yüzey aktif türler olup, yüzey ya da ara yüzeylerde toplanırlar. Hava-elektrolit yüzeyinde; hidrofilik uçları elektrolite doğru, hidrofobik uçları ise hava tarafına doğru yönelenerek, elektrolitin yüzey gerilimini düşürürler.

Elektrolitik krom kaplama, yüzey ıslatıcıların kullanıldığı elektrolitik kaplama prosesi için güzel bir örnektir. Bu proseste, katot yüzeyinde krom birikimine önemli miktarda hidrojen gazı çıkışı eşlik eder. Bu hidrojen baloncukları elektrolit yüzeyine doğru yükselir ve orada patlayarak, son derece zehirli ve ölümcül olan kromik asit oluşumuna neden olurlar. Sonuç olarak güçlü bir havalandırma sistemi zorunlu hale gelir. Bunun yerine elektrolite uygun bir florin türü yüzey ıslatıcı ilavesiyle yüzey gerilimi 70'ten 20 MN/m 'ye düşer ve kromik asit oluşumu ciddi oranda azaltılır. Aynı zamanda yüzeyde ince bir köpük tabakası oluşarak buharlaşma yoluyla kaybedilen elektrolit miktarını azaltılmış olur [12].

Yüzey ıslatıcılar aynı zamanda katot-elektrolit yüzeyinde de birikir. Hidrofilik kısım hidrate olup elektrolite doğru yönelirken hidrofobik uç katot yüzeyine zayıfça adsorbe olur ve bu yolla ara yüzey gerilimi düşürülmüş olur. Bu şekilde katot yüzeyinin daha kolay ıslanabilir olması sağlanır ki, kolay ıslanabilirlik elektrolitik kaplama prosesine sayısız fayda sağlamaktadır.

Elektrolitik kaplamada genellikle anyonik ve iyonik olmayan yüzey ıslatıcılar kullanılır. Yüzey gerilimini düşürmek, katoda yapışan gaz baloncuklarının serbest kalmasını sağlar. Katot yüzeyine yapışan baloncukların yüzeyde oluşturduğu kalkanlama etkisi yüzeyde çukurların oluşmasına, yüzey pürüzlülüğüne neden olur.

Yüzey aktif ajanların ilavesi ile ayrıca;

- Suda çözünmeyen yahut az çözünen organik bileşikler, elektrolitte çözünebilir ve elektrolitteki dağılımları daha üniform hale gelir.
- Kristal büyümesi için engel teşkil eder ki bu da parlak yüzeyler elde edilmesini sağlar.
- Elektrotlar üzerine elektrolitin yapışkanlığı azaldığından, elektrotlar banyodan çıkarılırken gerçekleşen elektrolit kayıpları azaltılmış olur [1].

3.1.3 Elektrolit Özellikleri

Elektrolitik kaplamanın amacı genellikle yoğun, üniform ve yapışkan kaplamalar elde etmektir. Bunun için önemli olan sayısız faktör arasında en hayati olanlardan biri elektrolit özellikleridir.

3.1.3.1. Elektrolitin İletkenliği

Metallerde elektrik iletkenliği serbest elektronlar sayesinde, sulu çözeltilerde ise artı ve eksi yüklere sahip iyonlar ve iyonların göçleriyle gerçekleşir. Pek çok açıdan iki mekanizma birbirinden farklı özellikler gösterir ve metallerdeki iletkenlik elektriksel iletkenlik, sulu çözeltilerdeki ise elektrolitik iletkenlik adını alır ve pek çok durumda da her iki türde iletkenlik Ohm yasasına uyar. Ancak sulu çözeltilerin elektrik iletkenliği aynı zamanda iyonların kısmi olarak ya da tamamıyla iyonize olmasına bağlıdır. Elektrolitteki çözülmüş iyonların disosiyasyon derecesi ve iyonik mobilitelerinin yüksek olması yani daha fazla iyonun daha hızlı hareket etmesi, yük taşınımının daha etkin olduğu anlamına gelecektir.

Genel olarak, inorganik asitlerle, alkali ve metal tuzları 100%'e yakın disosiyasyon olur. Organik asitlerin metal tuzları, örneğin bakır asetat, kısmen disosiyasyon olurken, organik asitler çok yüksek disosiyasyon oranlarından (formik ve asetik) neredeyse hiç disosiyasyon olmayan (oleik asit) türlerine değişkenlik gösterir [1].

İyonlar elektrolit içinde, uygulanan potansiyel altında anot ve katot arasında seyahat ederler; katyonlar katoda anyonlar ise anoda doğru hareket ederler. İyonların çaplarına, solvat gruplarına, elektrolitin viskozitesine, konsantrasyonuna ya da iyonik aktiviteye bağlı olarak iyonların iyonik mobiliteleri de değişkenlik gösterecektir.

Elektrolitler için metalik ya da inorganik iletkenlerde olduğu gibi özgül iletkenlik χ ya da tersi özgül direnç ρ özellikleri belirlenmektedir. Bu, malzeme ya da sıvıdan

alınan bir küpün, Ohm Kanunu uyarınca, karşılıklı yüzleri boyunca 1V/cm’lik potansiyel gradyenti altında ölçülen akım olarak düşünülebilir. İletkenlik böylece (m/ mm²) ya da (mS/cm), S siemens (1/ ) olarak ifade edilebilir. Bazı elektrolitlerin özgül iletkenlikleri  izelge 3.4 ’te verilmiştir. Örneklerden de görülebileceği üzere, en iletken elektrolitlerin iletkenlikleri bile metallerin iletkenlerinin 10⁻⁶ katı mertebesindedir [12].

Çizelge 3.4: Seçilmiş bazı elektrolitlerin özgül iletkenlikleri [1].

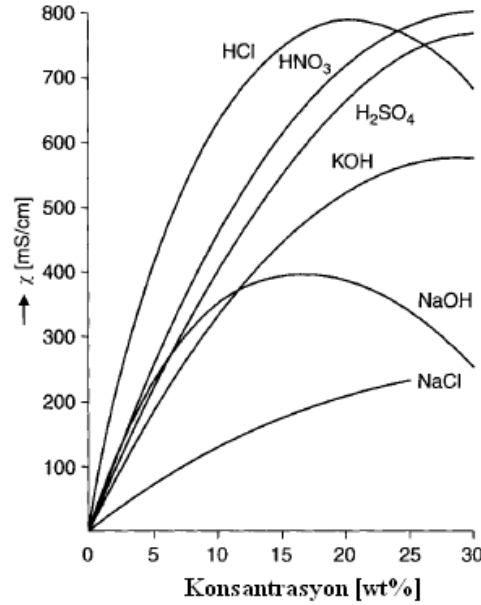
Elektrolit	�zg�l İletkenlik $\chi \times 10^{-5}$ (m/ �mm ²)
Çinko, sülfürik asit	0,49 (25�C)
Nikel	1,04 (50�C)
Bakır, sülfürik asit	1,1 (25�C)
Bakır, siyanür	2,15 (60�C)
Çinko, siyanür	2,52 (25�C)

Bir elektrolitin iletkenliği, disosiyasyon derecesi, iyonların iyonik mobiliteleri, sıcaklık ve elektrolit bileşiminin fonksiyonudur. şekil 3.7’de bazı elektrolitlerin özgül iletkenliklerinin, konsantrasyona karşı grafiği gösterilmiştir. Grafikte başlangıçta konsantrasyonla özgül iletkenlik artmakta, sonrasında bir maksimum noktaya ulaşmaktadır. Farklı elektrolitler için bu değerin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ise komşu iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak konsantrasyon ve özgül iletkenlik arasındaki lineer bağıntı kırılmıştır. Bu durum, konsantrasyon artışıyla iyonik mobilitenin efektif hızının düştüğü durumlarda önem kazanmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda özgül iletkenliğin düşüşünün, elektrolit içinde yakınlaşan iyonlar arasındaki coulombic kuvvetlerin artışı ile açıklanmaktadır [12].

Prensipte, elektrolitin iletkenliğinin biriktirilen metalin özelliklerine etkisi yoktur. Ancak iletkenliğin çok düşük olduğu durumlarda bazı negatif etkiler gözlenmektedir. Bunlar;

- Akım yoğunluğu dağılımının bozulması sonucu metal dağılımının uniform durumdan uzaklaşmasını,

- Direncin yüksek olması durumu elektrolitten geçirilen akıma bağlı olarak daha fazla ısı üretimi, daha fazla elektrik enerjisi gereksinimi ve belki elektrolitin soğutulması gibi gereksinimleri içermektedir [1].



Şekil 3.7: Bazı elektrolitlerin özgül iletkenliklerine karşı konsantrasyon grafiği [12].

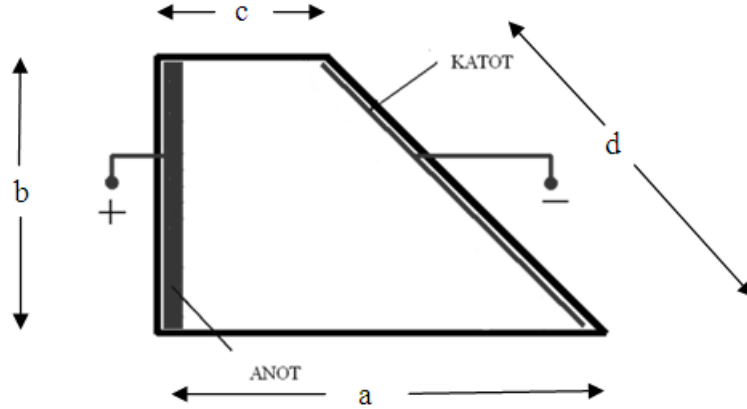
3.1.3.2. Kaplama Gücü

Kaplama gücü terimi, bir elektrolitin kaplanan parçanın oyuk ve boşluklarını kapsayacak şekilde, parçanın tüm yüzeyini uniform kaplama kalınlığında kaplamasının ölçüsü olarak tanımlanır.

Kaplama gücü, yaygın olarak ismini Amerikalı bilim adamından alan (DIN 50957,5,17) Hull hücresinde belirlenmektedir. Şekil 3.8’de minyatür bir elektrolitik kaplama tankı üstten görülmektedir. Ancak bu tankta katot anodun karşısına belirli bir açıyla yerleştirilmiştir. Sonuç olarak anot ve katot arasına bir potansiyel uygulandığında, katot boyunca akım yoğunluğu değişkenlik gösterecektir; anot ve katotun en yakın olduğu uçta en büyük akım yoğunluğu gözlenirken, en uzak oldukları noktada en düşük akım yoğunluğu gözlenecektir. Bu yolla yapılan tek testle, değişik akım yoğunluklarının kaplamaya etkisi görülebilmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında kaplama yanabilir, düşük akım yoğunluklarında ise kaplama gözlenmeyebilir. Burada Hull hücresi, kabul edilebilir kaplamaların gerçekleştiği akım yoğunluğu aralıklarını, başka bir deyişle işletme penceresini belirlemeyi sağlar.

Bir elektrolit düşük akım yoğunluğu aralıklarında da tatmin edici metal kaplamayı sağlıyorsa, bu elektrolitin kaplama gücünün iyi olduğu söylenebilir.

Kaplama gücü, büyük ölçüde çalışma yüzeyindeki çekirdeklenme enerjisinin bir yansımasıdır. Bunu etkileyen parametreler arasında, altlık yüzeyinin yapısı, bileşimi ve operasyon koşulları vardır. Kaplama gücü genel olarak artan akım yoğunlukları ile artmakta ve artan sıcaklıkla azalmaktadır [1].



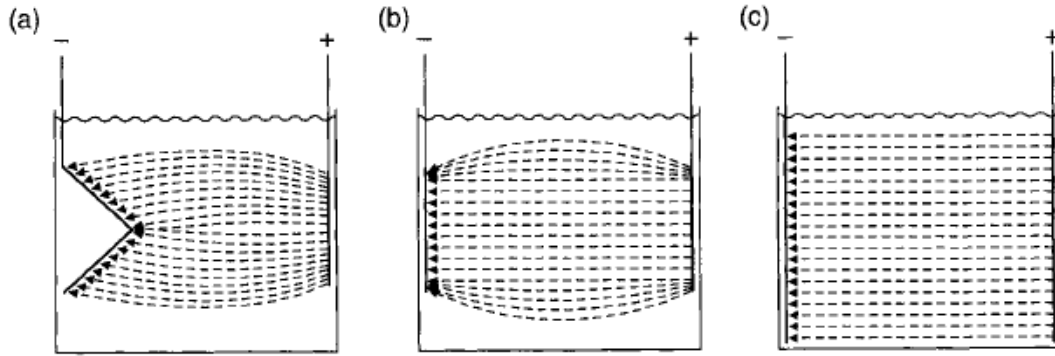
Şekil 3.8: Elektrolitin kaplama gücünü belirlemeyi sağlayan Hull Hücresi (267 ml bir Hull hücresinin boyutları; (a)=127 mm, (b)=64 mm, (c)=48 mm, (d)=102 mm, (e) (yükseklik)=65mm'dir.).

3.1.3.3. Dağılma Gücü

Elektrolitin dağılma gücünün iyi olması genel olarak, kaplanacak parçanın şekli ve yüzey özelliklerinden bağımsız olarak ince ya da kalın uniform kaplamalar elde edilebilmesi anlamına gelir. Bunlardan kaplanacak parçanın şekliyle ilgili olana makro dağılma gücü, kaplanacak parçanın yüzey özelliklerine bağlı olana ise mikro dağılma gücü denir.

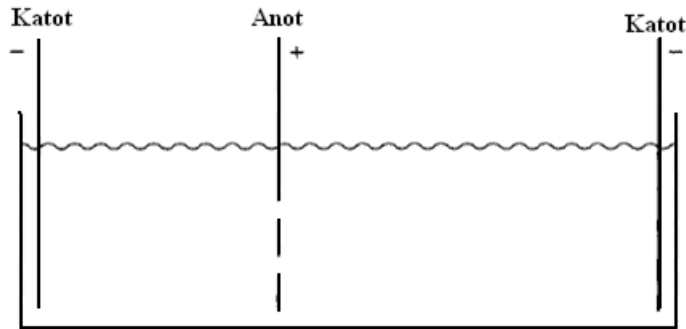
Makro dağılma gücü, kaplanacak parçanın şekli boyunca uniform bir kaplama tabakası elde etme gücüne denir. Bir elektrolitin dağılma gücü o sistemdeki birincil ve ikincil akım yoğunluğu dağılımının ölçüsüyle ilgilidir [28]. Birincil akım yoğunluğu dağılımı, anot-katot konfigürasyonu ve elektrolit tankının ölçü ve geometrisine Ohm Kanunu'nun uygulanmasıyla elde edilir. Şekil 3.9 (a) ve (b)'de kenar ve köşelerde, katot şekline bağlı olarak elektriksel kuvvet çizgilerinin yoğunlaşması görülmektedir. Bu noktalarda yüksek akım yoğunluğunun sonucu olarak daha kalın kaplama yapılması söz konusudur.(c) de ise elektrolit direncinin

attırılmasına bağı olarak kuvvet çizgilerinin paralelleşmesi ve daha uniform bir kaplama elde edildiği durum gösterilmiştir [12].



Şekil 3.9: Anot ve katot arasındaki elektriksel alanın fonksiyonu olarak birincil akım yoğunluğu dağılımı [12].

İkincil akım yoğunluğu dağılımı sistemin elektrokimyasal davranışını, terimsel olarak da katot polarizasyonunu ya da fazla voltajını yansıtır. Bu toplam fazla voltaj olup metal birimini engelleyen diğer fazla voltajları da içerir. Polarizasyon gerçek ve teorik potansiyeller arasındaki farkı ifade eder. Eğer polarizasyon yüksekse metal dağılımı daha uniformdur ve polarizasyonu arttıran her şey daha uniform akım yoğunluğuna neden olur; elektrolit bileşimi, elektriksel iletkenlik ve elektrolitin karıştırılması gibi. Makro dağılma gücünün deneysel olarak belirlenmesi için Hull hücresi ya da Haring-Blum hücresi kullanılır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Elektrolitin dağılma gücünü belirlemede kullanılan Haring Blum hücresi [1].

Haring-Blum hücresi, dikdörtgen, üstü açık ve içinde aynı malzemeden aynı boyutlarda iki katot, bunların arasında da delikli, süzgeç yapısında bir anottan oluşur. Bir katot anoda diğer katoda oranla (örneğin 1:5) daha yakın yerleştirilmiştir ve amaç Şekil 3.9 (c)'de gösterilen uniform kuvvet çizgileri dağılımını elde etmektir.

İki ayrı bölümdeki elektrolit direnci düşünülüğünde, mesafenin fonksiyonu olarak anot katot mesafesinin düşük olduğu bölümdeki dirençle diğeri arasında 1:5'lik bir oran oluşacaktır. Bu durumda mesafenin kısa olduğu bölümde katotta, diğesine göre beş kat büyük bir metal dağılımı oluşacaktır. Bu durumda mesafenin kısa olduğu bölümde makro dağılıma gücü sıfır kabul edilebilir. Pratikte ise diğ elektrolit koşulları araya girmekte ve farklı değerler elde edilmektedir. Makro dağılma gücü aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (3.3) ;

$$S = \frac{L-M}{L+M-2} .100\% \quad (3.3)$$

Denklemde S makro dağılma gücünü, L anot ve katot arasındaki mesafeyi ve M yakın ve uzak katotlardaki metal birikme miktarı oranını ifade etmektedir. Belirtilmesi gerekmektedir ki, anot katot mesafeleri 1:5 olan ancak toplam mesafe uzunluğu farklı olan iki Haring-Blum hücresinden farklı sonuçlar elde edilecektir [12].

Siyanür ve sülfürik asit bazlı iki bakır elektrolitik kaplama elektroliti için bu yöntem sırasıyla 25-30% ve 2-5% dağılma gücü sonuçları vermiştir [29] ki siyanürlü banyonun dağılma gücünün diğesine oranla oldukça büyük olduğu görülebilmektedir. Genel yargı da kompleks yapılı ve parlatici ilaveli elektrolitlerin daha yüksek dağılma gücüne sahip olduğudur. Bu nedenle uniform kaplama kalınlığının istendiğı, kompleks geometrilere sahip parçaların kaplanması istendiğinde siyanürlü banyolar tercih edilmektedir.

Kaplanacak parçanın yüzeyinin mükemmel olarak pürüzsüz olmadığı durumlarda, yani hemen her durumda mikro dağılma gücü önem taşır. Bu, taban malzemesinin en dış düzlemi ile çatlak tabanında meydana gelen elektrolitik kaplamanın ölçüsü ile ilgilidir. Pratikte, çatlak tabanlarındaki elektrolitik kaplama zordur çünkü elektrolitin bu bölgelere ulaşması, dağılması zordur. Bu açıdan bakılarak daha fazla metal birikimi beklenen, yüzeydeki yükseltilerde ve en dış noktalarda, az metal birikimi gerçekleşirse mikro dağılma gücünün iyi olduğu söylenir [30]. Mikro dağılma gücünün arttırılması yüzeydeki çatlak tabanlarının tercihli olarak aktive edilerek kaplamayı gerçekleştirecek iyonların buralarda konsantre olması sağlanırken, inhibitörlerin dış yüzeye adsorbe olması ile sağlanabilmektedir [31]. Pek çok durumda varılan kanı ise mikro ve makro dağılımın birbirine zıt yönde çalıştığıdır.

4. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMADA DÜZLEYİCİ VE PARLATICILARIN ROLÜ

4.1 Giriş

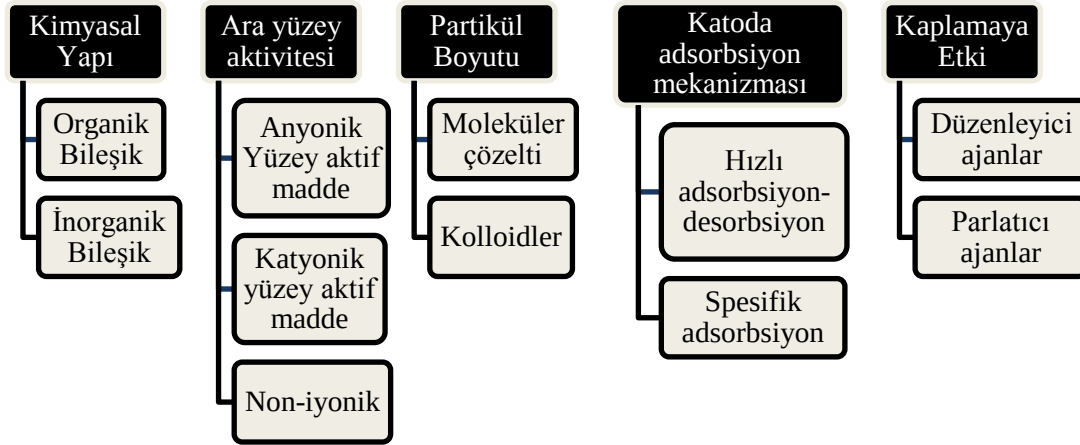
Elektrolitik metal kaplamada, bazı maddelerin küçük miktarlarda banyoya girişinin katotta elde edilen kaplamanın özelliklerini belirgin olarak değiştirdiği bilinmektedir. Elektrolite ilave edilen bu katkılar şaşırtıcı oranda düşük konsantrasyonlarda olup, her banyo için spesifiklerdir.

Metal kaplama prosesinin kinetiğiyle ilgili çalışmalarda gelişmeler elde edilmiş olmasına rağmen, düzleyici ya da parlatici olarak kullanılan katkıların çalışma mekanizmalarının pek çok bilinmeyen yönü vardır. Ayrıca elektrolitik metal kaplamada kullanılan katkıların sayısı çok fazladır ve bunları sınıflamak zordur. Bununla beraber geçici bir sınıflandırma Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi yapılabilir. Özel bir elektrolitik kaplama prosesi için kullanılan katkıları Çizelge 4.2’de görmektedir.

Düzleme, elektrolitin katot yüzeyindeki küçük düzensizliklerin derinlik ya da yüksekliklerini azaltacak şekilde; küçük oyuklar üzerinde görece kalın, küçük çıkıntılar üzerinde görece ince kaplamalar yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır [33]. Uniform akım yoğunluğu dağılımına bağlı görülen geometrik düzleme ile organik katkıların varlığında, akım yoğunluğunun oyuklarda çıkıntılara göre daha büyük olduğu gerçek düzleme birbirinden ayırt edilmelidir [34].

Parlaklık; elektrolitin, kristal boyutu görünür ışığın dalga boyundan daha küçük kristallerden meydana gelen (örneğin 0,4 μ m’ den küçük) ve taneleri yönlenmiş kaplama oluşturma yeteneği olarak tanımlanabilir [35],[36]. Tane küçüklüğü parlaklık için gereklidir ancak yetersizdir, öyle ki tüm ince taneli kaplamalar parlak değildir. Parlaklığın, aynı düzlemde büyüyen morfolojik bileşenlerin derecesine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1: Elektrolitik kaplamada kullanılan katkıların sınıflandırılması [32].



Çizelge 4.2:Elektrolitik gümüş kaplamada parlaticı olarak kullanılan bileşikler [32].

Katkı	Elektrolit
1. Telluryum bileşikleri	siyanür
2. NaSCN ya da NH ₄ SCN	siyanür
3. SbF ₃ + organik oksiasitler	siyanür + (KCN+KOH)
4. Sb ₂ O ₃ +KOH + triethanolamine	siyanür + KCN+K ₂ CO ₃)
5. Sodyum selenat+ Na ₂ S ₂ O ₃	siyanür
6. (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₃ + CH ₃ COOH	siyanür

Bazı katkıları kendiliğinden düzleyici ve parlaticı olarak davranabilir, örneğin tiyoürenin Watts tipi nikel banyolarında çalışması gibi. Watson ve Edward, kumarinin, konsantrasyonunun fonksiyonu olarak nikel banyolarında 0,00034M kullanıldığında maksimum düzleme ve bulanık görünüm elde edilmesine, 0,001M kullanıldığında daha az düzenli ancak tamamıyla parlak kaplama elde edilmesine, 0,005M kullanıldığında ise parlaklıktan yoksun ve ancak geometrik olarak düzlenmiş kaplamalar elde edilmesine sebep olduğunu göstermişlerdir [37]. Bu davranış için tatmin edici bir açıklama henüz bulunamamıştır.

Pek çok durumda her iki koşulu sağlayabilmek için düzleyici ve parlaticıların kombinasyonları kullanılmaktadır.

Bazı katkıların banyolardaki spesifik mekanizmalarının açıklaması oldukça zordur. Parlaticı yapısındaki küçük değişikliklerinin parlatma özelliğini tamamıyla yok

edebileceği bilinen bir gerçektir, bu nedenle bir parlaticının farklı banyolarda işe yarama şansı oldukça düşüktür.

Ancak sakarin gibi Watts ve sulfamatlı nikel kaplama banyolarında, asidik çinko banyolarında ve aynı zamanda bakır kaplama banyolarında kullanılan istisnalar da vardır. Örneğin furfural ve furfiril alkol elektrolitik nikel kaplamada, çinko kaplamada, kalay kaplamada ve aynı zamanda siyanür banyosundan bakır kaplamada kullanılmaktadır [32].

Katkıların doğası ve yapısı ile kaplanan metalin doğası arasında bir ilişki kurmak çok zordur. Günümüze kadar söz konusu bağlantılar sadece özel durumlar için ve ampirik gözlemlere dayanılarak bulunmuştur. Örneğin moleküllerinde doğrudan bir karbon-kükürt bağı bulunan tüm organik bileşikler parlak gümüş kaplama banyolarında katkı olarak kullanılmaktadır. Yapısında karbon-karbon üçlü bağının -C≡C- bağının bulunduğu organiklerin ise elektrolitik nikel banyolarında başarılı olduğu gözlemlenmiştir [32].

Yapısal olarak farklı kimyasal gruplara ait katkıların benzer sonuçlar verebilmesi ile birlikte asıl tartışma konusu aynı gruptaki kimyasalların parlatma açısından farklı sonuçlar vermesidir. Örneğin, p-benzoquinon ve anthraquinon kurşunun elektrolitik rafinasyonunda düzleyici etki göstermezken diğer bir quinon olan, naphthoquinon etkili bir düzleyici ajan olarak kullanılmaktadır. p-benzoquinon ve anthraquinon'un düzleyici etkisindeki bu zayıflık ise moleküler dipol momentlerinin yetersizliğine dayandırılmıştır çünkü bu durum söz konusu kimyasalların metal-elektrolit ara yüzeyindeki homojen olamayan elektrik alanla etkileşimlerini zayıflatmaktadır [38].

Bir diğer yaklaşım organik bileşiklerin yapısı ve onların metalik iyonların katodik redüksiyonunu engelleyen adsorbsiyon özellikleri arasında kurulmaya çalışılmaktadır. Elektrolitik çinko kaplamada kullanılan bileşiklerin, maksimum ıslatma ve adsorbsiyon özelliği gösterenlerinin, Zn/Zn^{2+} ye benzer olarak yaklaşık 9,4 eV'luk bir iyonizasyon potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur [32]. Organik bileşenlerin iyonizasyon potansiyelleri onların iyonizasyon potansiyelleri bilinen oksitler (ThO_2 , Al_2O_3 , SnO_2) üzerindeki adsorbsiyonlarından yararlanılarak belirlenmektedir. Organik bileşiklerin oksitler üzerindeki adsorbsiyonu, iyonizasyon potansiyeli bu bileşiklere yakın olan oksitlerde maksimum olmaktadır (rezonans potansiyeli). Bu sonuçlara dayanılarak yüzey gerilimini değiştiren organik bileşiklerin ıslatma ve

adsorbsiyon kapasiteleri bileşiklerin doğası ve moleküllerin büyüklüğünden bağımsız olup birincil iyonizasyon enerjileri gibi elektronik özelliklerine bağlıdır.

Aşikârdır ki düzleyici ve parlatıcı olarak kullanılan katkıların rolleri ve çalışma mekanizmalarıyla ilgili tam bir teori geliştirilmesi zor bir görevdir.

Ne yazık ki var olan teoriler düzleme ve parlatmayı kısmen açıklayabilmekte ve katkıların sadece bazı özelliklerine ilişkin doyurucu öneriler getirmektedir. Aşağıda düzleyici ve parlatıcı olarak kullanılan ajanların elektrolitik kaplama prosesindeki en önemli etkileri ve temel çalışma mekanizmaları anlatılmaktadır.

4.2 Katodik Birikim Üzerine Katkıların Etkisi

4.2.1 Kaplamanın Tanelerinin İyileştirilmesi

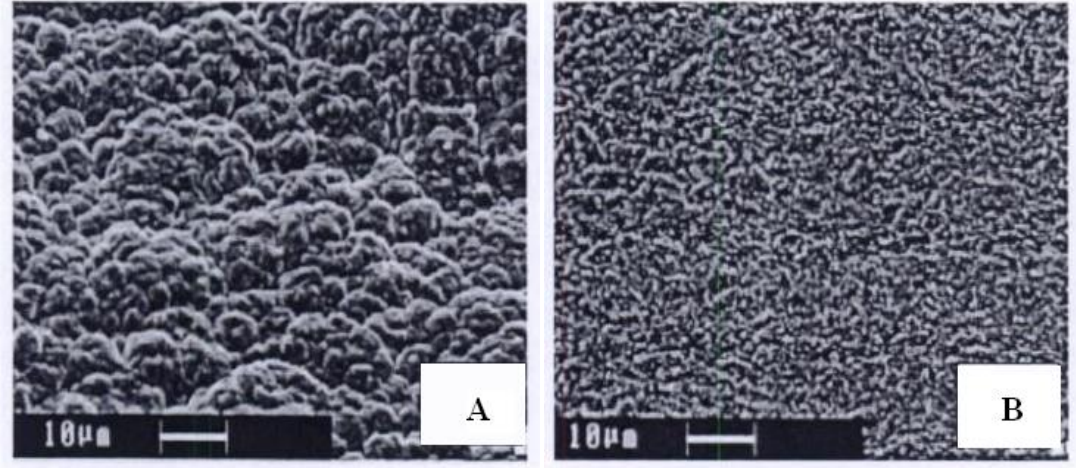
Tane iyileştirmesi ya da kristal boyutlarının iyileştirilmesi düzleme ve parlatma işlemiyle birlikte gerçekleştirilmektedir. Tanelerin boyutları hem tanelerin oluştuğu dislokasyon sayısı hem de elektrolitik metal kaplama boyunca görülen çekirdek sayısı ile belirlenir. Sonuç olarak tane oluşumuna yani dislokasyon ve çekirdeklenmeye neden olan tüm etkenler tane boyutunu küçültmeye katkı sağlamaktadır [39].

Bu etkenler (i) katot yüzeyinde yüksek oranda adatom doygunluğuna neden olan yüksek fazla voltaj ve/veya akım yoğunluğu, (ii) latis içinde adatomların birleşmesinde düzensizlik yaratan ya da adatomların büyüme merkezlerine yüzey difüzyonunu engelleyen, yüzeye adsorbe olmuş yabancı moleküllerdir (empüriteler, katkılar). Bu etkilerin birlikte ya da ayrı ayrı görülmesi söz konusu olabilir.

Şekil 4.1, 30g/L Cu^{+2} , 100 g/L H_2SO_4 içeren elektrolitten, standart kalomel elektroda karşı -225 mV potansiyel altında, 1000 devir/dak karıştırma hızında, tiyoüre varlığında 45 dakika yapılan elektrolitik bakır kaplamadaki tane iyileştirme etkisini göstermektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi küçük tane yapısı parlak ve düz bir kaplama için gerekli ancak yeterli sebep değildir. Örneğin elektrolitik kurşun rafinasyonunda Na-ligninsulfonat tane iyileştirici katkı olarak kullanıldığında kristallerin bireysel olarak büyümesini engelleyerek kurşun kristallerinin çekirdeklenme hızını arttırmaktadır.

Ancak ligninsulfonatın tek başına kullanılması durumunda iyi düzlenmiş bir kaplama elde edilemez söz konusu düz yapıya ise ligninsulfonatla birlikte başka bir katkının (hayvansal tutkal, aloin ya da flavon bileşikleri gibi) kullanılmasıyla geçilebilmektedir [32].



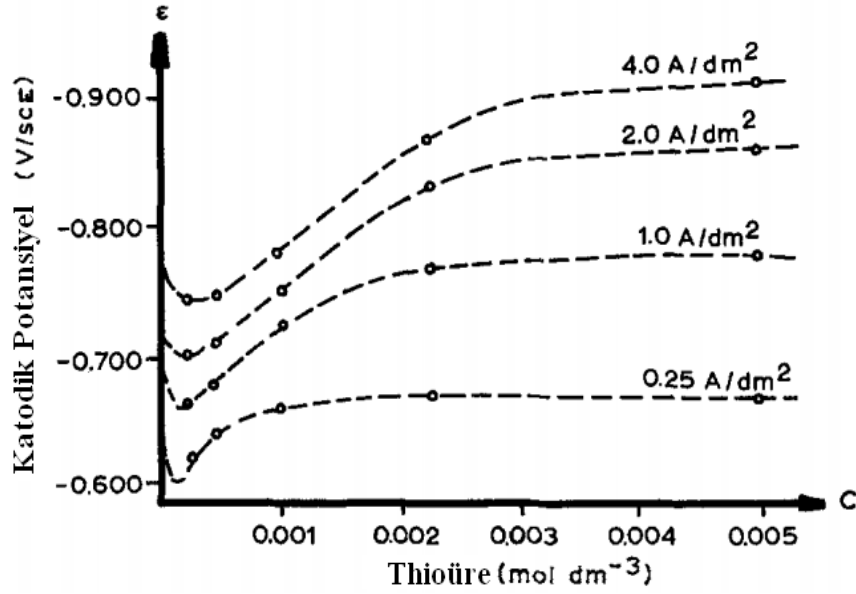
Şekil 4.1: Tiyoüre katkısız elektrolitik bakır kaplamanın SEM fotoğrafı (A), 10 mg/L tiyoüre varlığında yapılan elektrolitik bakır kaplamanın SEM fotoğrafı [40].

4.2.2 Katot Polarizasyonu

Elektrolitik metal kaplamada kullanılan pek çok katkıyla birlikte katot polarizasyonu artmaktadır, başka bir deyişle katkılar verilen bir elektrot potansiyeli için elde edilen akım yoğunluğunu düşürmektedir. Roth ve Leidheiser nikel kaplamada farklı katkıların varlığında katodik polarizasyonu ölçmüştür [41].

Çizilen katkı konsantrasyonu- katot potansiyeli grafiğinin eğiminin, pek çok durumda artan katkı konsantrasyonu ile düştüğü ve sonrasında daha düşük ya da daha yüksek bir polarizasyon platosuna ulaşıldığı görülmüştür. Polarizasyon eğrisinin başlangıç eğimi ile, elde edilen polarizasyon platosunun ise yoğunlukla katkı tipine bağlı olduğu belirlenmiştir.

Watson ve Edwards da elektrolitik nikel kaplama prosesinde kumarin, tiyoüre ve sakarin için polarizasyon platosunu çizmiştir (Şekil 4.2) [32]. Çizdikleri grafiklerde tiyoüre ve kumarin için elde edilen maksimum polarizasyonun katkısız durum için elde edilenden yaklaşık 0,1 V daha yüksek olduğu, sakarinin ise küçük bir polarizasyon etkisi yarattığı görülmüştür.



Şekil 4.2: Tiyoüre içeren nikel elektroliti için çizilen katkı konsantrasyonu katot potansiyeli grafiği [32].

Katot polarizasyonunun artması elektrolitik kurşun rafinasyonunda da görülmektedir. Katot polarizasyonuna karşı çizilen akım yoğunluğu grafiğinin eğimi; katkısız durum için çok küçük olduğu, sadece tane iyileştirici ligninsulfonat kullanıldığında da düşük olduğu, ligninsulfonat ile aloinin optimum kombinasyonu kullanıldığında 0,3'ten 0,6 $\text{mV}(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})^{-1}$ 'e yükseldiği, eğimin 0,6 $\text{mV}(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})^{-1}$ 'den yüksek olduğu durumlarda kaplamanın iyi ve pürüzsüz durumdan çarpık, kabul edilemez bir duruma değiştiği görülmüştür. Polarizasyon eğiminin yüksek olduğu bölgede düzlemenin kötü oluşu katkıların katot yüzeyine çok güçlü adsorbsiyonu nedeniyle, moleküllerin düzensiz bölgelere göç edememesi şeklinde açıklanmıştır (Şekil 4.3) [32].

Katot polarizasyonu, artan karıştırma hızı, sıcaklık ve elektrolitteki metal konsantrasyonu ile azalmaktadır ve eğer reaksiyon katkıların difüzyonu ile kontrol ediliyorsa limit akım karıştırma hızına hassastır [34].

Katkıların varlığında elektrot polarizasyonunun değişmesi bazı durumlarda elektrolitik kaplama banyolarında bulunan katkı miktarlarının tahmininde kullanılmaktadır. Örneğin asidik bakır kaplama banyolarında polietilen glikol (PEG) ve polipropilen glikol (PPG) konsantrasyonu dönen disk elektrot yöntemiyle belirlenmiştir [42].

4.2.3 Katkıların Kaplamayla Birlikteliği

Elektrolitik kaplama uygulamaları kaplama sırasında katkıların tüketildiğini göstermektedir, bu nedenle proses boyunca konsantrasyonun doğrulanması gerekmektedir.

Katkıların tüketimi, kaplanmış elektrodun çıkarılması sırasında, katkıların kaplamayla birlikte kaplanması sonucu ya da kaplanmış elektrotla reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir. Katkıların tüketim hızlarının belirlenmesi ve katkının hangi formda kaplama içinde bulunduğu dair yapılan birkaç analiz yöntemi bulunmaktadır. Bunlar direkt metotlar (radiotracer, kütle spektrometresi gibi) ve indirekt metotlardır (bulk konsantrasyonunu belirleme, kaplama direncinin belirlenmesi gibi).

Radiotracer yönteminde, düzleyici ya da parlaticı ajan, yapısı bilinen bir bileşik ise ve yapıyı oluşturan atomlardan biri bunun radyoaktif izotopuyla yer değiştirebiliyorsa katkı kaplamayla birleştikten sonra kolayca belirlenebilmektedir.

Bedcom ve Riley bu yöntemle, elektrolitik nikel kaplama banyolarında kullanılan sodyum allyl sulfonatın tercihli olarak kaplama yüzeyindeki yüksek noktalara biriktiğini göstermiştir. Proseste organik katkı ajanı radyoaktif sodyum allyl sulfonat formunda elektrolite ilave edilmiştir [32].

Radyoaktif ajanın tercihli birikimi, düzlemede, yüzeyin pik noktalarında daha az metal, oyuk kısımlarda ise daha çok metal biriktiğini doğrulamaktadır. Rogers, Ware ve Fellows [43] aynı sonuca, işaretlenmiş tiyoürenin elektrolitik nikel kaplama banyosundaki davranışını inceledikleri sırada varmışlardır. Bu yazarlar sadece tiyoürenin pik noktalarına yüksek oranda biriktiğini değil, katkıların kaplamayla birleşmesinin aynı zamanda karıştırma hızına ve akım yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu durum parlatma ve birleşmenin kuvvetle, tiyoürenin metal-elektrolit ara yüzeyindeki durgun tabakada difüzyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

Katkıların kaplamayla hangi formda birleştiğine dair ortaya atılan birkaç teori vardır. Bazı araştırmacılar, katkıların kaplamada değişmemiş ya da indirgenmemiş formda görüldüğünü [37], bazıları ise katkıların katotta indirgendiğini ileri sürmektedir [32]. Eğer indirgenme ürünü az adsorblanabilir ise, elektrolite geri dönebilir ve bu durum

bazı koşullarda katkıların tükenme ve birleşme hızları arasında gözlenen farkı kısmen açıklayabilir [34].

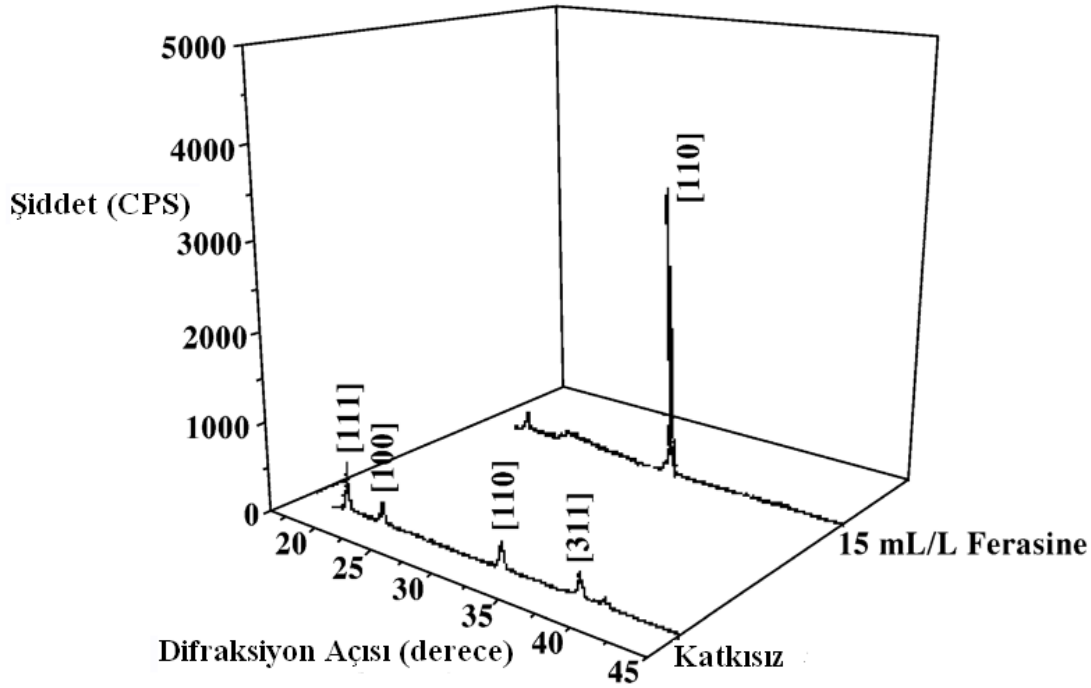
Bazı durumlarda ise, katkıların reaksiyon ya da dimerizasyon ürünlerinin katodun düzlenmesinden sorumlu olduğu bilinmektedir. Loshkarev ve arkadaşlarının elektrolitik çinko kaplama üzerine yaptığı çalışmada kotarnin' in reaksiyon ürünü düzleyici ajan kullanılmıştır [44].

Katkıların kaplamayla birlikte kaplanmasıyla ilgili analiz yöntemlerinden biri kütle spektrometresidir. Proseste kaplamadaki organik madde konsantrasyonu, katkısız kaplamadan elde edilen referans konsantrasyonla karşılaştırılır. Bu sistem kumarin ve p-toluensulfonamidin, platinin iridyum ya da wolfram üzerine dinitroplatinous sülfat asidinden ($H_2Pt(NO_2)_2SO_4$) kaplanma prosesindeki davranışının incelenmesinde yararlanılmıştır [32].

4.2.4 Kaplama Kristalleri Yöneliminin Değişimi

Kaplamadaki kristallerinin tercihli yönelimi; taban malzeme, banyo kompozisyonu ve kaplama koşullarını içeren pek çok değişkene bağlıdır. Bilindiği üzere, elektrolitik kaplama, prosesin en başında taban malzemenin kristal yapısını devam ettirme (epitaksiyel büyüme) eğilimindedir. Taban malzemenin etkisinden sonra gözlenen yönelimini belirleyen ve daha az önemli olanlarsa, banyo bileşimi ve kaplama koşullarıdır. Katkıların varlığında kristaller x-ışınları difraksiyonu analizi ile gözlenebildiği gibi tercihli bir yönde büyüyebilirler. Bu tercihli yönelim farklı kristal yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesinin sonucunda gerçekleşmektedir. Bu hız farkı ise empüriteler ya da katkıları gibi yabancı moleküllerin yüzeye tercihli adsorbsiyonu ile sağlanmaktadır.

Şekil 4.4'te, 30 g/L Cu^+ , 100 g/L H_2SO_4 içeren elektrolitten, standart kalomel elektroda karşı -175 mV potansiyelde 1000 rpm karıştırma hızında, 45 dakika yapılan elektrolitik bakır kaplama için, ferasine (hydroxyethylated-2-butyne-1,4-diol) katkısının varlığında tercihli tane yönelimini gösteren x ışınları difraksiyon paterni görülmektedir. Katkısız elektrolitte bakır kristalleri [111] yönünde büyürken, ferasine varlığında inhibitör etkisinden dolayı kristaller [110] yönünde büyüme eğilimindedir.



Şekil 4.4: Ferasine katkılı ve katkısız elektrolitik bakır kaplamanın x-ışınları difraksiyon paterni [45].

Tercihli yönelim derecesi ile parlaklık arasında doğrudan bir ilişki henüz bulunamamıştır. Ancak parlaklığın tane boyutu, tercihli yönlenme derecesi ve katkıların kaplamayla birlikte birikimine bağlı olduğu bilinmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi küçük tane boyutu parlaklık için yeterli bir koşul değildir. Küçük taneli olmasına rağmen spiral tipinde büyüme gösteren yapılar mattır çünkü bu büyüme türüne sahip kristaller yüzeye paralel, ışık yansıtıcı düzlemlere sahip değildir. Yüzeye paralel ışık yansıtıcı düzlemlere sahip olup olmamayı belirleyen kristal yönelimi bu nedenle parlaklığı etkilemektedir.

4.2.5 Katkıların Sinerjisi

Literatür, yüksek kalitede katot birikimi elde edilmesinde katkıların birlikte kullanılmasına ilişkin çok sayıda bilgi içermektedir. Katkıları tek başlarına kullanıldıklarında yeterli kalitede kaplamalar üretilemez, ancak diğer katkılarla birlikte kullanıldıklarında düzleyici ve parlatici özellikleri olağanüstü şekilde gelişmektedir.

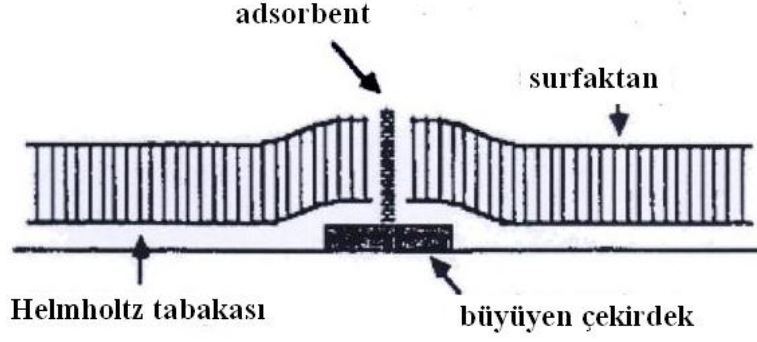
Örneğin, sülfat çözeltilerinden bakır kaplamada dextrin, tiyoüre ile birlikte kullanılmakta ve onun parlatici özelliklerini iyileştirmektedir. Kalsiyum ya da

sodyum ligninsulfonatlar elektrolitik kurşun rafinasyonunda katkı olarak kullanılmaktadır ve göreceli olarak pürüzsüz fakat kalın kenarlar elde edilmesine sebep olmaktadır. Bununla birlikte ligninsulfonatlar ve aloelerin birlikte kullanımı, ligninsulfonatlar ve flavonik kombinasyonlar ya da ligninsulfonatlar ile propilen oksit ve etilen oksidin suda çözünür blok kopolimerlerinin birlikte kullanımı kaplamanın kenarlarının da yumuşatılması yani genel olarak daha uniform bir kaplama elde edilmesini sağlamaktadır.

Watts banyolarından elektrolitik nikel kaplanmasında da iki katkı maddesinin sinerjisi tam bir parlaklık elde edilmesi için kullanılmaktadır. Sodyum alil sülfat ve N-alilquinaldinum bromid bu amaçla kullanıldığında, bu katkıların yüklü gruplarının yüzeyde alternatifli olarak düzenlendiği görülmüştür. Pozitif ve negatif iyonlardan oluşan bu düzenleme bir iyon çifti olarak düşünüldüğünde; itici kuvvetlerin nötralize olduğu, çekici kuvvetlerin daha da kuvvetlenerek yüzeyde güçlü bir blokaj oluşturduğu ve düzlemeye katkıda bulunduğu söylenebilmektedir.

Değinilmesi gereken bir diğer ortak kullanım örneği sülfürik asit banyosundan elektrolitik bakır kaplama prosesinde katkı olarak dithiadecylnatriumsulphonate (DDS) ve polyalkol kullanımıdır. DDS tek başına kullanıldığında elektrolitik bakır kaplamayı düzgün bir yüzey ya da iyi bir mikroyapı elde edilmeksizin engeller. Diğer taraftan polyalkol tek başına kullanıldığında, eğer fazla voltaj sabit tutulursa, yüzey aktif olarak birikme prosesini tamamıyla bloke eder. Bununla birlikte bahsedilen iki katkı birlikte kullanıldığında parlak, pürüzsüz bir bakır mikro yapısı elde edilmektedir. Bu durumdaki katkıların sinerjik etkileri “lokal delinme modeli” ile basitçe açıklanabilir [44]. Buna göre DDS molekülleri katot yüzeyinde oluşan surfaktan filmi üzerinde bazı distorsiyonlar oluşturur ve DDS molekülleri sülfür grubundan dolayı bakır yüzeyine sıkıca bağlanır. Bu şekilde yüzeyin tamamıyla polyalkol ile kaplanmasını engeller (Şekil 4.5).

Bu durumdaki büyüme prosesi hatalar, tane sınırları gibi doğal büyüme merkezlerinden değil oluşan delikler üzerindendir. Modelde, blokajın engellemesi ya da yüzey geriliminin artmasından dolayı artan büyüme merkezi sayısı ile birlikte, iyi bir bakır mikro yapısı elde edilmektedir.



Şekil 4.5: ‘‘Lokal delinme modeli’’nin şematik gösterimi [44].

4.2.6 Akım Yoğunluğu Aralığının Değişmesi

Katkıların kullanılması çalışılan akım yoğunluğu aralığını da etkilemektedir. Daha da efektif olarak katkılar, kabul edilebilir kaplamaların elde edildiği akım yoğunluklarının elde edilmesini sağlamaktadır. Örneğin, elektrolitik gümüş kaplamada sodyum selenat içeren elektrolite $100-150 \text{ g.dm}^{-3}$ KNO_3 ilavesi akım yoğunluğunu 4 A.dm^{-2} ’den 10 A.dm^{-2} ’ye çıkmasını sağlayabilmektedir.

Organik yüzey aktiflerin kullanımında; bir bileşenin düzleme kapasitesi, onun katot üzerindeki düzensizlikleri yüzey difüzyonu ile bloke etme yeteneği ile ilişkilidir. Buradan yola çıkılarak da, yüksek mobiliteye sahip organik bileşenler kullanılarak, akım yoğunluğunun arttırılabileceği söylenebilmektedir.

4.3 Düzleme ve Parlatma Mekanizmaları

Bir elektrolitten yapılan elektrolitik kaplama prosesinin aşağıdaki adımlardan oluştuğu bilinmektedir;

- Yüklü iyonların elektrot çift tabasının dış sınırına kütle transferi ve ardından çift tabakayı difüzyonla aşarak elektrot yüzeyine adsorbsiyonu,
- Katot yüzeyinde şarj transferi ile adatomların oluşması,
- Adatomların kristal kafesi oluşturmak üzere birleşmelerine kadar, yüzeydeki lateral difüzyonu.

Bu adımların her biri, bir fazla voltaj ile (sırasıyla; taşınım, aktivasyon ve kristalizasyon fazla voltajı) tanımlanmaktadır Katkıların olmadığı pek çok durumda bu adımlar sonucu oluşan birikim tatmin edici değildir (dendritik, toz gibi).

Katkıların elektrolitik metal kaplamadaki etkisi sadece bir metalden diğerine değil, aynı metal için farklı koşullarda çalışan banyolarda da farklılık gösterir. Dolayısıyla bu çalışma mekanizmalarının sınıflandırılması oldukça zordur. Bununla birlikte, prosesin hızını belirleyen adımı göz önüne alınırsa mekanizmalar difüzyon kontrollü mekanizmalar (hızı belirleyen adım elektroaktif türlerin ya da katkıların elektroda difüzyonudur) ve difüzyon kontrollü olmayan mekanizmalar (hızı belirleyen adım şarj transferi veya adatomların kristal kafesi oluşturmak üzere bir araya gelmeleridir) olarak sınıflandırılabilir.

4.3.1 Difüzyon Kontrollü Mekanizmalar

Elektrolitik kaplama prosesinin hızı metalik iyonlar ve katkıların kütle transferinin kontrolünde olabilir.

Pek çok durumda hızı belirleyen adım katkıların katoda doğru transferidir. Belli bir akım yoğunluğu aralığında elektrolitik kaplama reaksiyonunun, metal iyonlarının değil katkıların kontrolünde olduğu söylenebilir çünkü metal iyonlarının konsantrasyonu katkıların konsantrasyonundan $100-1 \times 10^5$ kez daha büyüktür.

Difüzyon kontrollü düzlemede düzleyici ajan, çukurlardan çok yüksekliklere adsorbe olmaktadır ve bu şekilde metalik adatomlar, kristal kafesi oluşturacak boş yerler buluncaya kadar, çukurlara göç etmektedir.

Elektrolitik gümüş kaplamada, adatomların veya adiyonların yüzey difüzyonu denge potansiyeline yakın potansiyellerde hızı belirleyen adım olarak belirlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında ise bu difüzyon ancak ikinci bir rol oynamaktadır.

Elektrolitik nikel kaplama banyolarında, kumarinin varlığında pH düşmesi sonucu düzlemedeki azalmayla, H^+ iyonlarının difüzyon hızının da elektrolitik kaplama hızını etkileyebileceği görülmüştür.

Metal iyonları ile organik katkılar arasında kompleks oluşumu durumunda da, elektroaktif türlerin taşınım özellikleri modifiye olduğundan düzleme mekanizması difüzyon kontrollü olabilmektedir.

4.3.2 Difüzyon Kontrollü Olmayan Mekanizmalar

Difüzyona bağlı olmayan mekanizmalarda hızı belirleyen adım bu kez şarj transferi veya metal adatomların kristal kafesi oluşturmak üzere birleşmesidir.

Difüzyona bağılı olmayan mekanizmalar; (i) adsorbsiyona bağılı mekanizmalar, (ii) kompleks oluşum mekanizmaları, (iii) iyon çifti mekanizmaları, (iv) ara yüzey gerilimi değişimiyle ilgili mekanizmalar, (v) elektrodun kimyasal filmine dayalı mekanizmalardır.

4.3.2.1. Adsorbsiyona Bağılı Mekanizmalar

Katkıların çoğunun yüzey aktif karakteri hesaba katıldığında, düzleme mekanizmalarını ilgilendiren pek çok teori katkıların elektrot-elektrolit ara yüzeyine adsorbsiyonu önermesiyle başlar. Bununla beraber her yüzey aktif madde düzlemeyi sağlamaz, bu nedenle katkıların yüzey aktif karakterinin düzlemeyi destekleyen diğer parametrelerle ilişkili olması gerektiği düşünülmektedir.

Adsorbsiyon mekanizmasıyla ilgili birkaç değişik teori ortaya atılmaktadır. “Kristal yapıya hassas” adsorbsiyonda, sadece belli bir boyut, şekil ve kristal yapıya sahip moleküllerin katoda adsorbe olabileceği öngörülür. Bu durum, bir molekülün kaplamanın metal atomları arasındaki belirli bir boşluğa tutunabilmesi için bu boyuta ve yapıya uygun olması gerektiğine karşılık gelir.

Bir diğer adsorbsiyon tipi, “akım yoğunluğuna hassas” ya da “katot profiline hassas” adsorbsiyondur. Bu durumda, parlaticının katot yüzeyine adsorbsiyonu kristal yapısından bağımsız ancak elektrodun profiline bağımlıdır. Bu tür adsorbsiyon, yüzeydeki pik noktaların tercihli olarak organik moleküllerce bloke edilmesi nedeniyle, düşük akım yoğunluğu bölgelerinin (çukur kısımlar), yüksek akım yoğunluğu bölgelerine (pik noktalar) göre daha hızlı büyüdüğü parlak kaplama banyolarında görülür. Bu iki adsorbsiyon türü fiziksel olarak bağımsız gözükseler de pek çok durumda etkileri birlikte görülmektedir.

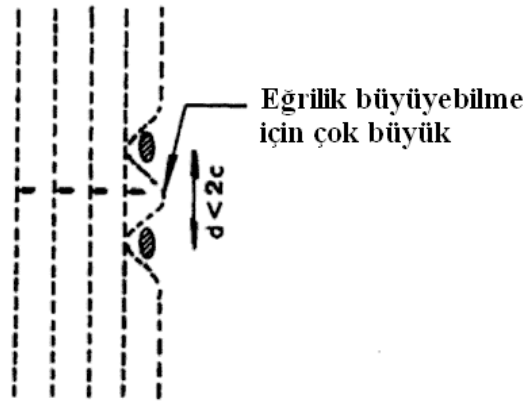
Yüzey aktif bir kimyasalın ara yüzeye adsorbsiyonu sonucu çift tabakada görülen spesifik değişimleri açıklayan çeşitli modeller vardır. Bunlardan bir tanesi yüzey aktifin elektron transferini kolaylaştırdığı ya da bloke ettiği köprü modelidir. Bir diğer model yüzey aktifin aktivasyon enerjisini düşürdüğü ya da arttırdığı elektrostatik etkileşim modelidir, koadsorbsiyon modeli ise yüzey aktifin elektroaktif türlerle birlikte adsorbe olduğu modeldir.

Katkıların etki mekanizmaları, hem kristal düzlemlerindeki aktif bölgelerde, hem de gelişmekte olan yeni yüzeyde adsorbsiyonu bloke etmek ve/veya bloke etmemek şeklindedir. Bloke edilmeyen adsorbsiyon kristallerin çekirdeklenme ve büyüme

hızlarında değişikliğe neden olabilir, bloke etmeyen katkılar bulk çözeltiyle denge halindedir ve hareketlidirler.

Adsorbsiyonun blokajı, katkılar ara yüzeye geri dönüşümsüz olarak adsorbe olduğunda gerçekleşir ve genellikle büyük organik moleküller ve kolloidlerin varlığında kolayca gerçekleşir. Hayvan tutkalı, hem bir kolloid hem de tetra alkyl amonyum tuzu olarak, pek çok elektrolitik kaplama prosesinde etkili bir blokaj katkısı olarak kullanılır. Diğer tipik kolloid jelatin de elektrolitik çinko ve bakır kaplama proseslerinde benzer etkisi nedeniyle kullanılır.

Kristal yüzeyinin büyümesi sırasında, iki komşu katkı molekülü arasındaki mesafe, kritik çekirdek çapından küçük ise; bu moleküller arasında, enerjisi kavissiz olan bölgeye göre daha yüksek olan kavisli bir bölge oluşur [44]. Sonuç olarak katkılarının varlığındaki ortalama kristal büyüme hızı var olmadıkları duruma göre daha düşüktür. Dahası iki katkı molekülünün yeterince yakın olduğu durumda, bölgenin eğriliği çok büyük olacağından büyüme tamamen durabilecektir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Katkı molekülleri arasındaki mesafenin kritik çekirdek çapından küçük olması durumunda büyüme adımlarının blokajı [44].

Adsorbsiyona dayalı mekanizma en yaygın olandır, bununla beraber eğer katkının adsorbsiyonu söz konusu ise genel görüş aslında katkının yabancı bir madde gibi davranarak bazı reaksiyonları engellemesidir.

Katkıların bu mekanizmaya göre çalışması genel olarak kimyaları ile ilgili değil, yüzeye tutunabilme özelliği ve yaklaşık doğru boyutta olmaları ile ilgilidir. Adsorbe olan bu katkı büyük ihtimalle polarizasyonu lokalize edecek, düzensiz yüzeyin pik bölgelerinde birikmeyi kısmen engelleyecek ve akımı çukur bölgeler yönüne çevirecektir.

4.3.2.2. Kompleks Oluşturma Mekanizması

Elektrolitik metal kaplamada adsorbe katkı, metal iyonu ile kompleks oluşturmak suretiyle, elektroda daha sonra adsorbe olacak miktarı dolayısıyla redüksiyon hızını arttırabilir (zorlanmış adsorbsiyon) veya katkı boyunca elektrottan metal iyonuna olan elektron akışını hızlandırabilir (iyon köprüsü).

Zorlanmış adsorbsiyon; elektrolitte kompleks yapıcı anyonların varlığında, kompleks metal iyonların kompleks olmayan metal iyonlara göre, adsorbe olmaya daha istekli olduğu hesaba katıldığında görülür [46]. İyon köprüsü oluşumunda ise metal iyonuna bağlanma yeteneğine sahip ligant, elektronların geçişine izin verir. Dahası, ligant katot yüzeyindeki su molekülünü uzaklaştırma yeteneğine sahiptir ve bu metal iyonu redüksiyon hızı ve akım verimi artışının gerçekleşebileceği anlamına gelir. Örneğin, klor iyonlarının bakırın deşarj prosesindeki katalitik etkisi, bakır iyonu ile Cl^- arasında oluşan iyon köprüsü sonucu bakır iyonlarının katot yüzeyine daha kolay girişi nedeniyle şarj transfer hızının artması ile açıklanır [44]

Birkaç adımda gerçekleşen metal iyonu redüksiyonunda, elektrolitte organik bileşenle ya da elektrot yüzeyindeki organikle, metal iyonunun bir ya da daha fazla kompleks oluşturduğu mekanizmalar söz konusudur [47-50]

Bu mekanizmalardan biriyle tiyoüre varlığında elektrolitik bakır kaplama prosesinde karşılaşılır. Bu durumdaki parlatma mekanizması halen tartışmalıdır. Asidik banyoda bakır iyonları ile tiyoüre arasındaki ilişkiyi açıklamak için birkaç teori ortaya atılmaktadır ve çoğu katot yüzeyinde birkaç ara kompleks türün (örneğin $[Cu(Tu)_n]^+$) oluştuğunu kabul etmektedir.

Bu teorilere göre bakır iyonlarının tiyoüre (Tu) ile etkileşimi; temel reaksiyon olan Cu^{2+} 'nin Cu^+ 'e redüksiyonu ve formamidine disulphide'in (FDS) oluşumu ile mümkün olmaktadır. Öncelikle (4.1) ;



reaksiyonu gerçekleşmekte ardından Cu^+ iyonunun tiyoüre ya da FDS ile kompleks oluşturma reaksiyonu gerçekleşmektedir (4.2), (4.3) ;





Cu^+ ve tiyoüre arasında oluşan kompleksin yüksek denge sabiti nedeniyle, bakır rafinasyon elektrolizindeki düşük tiyoüre konsantrasyonundan ötürü çözeltide serbest katkı kalmadığı düşünülmektedir. Asidik sulu çözeltilerde tiyoüre ve FDS aşağıdaki gibi redoks çifti oluşturmaktadır [47],[51] (4.4) ;



Tiyoüre ayrıca Cu^{2+} ile de aşağıdaki gibi kompleks oluşturabilmektedir (4.5) ;

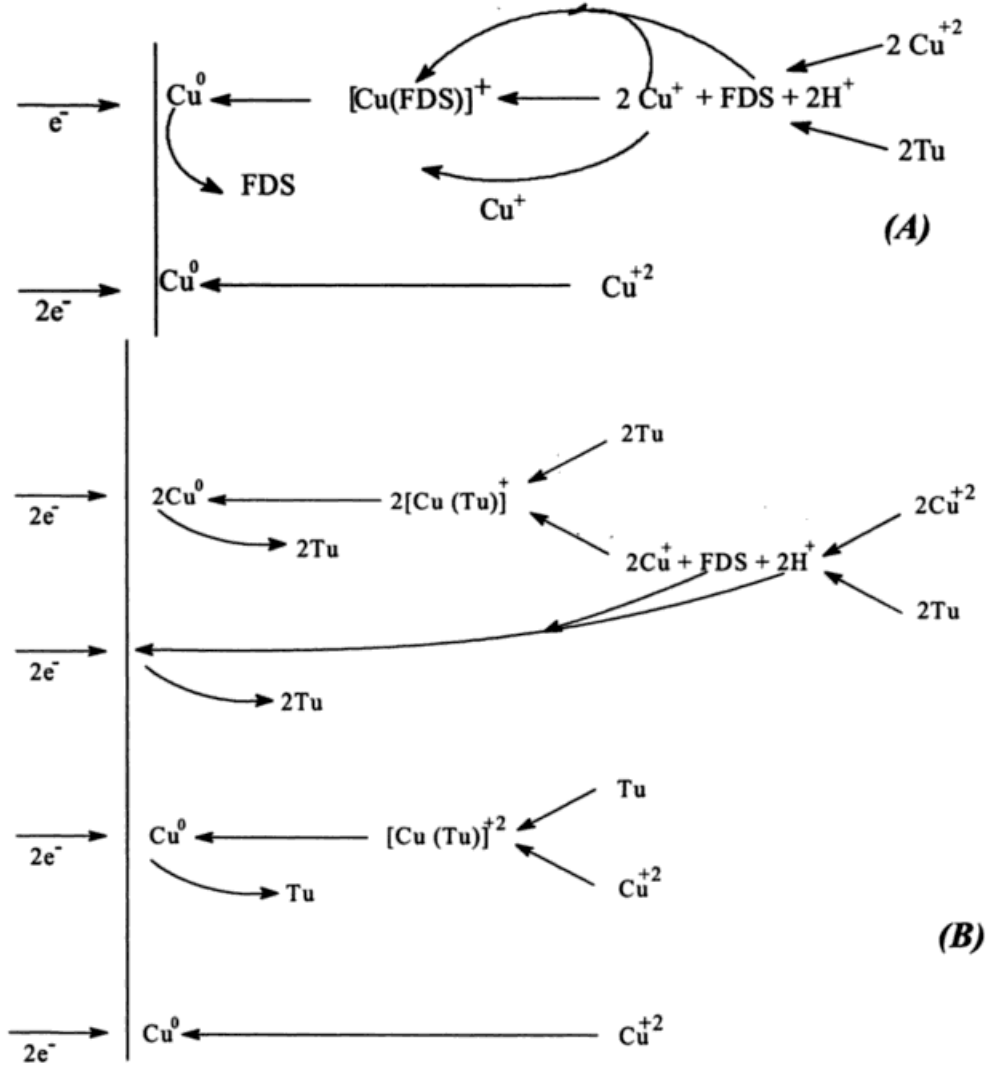


Tiyoüre ve onun Cu^+ ile oluşturduğu kompleksler elektrot yüzeyine adsorbe olabilir ya da farklı redoks reaksiyonlarına katılabilirler [47], [48], [52]. Bu nedenle tahmin edilen tablo, literatürde farklı değişkenlerle yapılan deney sonuçlarının gösterdiği üzere, oldukça karmaşık olacaktır. Bununla birlikte, [47]'e göre asidik bakır sülfat çözeltilerinde tiyoüre katkı konsantrasyonu, uygulanan fazla voltaj vb. gibi deneysel parametrelere bağlı olarak polarize ya da depolarize edici etki gösterebilmektedir.

Tiyoürenin elektrolitik bakır kaplama prosesindeki etkisi Şekil 4.7'de şematik olarak gösterilmektedir.

Tiyoürenin, düşük katkı konsantrasyonlarında (<0,026 mM) ve düşük fazla voltaj değerlerinde (50-80 mV) gözlenen depolarize edici etkisi, bu koşullarda $[\text{Cu}(\text{FDS})]^+$ 'nin diğer komplekslere oranla daha baskın olması nedeniyle Şekil 4.7 A' da görüldüğü gibi bakır iyonlarını kolayca redükleyebilmesiyle açıklanmaktadır.

Tersi durumda, fazla voltaj değerleri yüksek olduğunda (>80mV) ,düşük ya da yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında ise tiyoüre polarize edici etki göstermektedir. Bu etkiyi açıklayabilmek için yüzeydeki katkı miktarının arttığı kabul edilir (Şekil 4.7 B). Ayrıca tiyoüre stabil kompleksler olan $[\text{Cu}(\text{Tu})]^+$ ve $[\text{Cu}(\text{Tu})]^{2+}$ 'nin konsantrasyonlarını, görece kolay indirgenen $[\text{Cu}(\text{FDS})]^+$ 'ye göre arttırma eğilimindedir. Hatta artan tiyoüre konsantrasyonu ile FDS daha çok kompleks olmayan durumda bulunur.



Şekil 4.7: Tiyoüre varlığında elektrolitik bakır birikimi; (A) görece düşük fazla voltaj ve düşük tiyoüre konsantrasyonu için, (B) yüksek fazla voltaj ve yüksek tiyoüre konsantrasyonu için [47].

4.3.2.3. İyon Çifti Mekanizması

Elektrolitik kaplamada farklı durumlarda reaktif kompleks iyonun yükü değişkenlik gösterir; bazı durumlarda negatif bazılarında ise pozitifdir. Negatif iyonlar katoda adsorbsiyon sırasında itici bir bariyerle karşılaşır. Negatif iyon ile bir iyon çifti oluşturabilen kuarternar amonyum tuzu bu enerji bariyerini düşürebilir ve bu nedenle adsorbsiyon kontrollü bir reaksiyonda negatif iyonun redüksiyon hızını arttırabilir.

Amonyum tuzunun faydalı etkileri, çinko ve kalay gibi amfoterik metallerin alkali banyolarda negatif anyonlarından elektrolitik biriktirilmesinde ve kadmiyumun siyanür kompleksli iyonlarından elektrolitik biriktirilmesinde görülmektedir [32], [44].

İyon çifti kuralında, kuarternar tuzun ilave edildiği ancak beklenen davranışın görülmediği istisnai durumlar da vardır. Bunlar özetle;

- Redüksiyon prosesi hızının adsorbsiyon kontrollü olmadığı durumlar da iyon çifti etkisizdir.
- Reaktif iyonun elektrolitteki baskın iyon olmadığı durumlar; bazı durumlarda düşük konsantrasyona sahip iyon yüksek konsantrasyona sahip olana göre daha hızlı reaksiyona girebilir. Bu durumda iyon çifti etkisinin tahmin edilebilmesi için en önemli faktör redüksiyon hızını kontrol eden türün yüküdür, baskın iyonun yükü değil.
- Katkının yüksek yüzey aktivitesine sahip olduğu ve elektrotta bir filmin oluştuğu durumlar. Düzleme işlemi iyon çiftine bağlı değil, yüzey aktifin elektrot yüzeyine adsorbe olma yeteneğine bağlıdır [32].

4.3.2.4. Ara Yüzey Gerilimindeki Değişime Bağlı Mekanizma

Düzleme ve parlatmadaki temel faktörlerden biri olan katkıların yüzeye adsorbsiyonu, ara yüzey serbest enerjisinde önemli değişimlere yol açmaktadır.

Elektrolitik çinko kaplama prosesinde güçlü florosurfaktanların varlığında, düzleme ve parlatmanın, adsorbe surfaktanların ara yüzey enerjisini tüm birikme yüzeyinde sabit tutma eğilimine bağlı olduğu saptanmıştır.

Güçlü surfaktanların katoda adsorbsiyonu güçlü bir hidrofobik yüzey ortaya çıkararak da kaplamayı etkileyebilir. Hidrofobik film kritik misel (yüzey aktif moleküllerin kümelenmesi) konsantrasyonunun altında gerçekleşir, çok küçük bir ara yüzey gerilimine sahiptir ve bu nedenle ara yüzeydeki hidrofobik maddeleri ıslatarak katottan uzaklaşmalarına yardımcı olmaktadır [32].

Surfaktan konsantrasyonunun elektrolitte artmasına bağlı olarak, organize çoklu tabakalar oluşur. Bu nedenle yüzey özellikleri alternatifli olarak hidrofobik ve hidrofilik olarak değişkenlik gösterir ki bu durum elektrolitik birikimin hızının periyodik olarak artması ve azalmasından sorumlu olabilmektedir [46]

4.3.2.5. Elektrotta Kimyasal Film Oluşumuna Bağlı Mekanizma

Bazı düzleyici ajanlar, yüzeye adsorbe olmadan kaplamanın morfolojisini etkileyebilirler. Bu duruma benzer bir durum tiyoüre içeren siyanürlü banyolardan elektrolitik bakır kaplama sırasında, elektrotta CuS filmi oluştuğunda görülmektedir

[53] Tiyoüre katotta H_2S ve NH_4CN vererek parçalandığında, H_2S katotla reaksiyona girerek CuS filmini oluşturmaktadır. CuS filmi bu koşullarda, büyüme merkezlerini bloke ederek ve bakır iyonlarının yüzey difüzyonunu engelleyerek, yeni çekirdeklenme merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır.

Polietilen glikolün elektrolitik bakır kaplamadaki düzleyici etkisi de elektrot yüzeyine adsorbe olan glikol filmiyle açıklanmaktadır. Buna göre glikol filmi elektron transferine bir bariyer oluşturmakta ve daha uniform bir bakır kaplama elde edilmesini sağlamaktadır [44].

5. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMANIN ATOMİK SEVİYEDE İNCELENMESİ

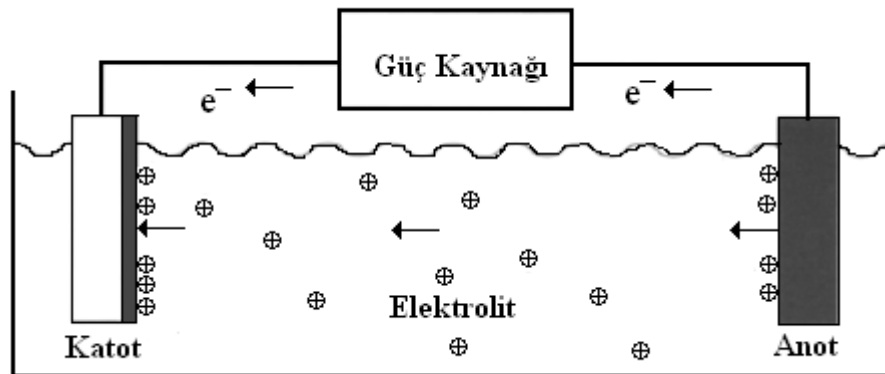
Elektrolitik kaplama; metal tabakasının elektrolitik yollarla yüzey üzerine biriktirilmesi prosesidir. Amaç Me^{n+} iyonu içeren elektrolitten katot üzerine metalik M tabakasının biriktirilmesi ise gerçekleşecek en basit reaksiyon (5.1) ;



Mümkün olduğu koşullarda gerçekleşecek öncelikli anot reaksiyonu ise aynı metalin çözünme reaksiyonu olacaktır (5.2) ;



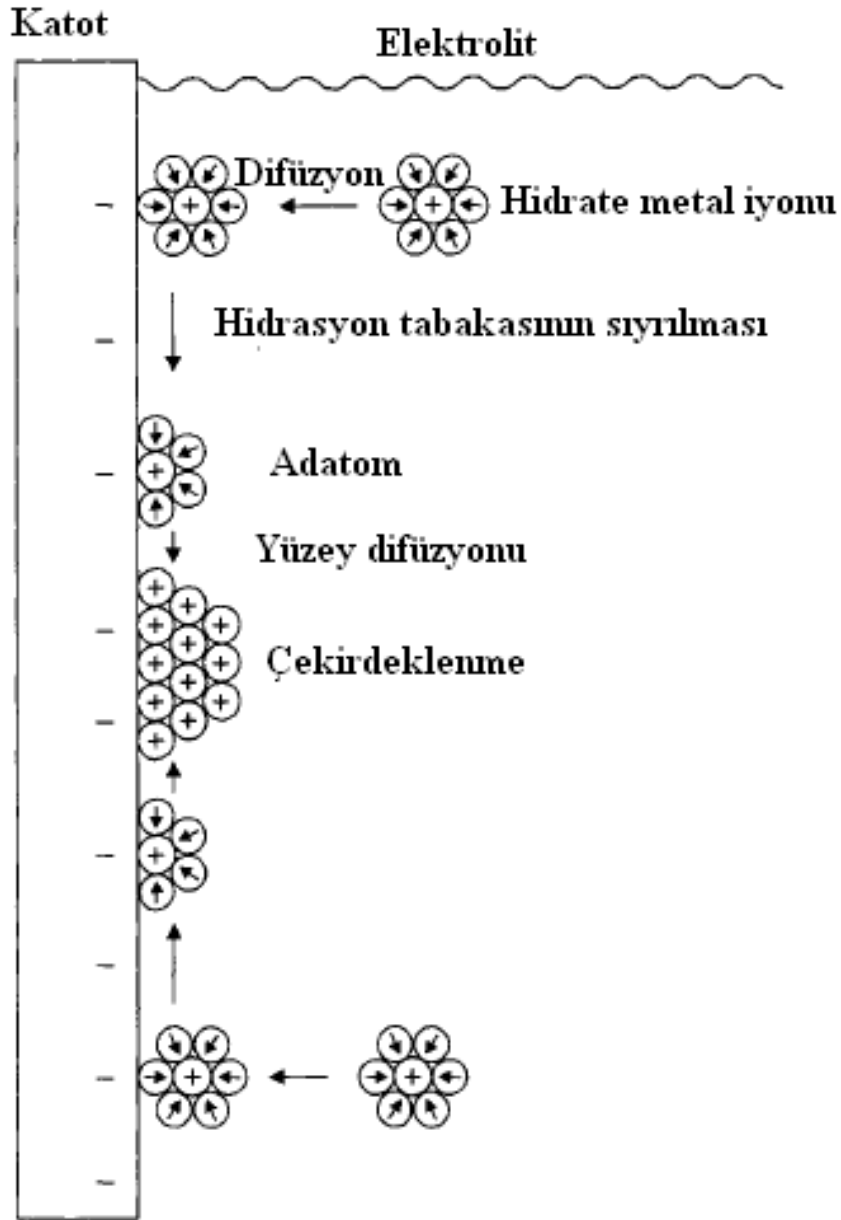
Bu durumda elektroliz sırasında sürekli bir metal iyonu üretim-tüketim dengesi kurulacaktır. Bununla beraber eğer anot inert bir malzeme ise, elektrolitte çözünmeyecek, kaplanacak metalin kaynağı olarak kullanılacak metal tuzu çözeltinin optimum metal iyonu konsantrasyonunu sağlayabilmek için sürekli olarak ya da aralıklarla elektrolite ilave edilecektir. Bu gibi elektrolitin içeriğini değiştirecek durumlar elektroliz süresince gerçekleşecek elektrokimyasal reaksiyonlar ve sonuçları açısından son derece önemlidir. İdeal bir kaplama sistemi Şekil 5.1 'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 5.1: Elektrolitik kaplama hücresi [14].

Elektrolitik kaplama prosesi, gerçekte çok daha kompleksdir ve birbirini takip eden pek çok aşamadan oluşur. Bunların en önemlileri;

- Hidrate metal iyonunun ya da kompleksin elektrolitten katoda taşınımı,
- Metal-elektrolit ara yüzeyinde hidrasyon tabakasının sıyrılması,
- Katot yüzeyinde ad-atom (adsorbe atom) oluşumuyla birlikte şarj transferi,
- Katot yüzeyinde ad-atomların difüzyonuyla kristal çekirdeklerinin oluşması,
- Termodinamik olarak stabil kristal çekirdeklerinden metalik tabakanın oluşmasıdır. Şekil 5.2 'de bu aşamalar şematik olarak gösterilmiştir.

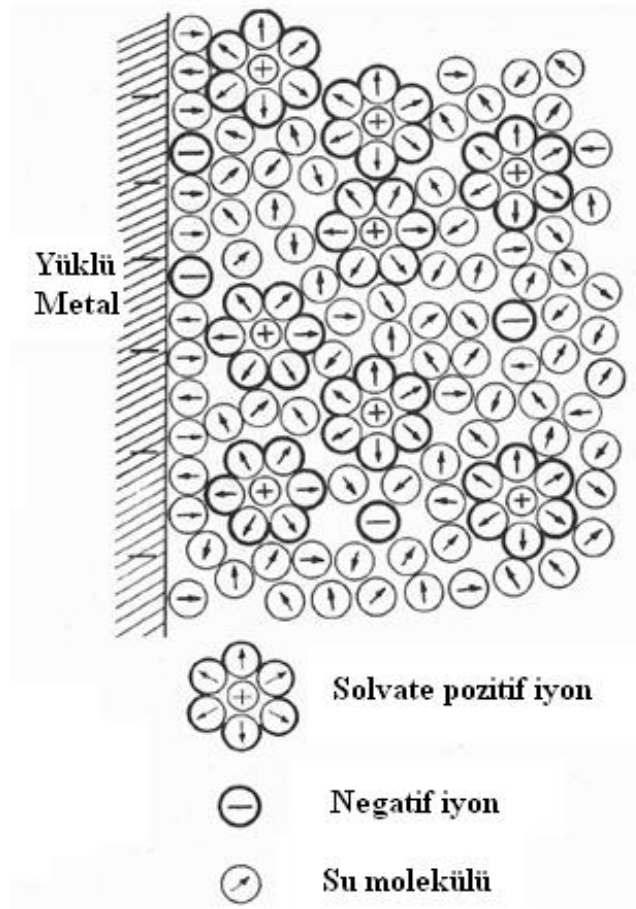


Şekil 5.2: Hidrate metal iyonlarından, katot üzerinde kristalin çekirdeklenmesine kadar gerçekleşen adımların şematik gösterimi [12].

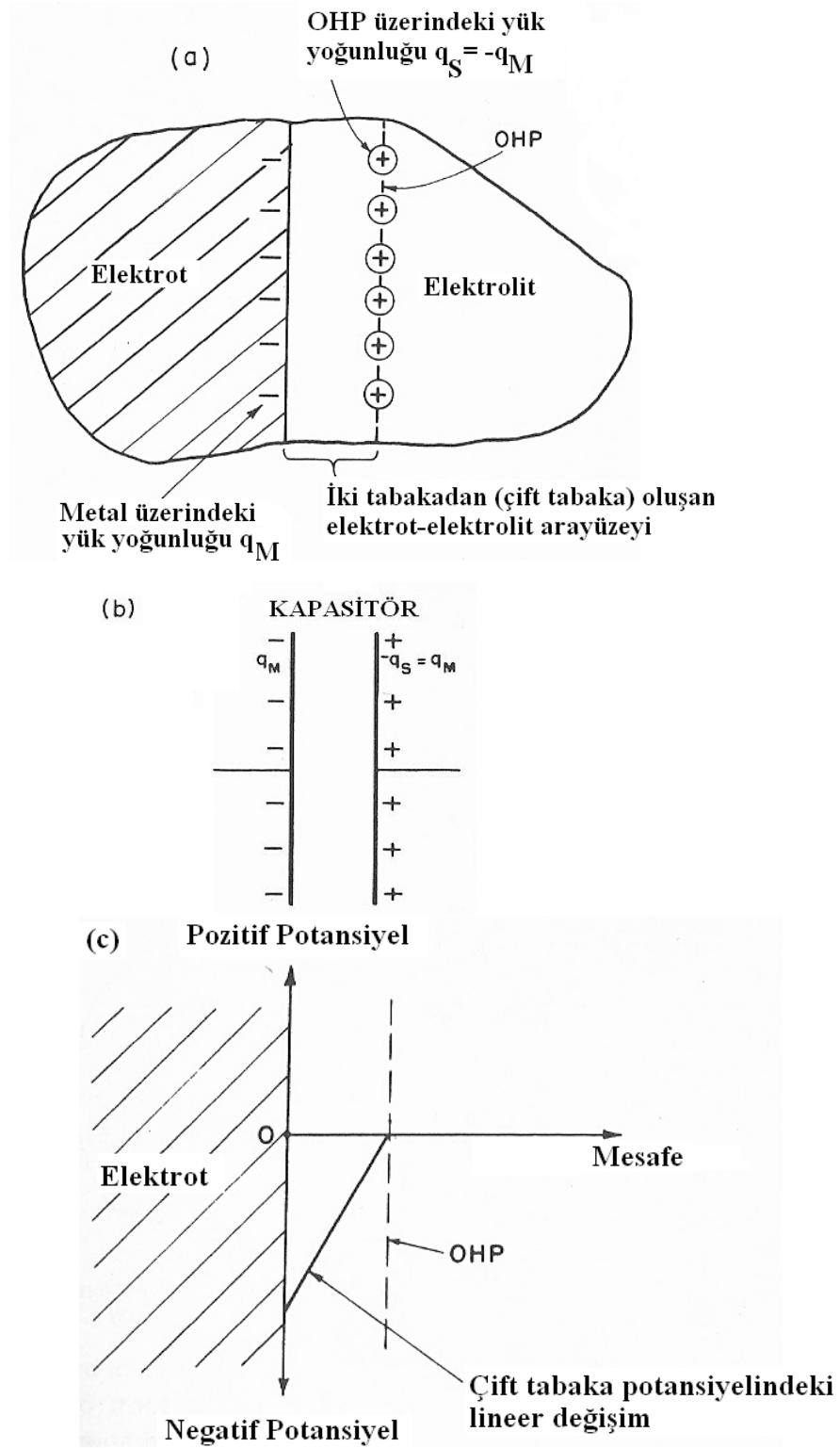
Elektrolitten migrasyon ve konveksiyon yoluyla taşınan metal iyonları, yüzeyde deşarj olarak ad-atomları oluşturması metal-elektrolit ara yüzeyinde kendiliğinden oluşan çift tabaka içinde oluşur. İyonlar çift tabakadan geçtikten ve katot yüzeyine adsorbe olduktan sonra, metal tabakayı oluşturmak için önce çekirdeklenme ve çekirdek kritik boyuta ulaştıktan sonra kristal büyümesi gerçekleşir.

5.1 Çift Tabakanın Yapısı ve Modelleri

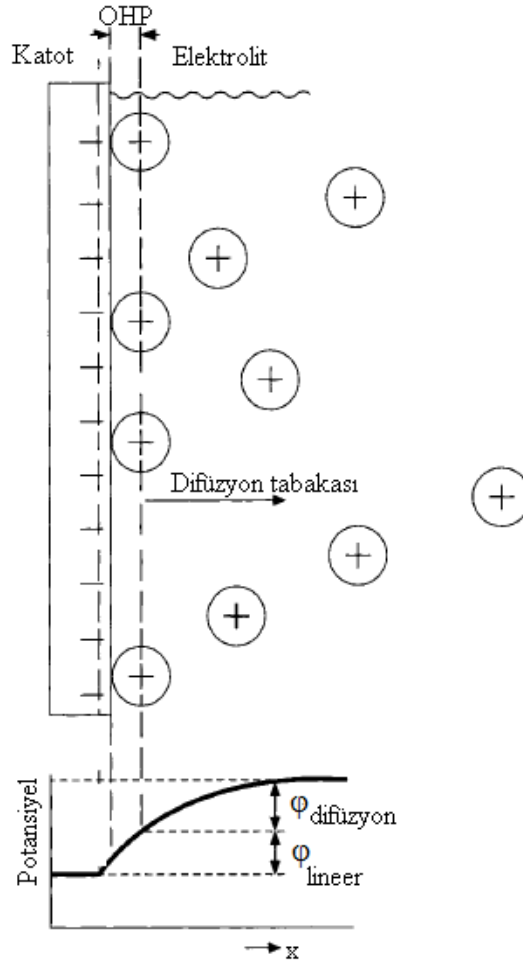
Elektriksel çift tabaka ya da sadece *çift tabaka*, elektrolit sınırında ara faz bölgesini oluşturan yükler ve yönlenmiş dipoller arasındaki ilişkiyi tanımlamakta kullanılmaktadır. Terim oldukça eski olup ara fazın her zaman pozitif ve negatif iki tabakadan (çift tabaka) oluşmasından ötürü, yapılan ilk çalışmalarla konulmuştur. Bugün halen kullanılmakla birlikte aslında yapının çok daha kompleks olduğu bilinmektedir. Bir elektrot-elektrolit ara yüzeyi Şekil 5.3 'de gösterilmektedir. Oldukça karmaşık gözükse de aslında yapı birkaç basit birimden oluşmaktadır.



Şekil 5.3: Elektrot-elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. Küçük pozitif iyonlar solvate haldeyken daha büyük negatif iyonlar ise solvate değil [13].

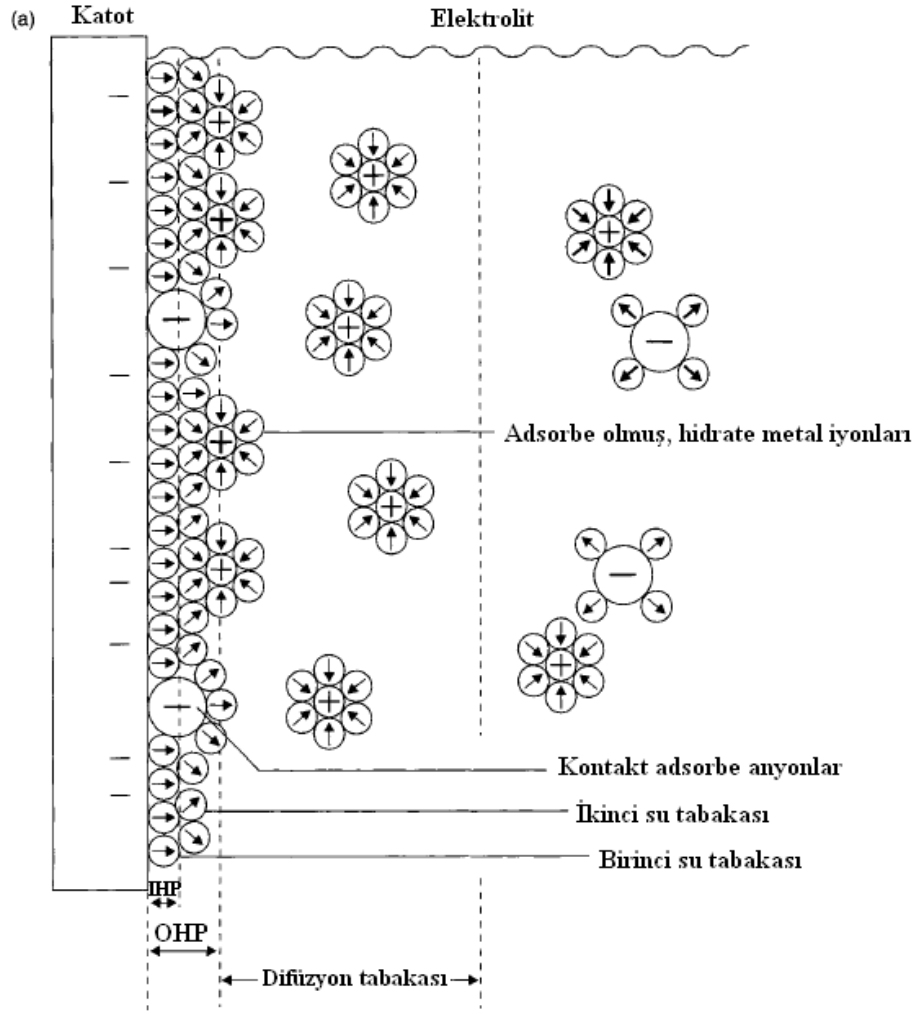


Şekil 5.5: Helmholtz –Perrin Paralel Plaka Modeli (a)Elektrolitin tüm yükünü oluşturan OHP üzerindeki iyon tabakası (b)Paralel tabakalı kapasitörlerdeki eşdeğer yük dağılımı (c)Çift tabakanın lineer potansiyel değişimi [13].

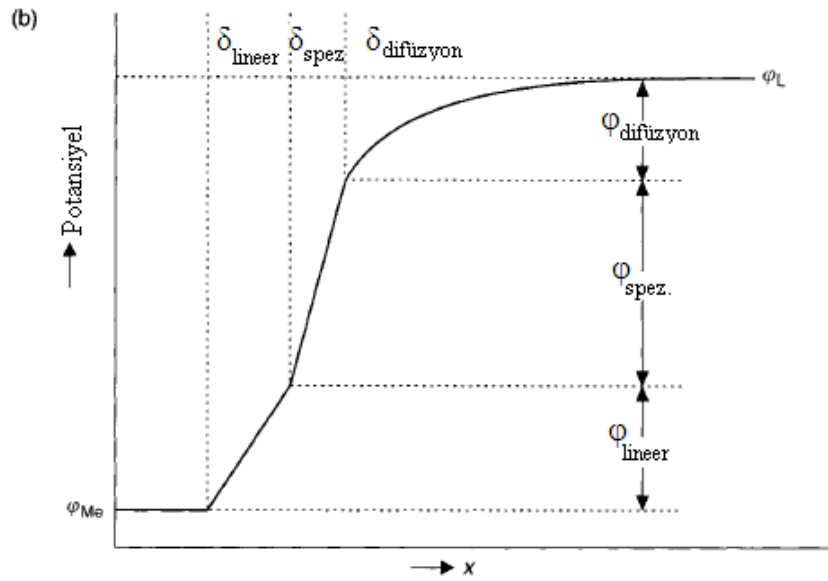


Şekil 5.6: Gouy Chapman çift tabaka modeli [12].

Elektrot önündeki ilk sıra yönelmiş su molekülleriyle doldurulmuş olmakla birlikte, bazı organik moleküller ve yüzey aktif anyonlar hidrasyon tabakaları olmadığı durumda (genellikle anyonlar ve büyük katyonlar hidrasyon tabakasına sahip değildir ve bu sayede elektroda ulaşabilirler [14]) adsorbe su molekülleriyle yer değiştirerek, katot yüzeyine negatif yüklü olarak adsorbe olabilirler. Bu duruma spesifik adsorpsiyon ya da kontakt adsorpsiyonu denir. Kontakt adsorbe anyonlar, hidrasyon tabakasına sahip olan katyonlara göre elektroda daha güçlü adsorbe olurlar ve bu kontakt adsorbe iyonların merkezlerinden geçen doğru ile elektrot arasında “İç Helmholtz Tabakası (IHP)” oluşur. Hidrate haldeki metal katyonlarının merkezlerinden geçen doğru ise yine OHP’nin dış sınırını oluşturmaktadır ve OHP’nin dışında Gouy Chapman modelinde oldu gibi iyonların mobil olduğu bir difüzyon tabakası bulunmaktadır. Bu yapı Stern-Graham modelini oluşturmakta ve modelin şematik görünümü Şekil 5.7 (a)’da, modelin potansiyel mesafe profili ise Şekil 5.7 (b)’de gösterilmektedir.



Şekil 5.7: (a) Stern Graham Modelinde çift tabakanın yapısı [1].

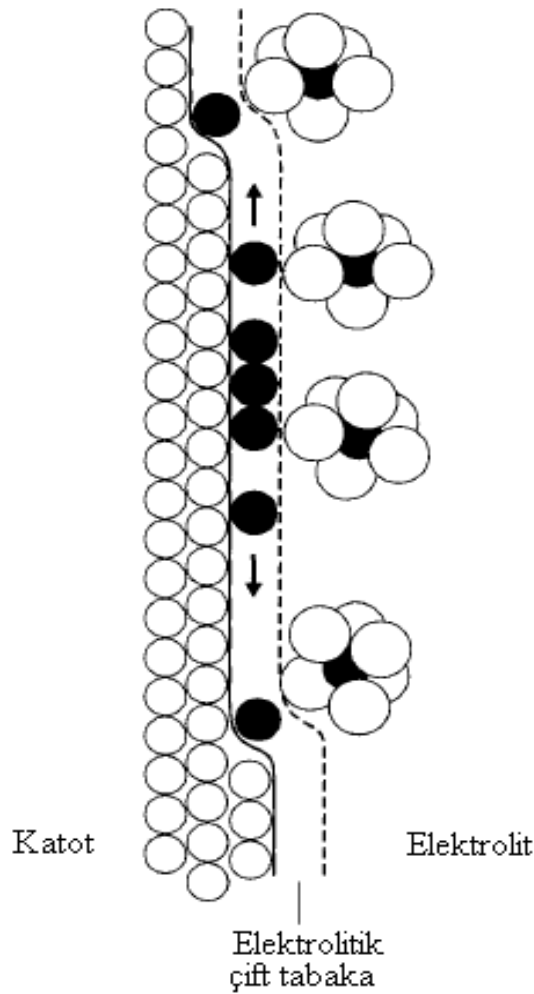


Şekil 5.7: (b) Stern Graham modelinde potansiyel mesafe profili [1].

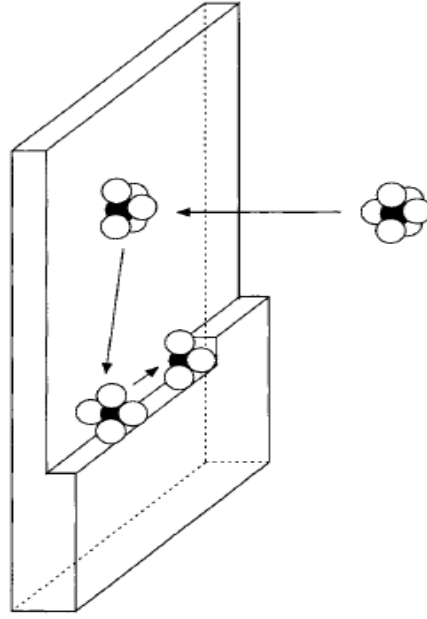
5.2 Çekirdeklenme ve Kristal Büyümesi

Metal iyonları, elektrolit içinden gerek migrasyon gerekse konveksiyon yoluyla Nernst tabakasına kadar geldikten ve difüzyonla bu tabakada ilerleyip katot yüzeyine adsorbe olduktan sonra, metal tabakayı oluşturmak için önce çekirdeklenme ve çekirdek kritik boyuta ulaştıktan sonra kristal büyümesi gerçekleşir.

En az kritik boyuttaki çekirdeğin oluşumu Şekil 5.8 'de görülmektedir ve iki seçenek söz konusudur. Ya metal iyonları doğrudan, katot yüzeyinde en az kritik boyutta çekirdek oluşturabilecekleri, enerji açısından tercih edilebilir yerlere difüze olurlar ya da enerji açısından daha az tercih edilir bölgelere geçerler ki bu durumda kritik boyutta çekirdek oluşabilmesi için yüzeyde ad-atomların lateral difüzyonu gerekmektedir. Şekil 5.9 'de yüzeydeki ad-atomların birbirleriyle yer değiştirmeleri şeklindeki lateral difüzyonu görülmektedir.



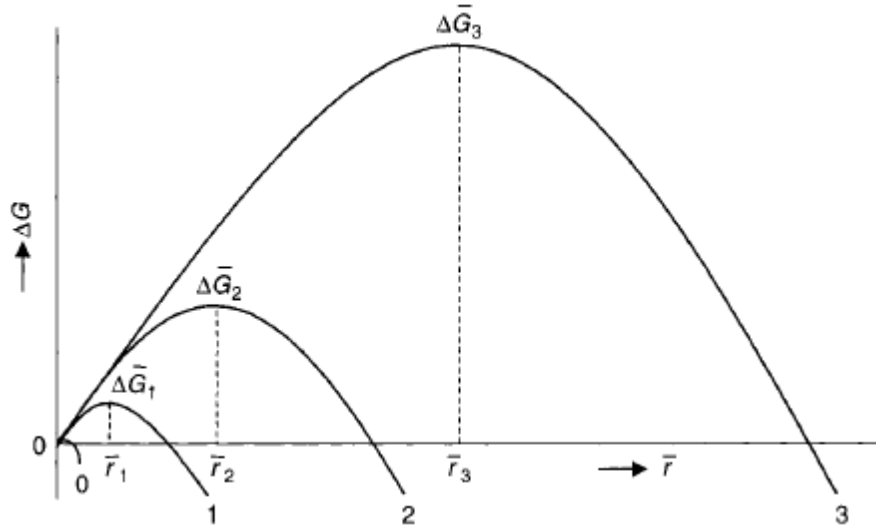
Şekil 5.8: Metal iyonlarının çift tabaka boyunca aktif bölgelere (ör. dislokasyon) yerleşmesi [12].



Şekil 5.9: Ad-atomların lateral difüzyonla enerji açısından uygun bölgelere yerleşmesi [12].

Hidrate metal iyonları katoda yaklaştıklarında hidrasyon tabakalarının bir kısmını kaybederler ve bir miktar enerjilerini korurlar, bu çok düşük enerjileri ile de en yakın büyüme bölgelerine doğru difüze olurlar. Oluşan kristal çekirdeğinin konumu ve durumuna göre bu büyüme bölgeleri dört farklı türdedir. Bunlar, nokta yerleri ve bir boyutlu yerler (kenar), iki boyutlu yerler (düzlem) ve üç boyutlu yerlerdir (köşe). Nokta yerlerindeki sıfır boyutlu büyüme, ad-atomların tek tek katot üzerindeki aktif bölgelere birikimini ifade eder. Bir boyutlu büyüme ise bir seri ad-atomun katot yüzeyindeki mono atomik basamak boyunca toplanmasıyla oluşmaktadır. Bu proses için gereken enerji sıfır boyutlu birikmeye oranla daha yüksektir [54].

İki boyutlu büyüme adından da anlaşılacağı gibi ad-atomların düzlemsel olarak bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir. Burada atomların yönelimi genellikle altta yatan katot malzemesi ile ilişkilidir. Taban malzemesi ile biriktirilen metalin kafes yapılarının aynı ya da benzer olduğu durumlarda gerçekleşen büyümeye epitaksiyel büyüme denilmektedir ve bu, tamamen pürüzsüz bir katot yüzeyi elde etmek için önemli bir husustur. Üç boyutlu büyümede ise iki boyutludan farklı olarak katot malzeme ile biriktirilecek malzemenin kafes yapıları arasında bir benzerlik yoktur ve bu tür çekirdek oldukça komplekstir ve büyük enerjiler gerektirir. Her bir büyüme türü için gerekli enerjiler Şekil 5.10 'da diyagram üzerinde gösterilmektedir.



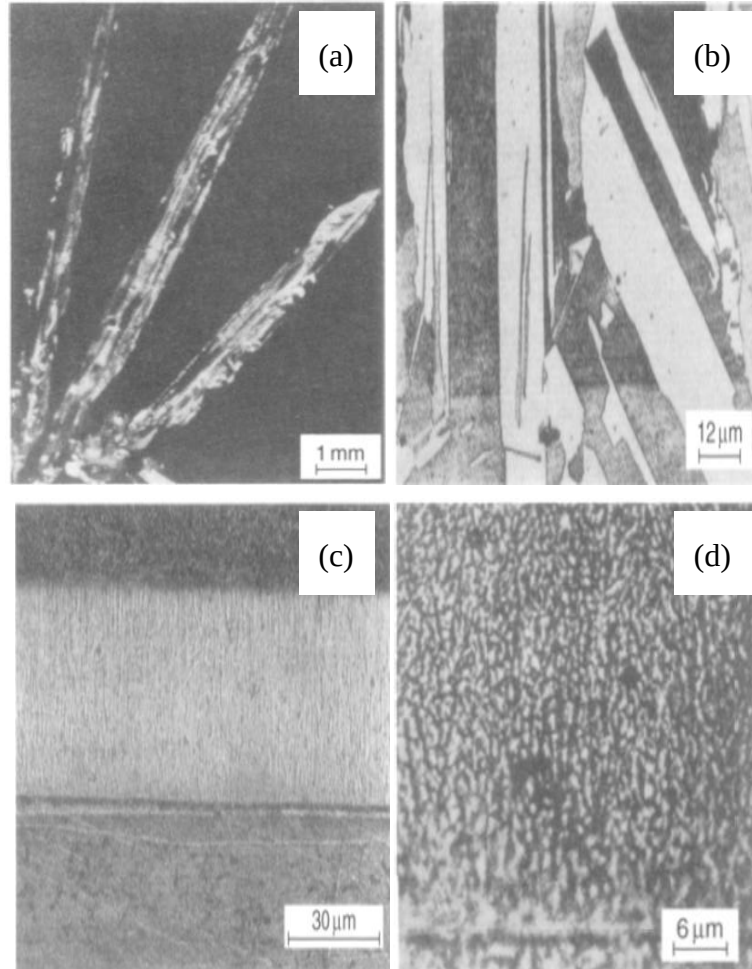
Şekil 5.10: Sıfır, bir, iki ve üç boyutlu çekirdek oluşumunda serbest enerjinin değişimi [54].

Mikroskobik seviyede bakıldığında kristal büyüme prosesi, katot üzerindeki kararlı kristal çekirdeği bölgelerine metal atomlarının birikmesi sonucu oluşmaktadır. Elektriksel alanda oluşan kristalizasyonda (elektro kristalizasyon), elektriksel olarak nötral olan ortamdaki kristalizasyondan farklı olarak (örneğin ergimiş tuz), kafes kuvvetlerine ve elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak kendiliğinden bazı etkiler oluşmaktadır. Daha da ötesinde elektro kristalizasyonda hidrate ya da kompleks metal iyonları, diğer türlerle, anyonlar, katyonlar ve nötral moleküller gibi, çevrilmiş durumdadır. Ancak bu farklı enerjik duruma karşın, elektro kristalizasyon ile kristalizasyonun tüm aşamaları arasında analogiler kurmak da mümkündür [1].

Ad-atomlar katot yüzeyinde enerjisi yüksek, hatalı bölgelere doğrudan ya da dolaylı olarak gelerek yerleşir. Bu bölgelerde büyüyen çekirdeğin stabilitesi, lokal kafes enerjisi ile belirlenir ve bu enerji, katot yüzeyinde ilave bir atomu metal kafesiyle birleştirmek için gerekli olan enerji olarak tanımlanabilir. Bu enerji mevcutsa çekirdek stabil kalmaktadır. Ad-atomların oluşturduğu ve artık termodinamik olarak stabil sayısız tek kristal birleştiğinde ise çok kristalli kaplama tabakasını oluşturmaktadır.

Çok kristalli kaplamalar, boyut şekil, dağılım ve kristal yönelimleri açısından karakterize edilmektedir. Bunların en basitleri alan yönelimli izole (FI tipi), taban yönelimli çoğalma (BR tipi), alan yönelimli doku (FT tipi) ve rastgele yönelimli dağılmış (UD tipi) büyüme tipleridir. FI tipi büyümede, 0-10mV fazla voltaj

değerlerinde, genel olarak akım yönünde tek boyutlu bir büyüme gerçekleşir ve bu tip büyüyen kristallere dendritik kristaller denilmektedir. BR tipi büyümede 10-100 mV' lik fazla voltajlarda, büyüme düzlemine dik yönde bir büyüme söz konusudur. Büyüme taban malzemenin yapısına benzerdir ve epitaksiyeldir. Taban malzemenin yapısına bağlı olarak oluşan kaplama iri taneli ve kompakt yapıdadır. FT tipindeki büyümede, 100-150 mV 'lik fazla voltajlarda tek kristal olarak büyüyen yapı fazla voltaj arttıkça giderek üç boyutlu olarak büyümeye başlar. Oluşan yapı lif şeklinde kristalize ve kompakt olup, büyüme elektrik alana paraleldir ve yapının tane sınırları belirsizdir. UD tipli büyümede ise >200 mV' nin üzerindeki fazla voltajlarda, hızlı elektro kristalizasyon ile birlikte çok küçük taneli, tane yapısı görülemeyen, rastgele yönelmiş yapılar oluşur. Sözü edilen dört yapı türüne ait örnek kristal yapıları Şekil 5.11 'de görülmektedir [12].

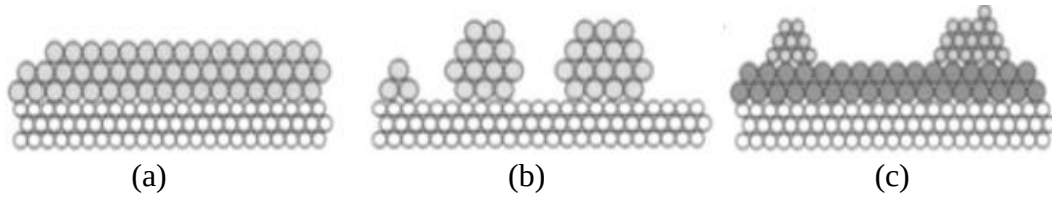


Şekil 5.11: FI tipinde (a) [35], BR tipinde (b) [35], FT tipinde (c) [34] ve UD tipinde (d) [12] büyüme örnekleri.

Çekirdeklenmeyi ve büyümeyi etkileyen temel faktörler;

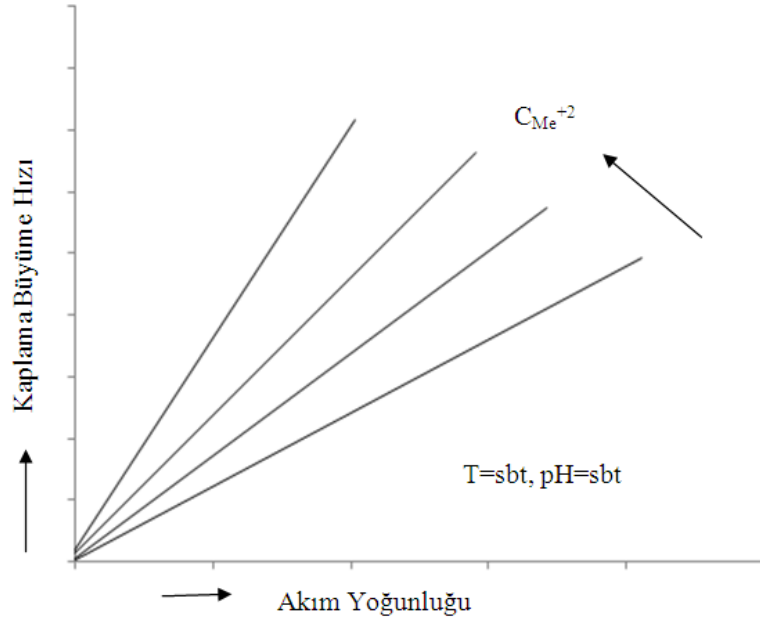
- Taban malzemesinin kristal yapısı,
- Biriktirilen metalin kristal yapısı,
- Elektrolitin bileşimi ve pH'ı
- Akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi kaplama koşulları olarak sıralanabilir.

Taban malzemenin etkisini açısından bakıldığında, üç farklı kaplama büyüme türü söz konusu olmaktadır. Bir kaplama taban malzeme üzerine biriktirildiğinde, taban malzemenin enerjisinden, yeni oluşan filmin enerjisinden ve bu ikisi arasındaki ara yüzeyin enerjisinden bahsedilir. Eğer taban malzemenin enerjisi, yeni oluşan filmin enerjisi ve ara yüzey enerjisinin toplamından büyük ya da eşit ise, taban malzeme enerjisini düşürmek isteyeceğinden, kaplama oluşmak isteyecek, taban malzeme üzerinde iki boyutlu olarak yayılacaktır (Frank-van der Merwe modeli). Eğer taban malzemenin enerjisi yeni filmin enerjisi ve ara yüz enerjisinden zaten küçük ise, yeni film oluşmak istemeyecek ve katot üzerinde adacıklar şeklinde büyüme oluşacaktır (Volmer-Weber modeli). Peki, bu durumların ikisi sırasıyla gerçekleştiğinde ne olur? Önce taban enerjisi diğerlerine göre küçük kaldığında ve epitaksiyel büyüme gerçekleştiğinde, sonrasında ise yeni oluşan tabaka ve onun üzerinde oluşmaya başlayan tabakanın ara yüzey enerji düşük olacağından, toplamda taban enerjisi diğerlerine göre büyük kaldığında, bu kez epitaksiyel büyüyen tabakanın üzerinde adacıklar oluşacaktır (Stranski-Krastanov modeli) [55]. Taban malzemesine bağlı olarak gerçekleşen bu büyüme modellerinin şematik gösterimi Şekil 5.12’de görülmektedir.



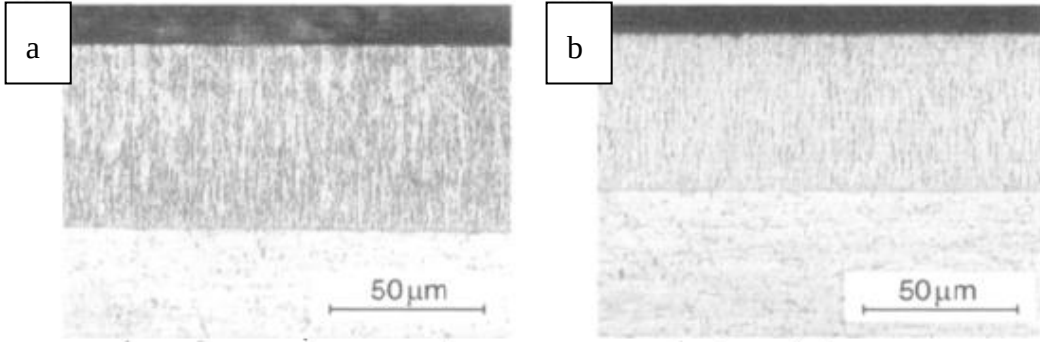
Şekil 5.12: Taban malzeme üzerinde ise kaplama büyüme modelleri;(a) Frank-van der Merwe modeli, (b) Volmer-Weber modeli, (c) Stranski-Krastanov modeli [12].

Akım yoğunluğu, yalnızca birikme hızını değil, büyüme hızını da etkilediğinden, kaplamanın yapısını, morfolojisini ve kristallerin boyut ve dağılımlarını da doğrudan etkilemektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13: Akım yoğunluğunun büyüme hızına etkisi [1].

Şekil 5.14 akım yoğunluğunun kaplamanın mikro yapısına olan etkisini, sülfatlı bir elektrolitten demir biriktirme prosesi için, metalografik kesitler üzerinde göstermektedir ($\text{pH}=2$, $T=60^\circ\text{C}$).



Şekil 5.14: Akım yoğunluğunun demirin mikro yapısına etkisi (a) 5 A/dm^2 , (b) 10 A/dm^2 [1].

6. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Dünya’da azami 200 yıllık bir geçmişe sahip olan elektrolitik kaplama prosesinde kullanılan katkıları hakkında, ticari olarak da kullanılan bir proses olması gerekçesiyle, patentler dışında, geçmişte yapılmış çalışmalara ilişkin detaylı bilgiye ulaşılammıştır. Günümüzde ise, halen özellikle düşük siyanürlü ve siyanürsüz banyoların geliştirilmesine ilişkin çalışmalar devam etmektedir.

1944 yılında yapılan bir çalışmada Wernlund ve arkadaşları tarafından [56], standart bir siyanür banyosunda, 20-40°C sıcaklık aralığında, 2-mercaptobenzothiazole, thioacetanilide ve trimercaptocyanuric asit katkılarının etkilerini incelenmiştir. Kullanılan standart banyonun bileşimi Çizelge 6.1’de, kullanılan her bir katkının konsantrasyonu ile, kullanılan katkıyla parlak gümüş kaplamanın elde edildiği akım yoğunluğu aralıkları sırasıyla Çizelge 6.2, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de verilmiştir. Çalışmada addedilen katkıların sudaki çözünürlüğünün güç gerçekleşmesi sebebiyle, katkıların öncelikle küçük miktarda elektrolit içerisinde çözündürülüp, çözündüklerinden emin olunduktan sonra ana banyoya ilave edilerek çalışmanın gerçekleştirildiğinin altı çizilmiştir.

Çizelge 6.1: Standart Banyo Kompozisyonu [56].

Banyo Bileşeni	Bileşim (g/l)
AgCN	75
KCN	120
KOH	2,5

Çizelge 6.2: 2-Mercaptobenzothiazole katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].

2-Mercaptobenzothiazole (g/l)	Parlak Kaplama Akım Yoğ.(A/dm ²)
0,3	0,5-3
0,4	0,4-6
0,5	0,5->7
1	0,6->7

Çizelge 6.3: Thioacetanilide katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].

Thioacetanilide (g/l)	Parlak Kaplama Akım Yoğ.(A/dm²)
0,4	1,1-4,5
0,2	5-7

Çizelge 6.4: Trimercaptocyanuric katkısının kullanıldığı konsantrasyonlar ve parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralıkları [56].

Trimercaptocyanuric asit (g/l)	Parlak Kaplama Akım Yoğ.(A/dm²)
0,1	1,8-4
0,2	1,8-4,5
0,4	1,5-4,5

Wolfson ve arkadaşları [57] tarafından 1952’de yapılan bir diğer çalışmada ise yüksek siyanürlü bir gümüş kaplama banyosunda oda sıcaklığında potasyum selenitin etkisi incelenmiştir. Çalışma sırasında alanı katot alanından 2-4 kez daha büyük gümüş anotlar kullanılmış ve yeterli karıştırmanın sağlandığı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 A/dm²’lik akım yoğunluğunda parlak gümüş kaplama veren banyo bileşimi Çizelge 6.5’de verildiği gibidir.

Çizelge 6.5: 1 A/dm²’lik akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında parlak gümüş kaplama veren banyo bileşimi [57].

Banyo Bileşenleri	Bileşim (g/L)
Gümüş siyanür	40
Potasyum siyanür	55
Potasyum nitrat	100
Potasyum selenit	1

Parlak ve sert gümüş kaplama elde etmeyi amaçlayan, Tesla ve Hloubetin [58] tarafından yapılan çalışmada; 15-30°C sıcaklık aralığında, 0.5-3 A/dm²’lik akım yoğunluğu değerleri arasında hareketli katot kullanılarak çeşitli katkıların gümüş kaplamaya etkileri incelenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan standart banyo bileşimi Çizelge 6.6’da, üç farklı banyoda kullanılan katkıları ile katkıların konsantrasyonları ise sırasıyla Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da görülmektedir.

Çizelge 6.6: Standart Banyo Kompozisyonu [58].

Banyo Bileşenleri	Bileşim (g/L)
Potasyum gümüş siyanür	5-20
Potasyum siyanür	20-45
Antimon tuzu	0,2-20
Potasyum sülfür risinolat	0,03-80

Çizelge 6.7: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 1.banyonun katkılarının kompozisyonu.

1.Banyo Katkıları	Bileşim
Potasyum antimon tartarat	5 g/L
Sodyum selenit/5 potasyum sülfür risinolat	6 ml/L
Trietanolamin	6ml/L

Çizelge 6.8: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 2.banyonun katkılarının kompozisyonu.

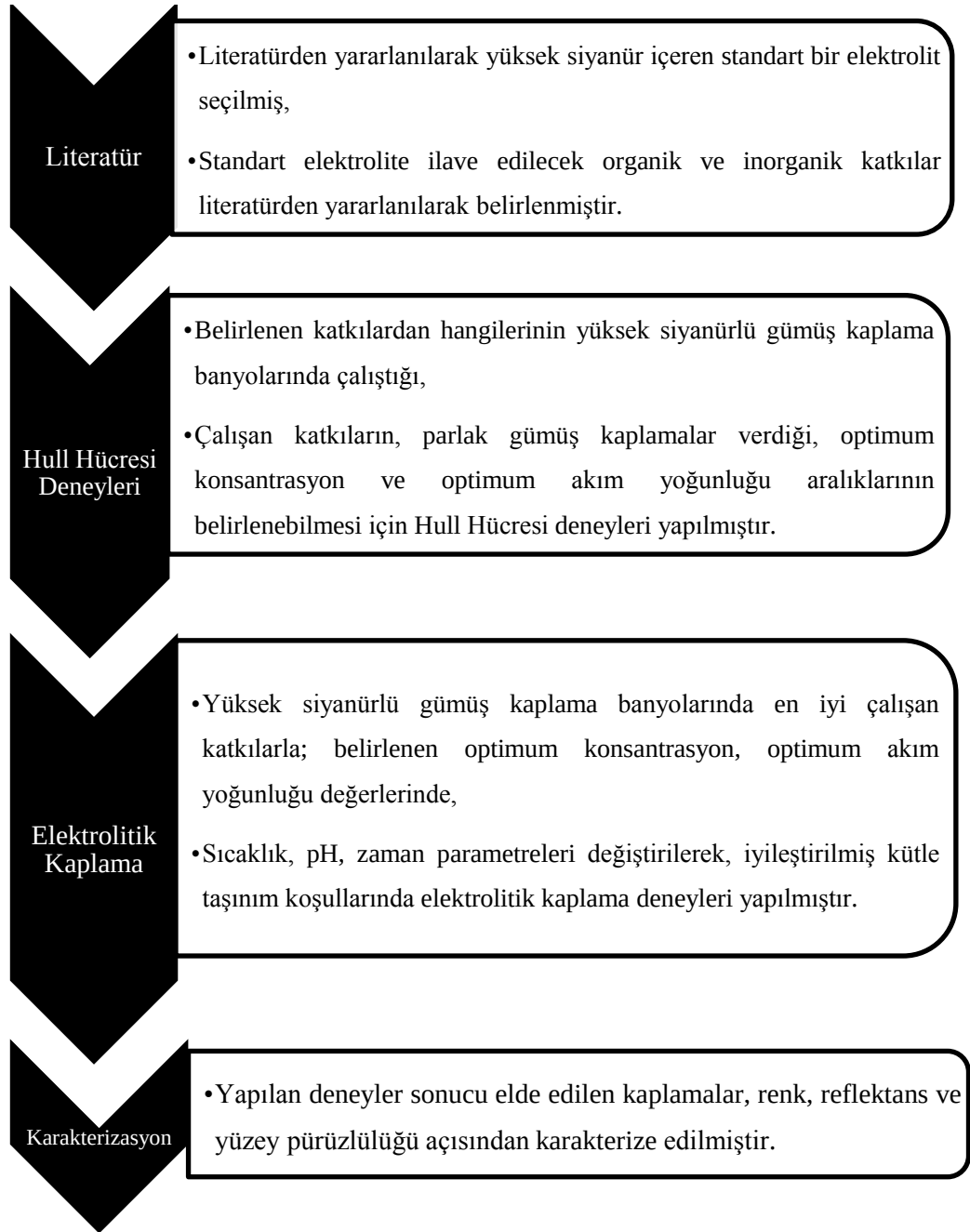
2.Banyo Katkıları	Bileşim
Potasyum antimon tartarat	10 g/L
Potasyum sülfür risinolat	6 ml/L
Etilen glikol	10 ml/L

Çizelge 6.9: Tesla ve Hloubetin [58] tarafından önerilen 3.banyonun katkılarının kompozisyonu.

3.Banyo Katkıları	Bileşim
Potasyum antimon tartarat	5 g/L
Nikel sülfür risinolat	6 ml/L
Sodyum antimon tartarat	30 g/L

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar esnasında, ayna parlaklığında elektrolitik gümüş kaplama banyolarının geliştirilmesi için izlenen işlem kademeleri Şekil 7.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 7.1:Genel deneysel işlem kademeleri.

7.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

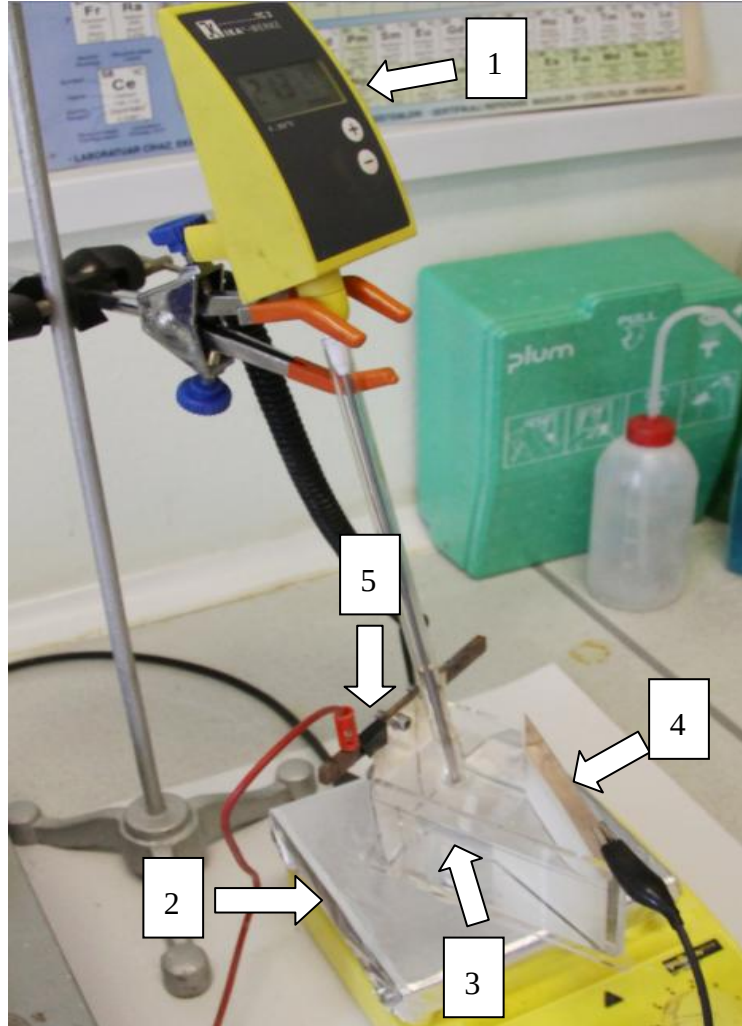
Deneyler sırasında kullanılan malzeme ve cihazlar, kullanıldıkları deney kademeleri ile birlikte Şekil 7.2’ de verilmiştir.

Hull Hücresi Deneylerinde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	•267 ml Standart Hull Hücresi ve cetveli (Yıldırım Elektrik Cihazları San.Tic.Ltd.Şti.) •Isıtıcı -karıştırıcı, kontak termometre (Yellowline MSC Basic C) ve manyetik balık •Doğru akım güç kaynağı (Instek PSS 2005, 0 -5A, 0-20V) ve bağlantı kabloları •Gümüş anot (En*Boy; 6,4*10 cm, Kalınlık; 1mm) •Elektrolitik Bakır Katot (En*Boy; 9,7*10 cm, Kalınlık; 1mm)
Elektrolitik Kaplama Deneylerinde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	•Pleksiglas elektroliz hücresi •Diyaframlı sirkülasyon pompası (İdealsu Kimyasal ve Su Arıtım Sistemleri, Aquafil, 1L/dak) ve hortumları •Debi ölçer (Flowtech, DK800S-6, 0,5-5 m³/h) •Termostatlı Banyo (Julabo ED5) •Cam kondansör •Doğru akım güç kaynağı (Instek PSS 2005, 0 -5A, 0-20V) ve bağlantı kabloları •Elektrolitik Bakır Katot •Gümüş anot
Deneyler Sırasında Kullanılan Diğer Laboratuvar Cihaz ve Malzemeleri	•Otomatik Pipet (5000µl) (Boeco), (100-1000µl) (DragonLab) •Terazi (Sartorius ± 0.001g), •Hava Kompresörü (1,5 HP, Fiac) •Cila Motoru (Pakosan, 2800 devir/dak.) •Çeşitli boyutlarda cam beher, balon joje, saat camı, plastik cımbız, kaşık
Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	•FE-SEM (Jeol JSM 7000F) •Reflektans Spektrofotometresi (Scinco S3100-SA13) •Spektrofotometre (Minolta CM-503-I) •Optik Profilometre (Wyko NT1100) •XRD (Philips Panalytical X’Pert Pro)

Şekil 7.2:Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler.

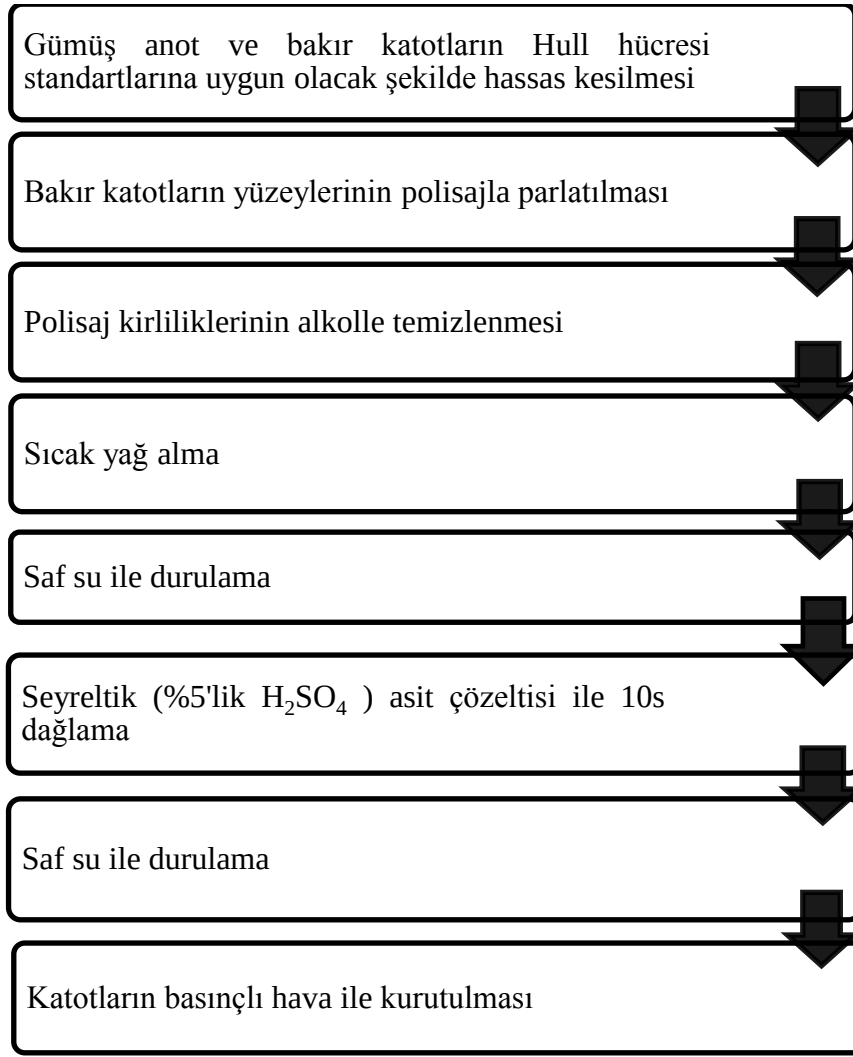
7.2 Hull Hücresi Deneylerinin Yapılışı

Hull hücresi deneyleri; standart 267 ml'lik Hull hücresinde, elektrolitin ısıtıcı karıştırıcı üzerinde, manyetik balıkla karıştırılması suretiyle yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde, elektrolitin sıcaklığının 25°C'ta sabit tutulabilmesi için ısıtıcı karıştırıcıya bağlı kontak termometreden yararlanılmıştır. Hull hücresi deney düzeneği fotoğrafı Şekil 7.3'te gösterilmektedir.



Şekil 7.3: Hull hücresi deney düzeneği (1-Kontakt termometre, 2-Isıtıcı karıştırıcı, 3-Hull hücresi, 4-Hull hücresi katodu (bakır), 5-Hull hücresi anodu (gümüş)).

Deneylerin gerçekleştirilebilmesi için izlenen aşamalar; elektrotların hazırlanması, standart elektrolitin hazırlanması ve elektrolit sıcaklığının deney şartlarına uygun hale getirilmesinden oluşmaktadır. İlk aşama olarak sayılan elektrotların hazırlanması süreci Şekil 7.4'te şematize edilmiştir.



Şekil 7.4:Elektrotların hazırlanma süreci.

Bir diğer aşama olan yüksek siyanürlü standart elektrolitin hazırlanmasında; destile su, $KAg(CN)_2$ (analitik kalite), KCN ve KOH (analitik kalite) kimyasalları kullanılmıştır. Diğer kimyasallar orjinallerden açık olarak alınmıştır. Elektrolitin bileşimi literatürden seçilmiş [56] olup bileşimi Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Standart elektrolit bileşimi [56].

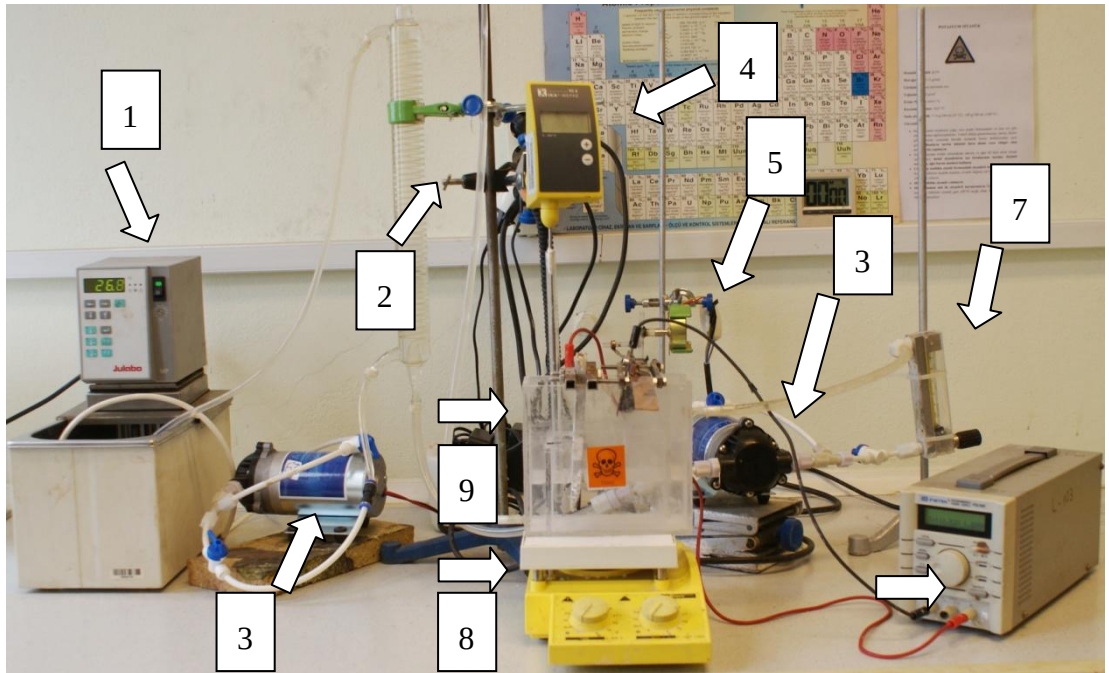
Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
$KAg(CN)_2$	80
KCN	60
KOH	7,5

Elektrolit hazırlanırken adı geçen kimyasallar, hassas terazide tartılmış ve üzeri destile su ile 267ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan elektrolit, seçilen katkı/katkılar da ilave edildikten sonra tamamen çözündüğünden emin olunana dek karıştırılmış ve sonrasında Hull hücresine alınmıştır. Deney öncesindeki son aşamada elektrolit sıcaklığı oda sıcaklığına, içine daldırılan kontak termometre vasıtasıyla, $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sabitlenmiştir. Bu koşullarda deney; elektrolit 120 devir/dak hızla karıştırılmak suretiyle, 1 amperlik akım altında, 5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Deney tamamlandıktan sonra bakır katot akım kesilmeksizin hücre dışına alınmış, bağlantıları sökülüştür. Katot saf su ile yıkandıktan sonra, basınçlı hava ile kurutulmuş ve böylece Hull hücresi deneyi söz konusu katkı/katkılar için tamamlanmıştır.

7.3 Elektrolitik Kaplama Deneylerinin Yapılışı

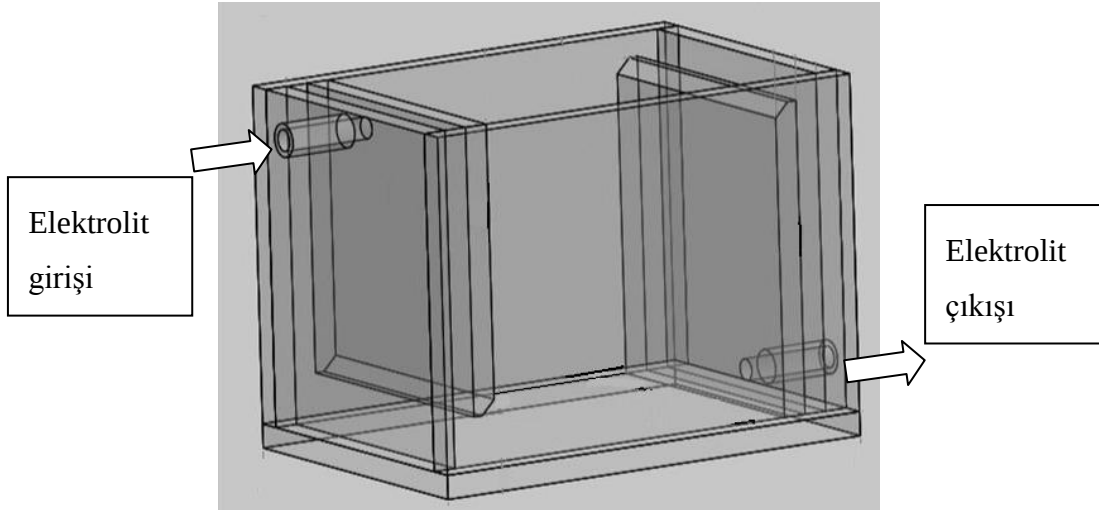
Elektrolitik kaplama deneylerinin gerçekleştirildiği düzeneğin fotoğrafı Şekil 7.5'de gösterilmektedir.



Şekil 7.5: Elektrolitik Kaplama Düzeneği Fotoğrafı (1-Termostat, 2-Isıdeğiştirici, 3-Sirkülasyon pompası, 4-Kontakt termometre, 5- Krank mekanizması, 6- Redresör, 7- Akış ölçer, 8- Isıtıcı Karıştırıcı, 9- Deney hücresi).

Düzenekte elektrolitik kaplama sırasında elektrolit, diyaframlı sirkülasyon pompası vasıtasıyla deney süresince hareket ettirilerek kütle taşınım koşulları iyileştirilmiş,

sirkülasyon hızı pompayla hücre arasına bağlanan akış ölçer ile kontrol edilmiştir. Kütle taşınım şartlarının iyileştirilmesi amacıyla dizayn edilen hücrenin üç boyutlu modeli Şekil 7.6 'da gösterilmektedir. Hücreden çıkan elektrolit pompayla basılmadan önce ısı değiştiriciye gönderilmiştir. Bu sayede elektrolitin, termostat vasıtasıyla ısıtılan suyun da ikinci bir sirkülasyon pompasıyla ısı değiştiriciye pompalanması ile, endirekt olarak ısıtılması ve sıcaklığının hassas olarak ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) kontrol edilmesi sağlanmıştır. Sıcaklığın kaplama üzerindeki etkileri bu vasıta ile araştırılırken, banyodaki pH değişimleri ile sürenin etkileri de ayrıca incelenmiştir. Elektrolitik gümüş kaplama prosesi sırasında irdelenen bir diğer husus hareketli katot yöntemidir. Bu yöntemde, dairesel hareket sağlayan motor üzerine kurulan krank mekanizmasıyla dairesel hareket doğrusal harekete çevrilerek, hareketli eklemler ile katoda iletilmiş ve katodun hücre boyunca gel git hareketi yapması sağlanmıştır. Hareketli katot yönteminin, elektrolit sirkülasyonu sağlanmaksızın yetersiz kaldığı görüldüğünden, elektrolit sirkülasyonu ile birlikte uygulanmıştır. Bu sebeple de hareketli katot yöntemi, hem sirkülasyon yönüne paralel hem de sirkülasyon yönüne dik olacak şekilde ayrı ayrı incelenmiştir. Deneyler sırasında sisteme verilen akım, doğru akım kaynağı ile kontrol edilmiş, bağlantı kablolarının anot ve katoda tam teması sağlanmıştır. Ayrıca deneyler sırasında hem hareketli hem de hareketsiz katot yöntemleri için anot katot mesafesinin 2 cm olarak sabit kalması sağlanmıştır.



Şekil 7.6: Elektrolitik kaplama deneylerinin gerçekleştirildiği üstten girişli alttan çıkışlı deney hücresinin üç boyutlu modeli.

8. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

8.1 Hull Hücresinde Parlak Gümüş Kaplamaya Etkisi Araştırılan Katkılar ve Tek Katkıyla Yapılan Hull Hücresi Deneyleri

Yüksek siyanürlü gümüş banyosuyla yapılan deneylerde kullanılan organik ve inorganik kimyasallar ve literatürün ışığında kullanıldıkları konsantrasyon aralıkları Çizelge 8.1 'de gösterilmektedir.

Çizelge 8.1:Denenen katkılar ve denendikleri konsantrasyon aralıkları.

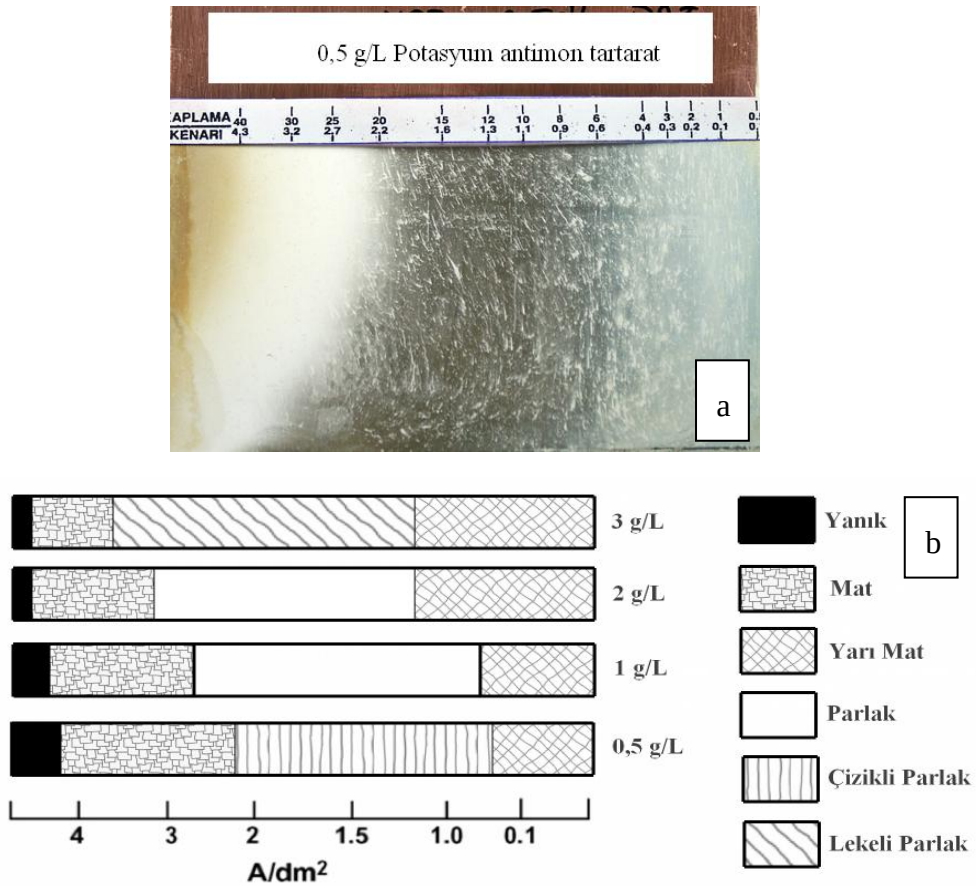
Katkının Adı	Kimyasal Formülü	Kullanıldığı Konsantrasyon Aralığı
Potasyum Antimon Tartarat	$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$	0,5-3 g/L
Potasyum selenosiyanat	KSeCN	1-5 ppm
Etilen Glikol	$C_2H_6O_2$	1-5 g/L
Metan Sülfonik Asit	CH_3SO_3H	1-7 g/L
2-Mercaptobenzothiazole	$C_7H_5NS_2$	1-3 g/L
Sukroz	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1-5 g/L
Potasyum Sitrat	$C_6H_5K_3O_7$	1-5 g/L
Propargil Alkol	$HOC(COOK)(CH_2COOK)_2$	1-5 g/L
Tiyoüre	CH_4N_2S	1-5 g/L
Sodyum Alil Sülfonat	$C_3H_5O_3NaS$	1-5 g/L
Tiyodiglikol ethoksilat	-	1-5 g/L
EDTA	$C_{10}H_{14}K_2N_2O_8 \cdot 2H_2O$	1-5 g/L
Jelatin	-	1-5 g/L
Boncuk Tutkalı	-	1-4 g/L

Adı geçen her bir katkının yüksek siyanürlü gümüş banyosundan parlak gümüş kaplama elde etmede çalışıp çalışmadığının araştırılması için, öncelikle her katkı tek başına denenmiştir. Sonrasında, çalışmadığı görülenlerin elenmesi suretiyle, çalışan

katkıların ikili, üçlü vb. çoklu kombinasyonları yapılarak kaplama üzerindeki sinerjik etkileri araştırılmıştır.

8.1.1 Potasyum Antimon Tartarat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

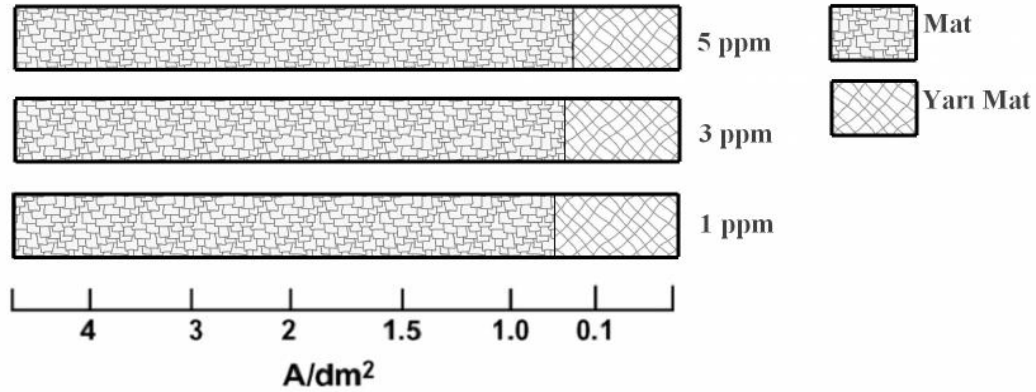
0,5-3 g/L'lik konsantrasyon aralığında, potasyum antimon tartarat (PAT) ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında Hull Hücresi deneyleri yapılmıştır. 0,5 g/L PAT ilavesiyle elde edilen kaplamanın fotoğrafı ile, 0,5-3 g/L PAT ilavesiyle elde edilen kaplamaların görünümlerine tekabül çizilen şematik gösterimler Şekil 8.1'de görülmektedir. Buna göre; 0,5 g/L ve 3 g/L potasyum antimon tartarat ilavesiyle lekeli ya da çizikli parlak gümüş kaplamalar, 1 g/L ve 2 g/L ilavesiyle ise ayna benzeri parlak gümüş kaplamalar elde edilmiştir. Konsantrasyon 1g/L potasyum antimon tartarattan 2 g/L'ye çıkarıldığında parlak kaplama bölgesinin yüksek akım yoğunluğu bölgesine doğru kaydığı ve parlaklığın iyileştiği gözlenmiştir.



Şekil 8.1: (a) 0,5 g/L PAT ilavesiyle 1A, 25°C, 5 dakikada elde edilen kaplamanın fotoğrafı, (b) 0,5-3 g/L PAT ilavesiyle elde edilen kaplamaların şematik gösterimleri, 1A, 25 °C'de, 5 dakika.

8.1.2 KSeCN Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

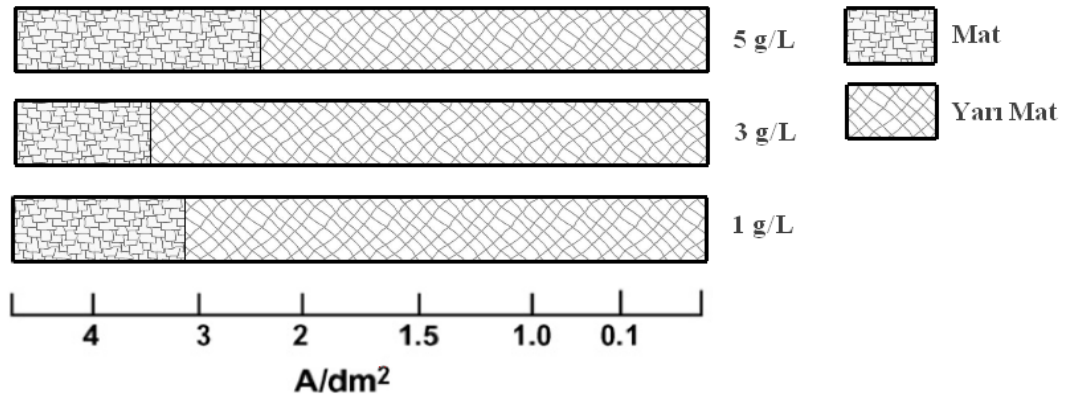
1-5 ppm oranında KSeCN ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneyleri sonucu elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.2’de görülmektedir. Buna göre KSeCN ilavesinin belirtilen konsantrasyonlarda ve koşullarda tek başına parlak gümüş kaplama veremediği gözlemlenmiştir.



Şekil 8.2: 1-3-5 ppm KSeCN katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi.

8.1.3 Etilen Glikol Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

1-5 g/L’lik konsantrasyon aralığında etilen glikol ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneyleri sonucu elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.3’de görülmektedir. Buna göre; etilen glikol katkısıyla söz konusu koşullarda parlak gümüş kaplama elde edilememiştir.

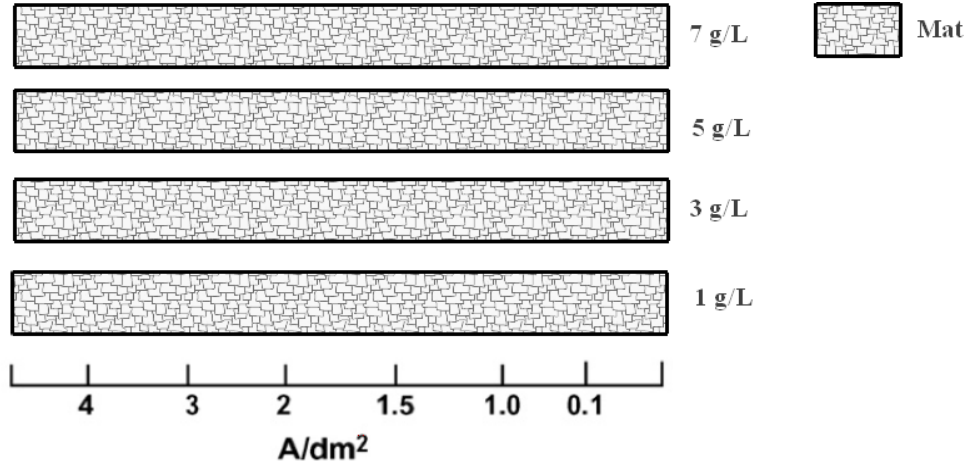


Şekil 8.3: Etilen glikol katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C’de, 5 dakika.

8.1.4 Metan Sülfonik Asit Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

1-7 g/L’lik konsantrasyon aralığında metan sülfonik asit ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların

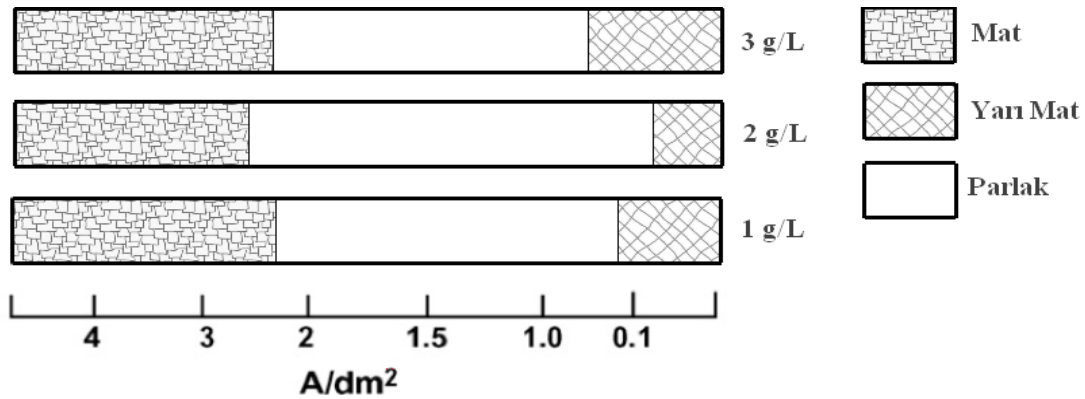
şematik gösterimi Şekil 8.4'te görülmektedir. Buna göre; metan sülfonik asit ilavesiyle, katot boyunca tümüyle mat gümüş kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 8.4: Metan sülfonik asit katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.5 2-Mercaptobenzothiazole Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

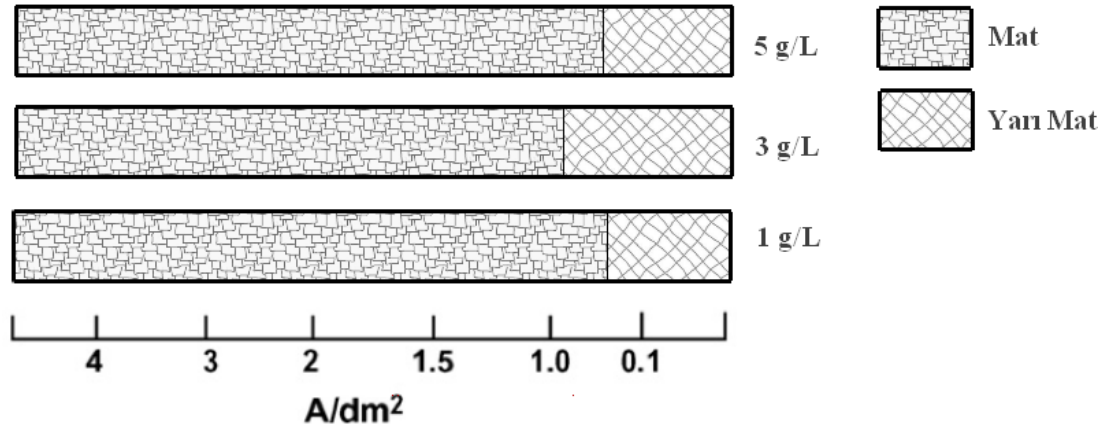
1-3 g/L'lik konsantrasyon aralığında 2-mercaptobenzothiazole ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneyleri sonucu elde edilen kaplamanın şematik gösterimi Şekil 8.5'te gösterilmektedir. Buna göre; 1 g/L, 2 g/L ve 3 g/L 2-mercaptobenzothiazole ilavesiyle ayna benzeri parlak gümüş kaplamalar elde edilmiştir. 2-mercaptobenzothiazole konsantrasyonu 1 g/L 'den 2 g/L'ye çıkarıldığında parlak kaplama elde edilen akım yoğunluğu aralığının yüksek ve düşük akım yoğunluğu bölgeleri yönünde genişlediği ve parlaklığın iyileştiği görülmüştür. 2g/L'den 3 g/L'ye çıkan 2-mercaptobenzothiazole konsantrasyonu ile ise, parlak kaplama akım yoğunluğu aralığının tekrar daraldığı gözlenmiştir.



Şekil 8.5: 2-mercaptobenzothiazole katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.6 Sukroz Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

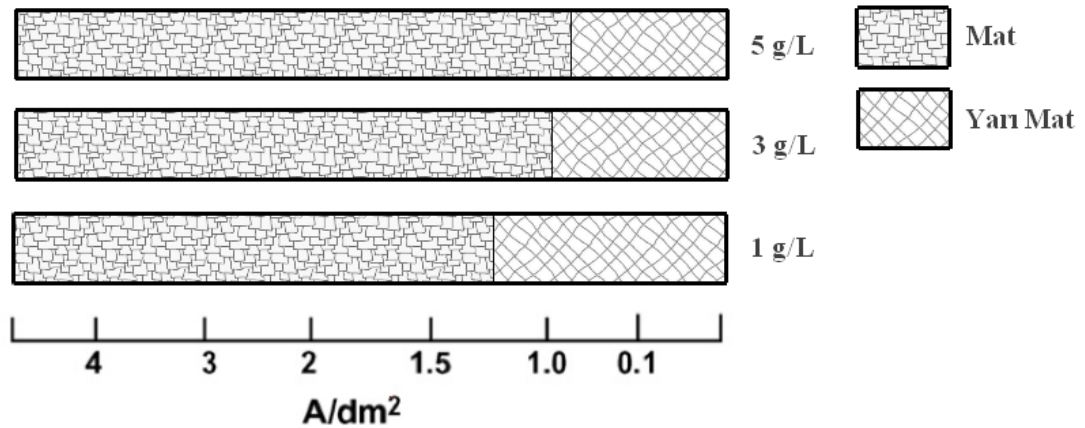
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında sukroz ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.6'da görülmektedir. Buna göre; söz konusu konsantrasyon ve koşullarda sukroz ilavesiyle parlak gümüş kaplama elde edilememiştir.



Şekil 8.6: Sukroz katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.7 Potasyum Sitrata Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

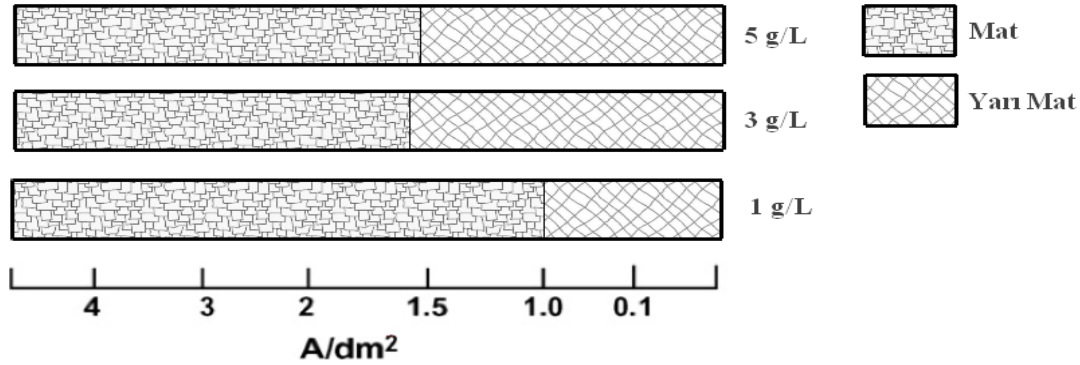
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında potasyum sitrat ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.7'de görülmektedir. Buna göre; potasyum sitrat ilavesinin söz konusu konsantrasyon ve koşullarda parlak gümüş kaplama elde etmede tek başına kullanılamayacağı gözlemlenmiştir.



Şekil 8.7: Potasyum sitrat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.8 Propargil Alkol Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

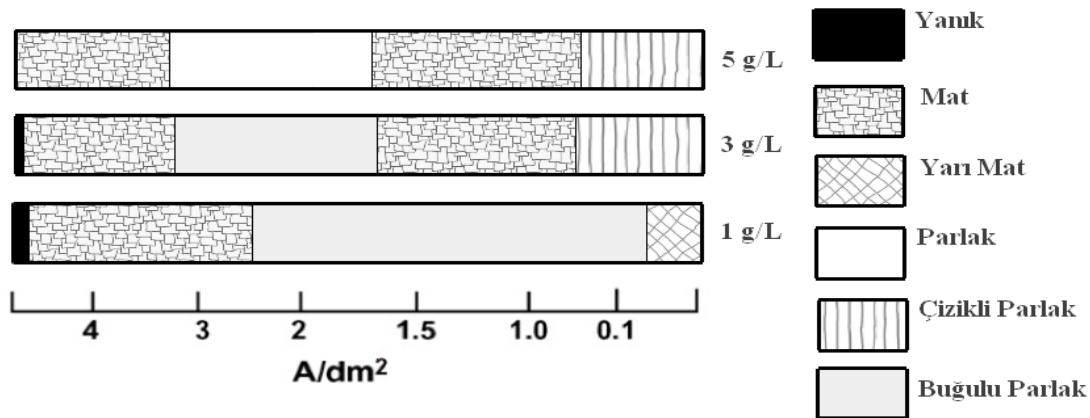
1-5 g/L konsantrasyon aralığında propargil alkol ilavesiyle, oda sıcaklığında, 1A akımla, 5 dakikada yapılan Hull deneyi sonucu elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.8’de görülmektedir. Buna göre; 1-5 g/L propargil alkol ilavesiyle söz konusu koşullarda mat ve yarı mat gümüş kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 8.8: Propargil alkol katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.9 Tiyoüre Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

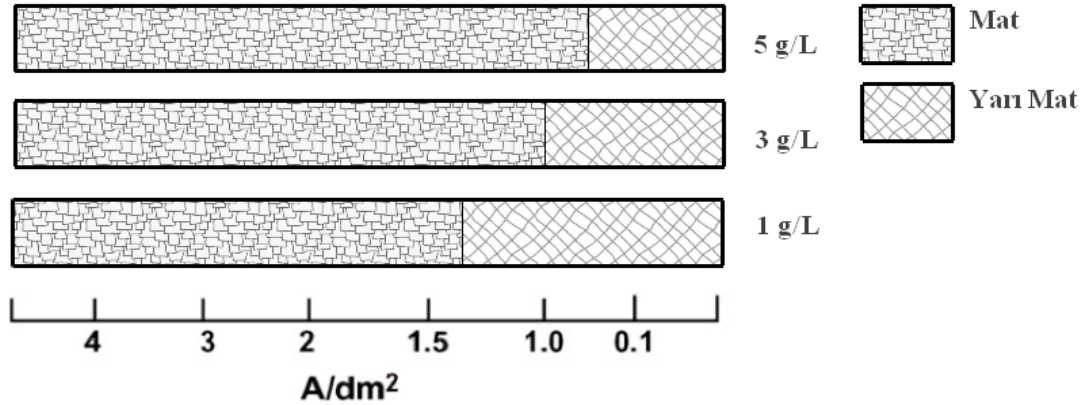
1-5 g/L konsantrasyon aralığında tiyoüre ilavesiyle, oda sıcaklığında, 1A akımla, 5 dakikada yapılan Hull deneyi sonucu elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.9’da görülmektedir. Buna göre; 1 g/L tiyoüre ilavesi ile 0,05-2,5 A/dm² akım yoğunluğu arasında elde edilen buğulu parlak kaplamanın, konsantrasyon 3 g/L’ye yükseltildiğinde 1,7-3,2 A/dm² aralığına doğru kayarak daraldığı görülmüştür. 5 g/L’lik tiyoüre konsantrasyonunda ise söz konusu buğulu kaplamanın yerini parlak gümüş kaplamaya bıraktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 8.9: Tiyoüre katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.10 Sodyum Alil Sülfonat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

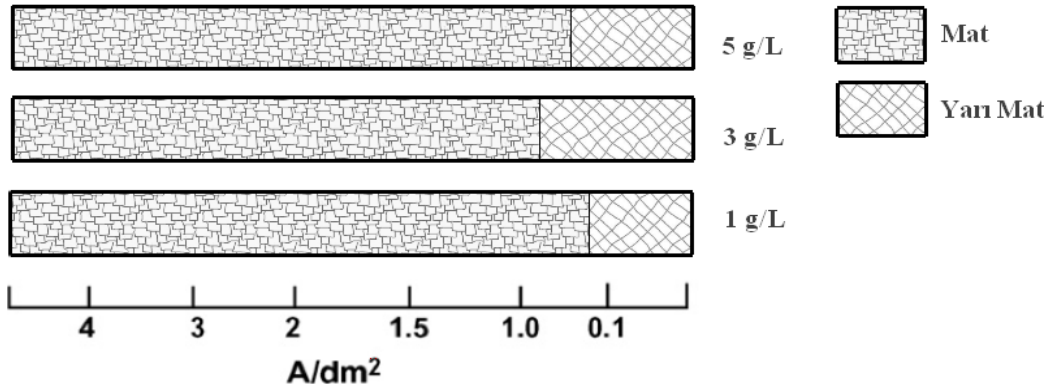
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında sodyum alil sülfonat ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.10'da görülmektedir. Buna göre; söz konusu konsantrasyon ve koşullarda sodyum alil sülfonat ilavesiyle parlak gümüş kaplama elde edilememiştir.



Şekil 8.10: Sodyum alil sülfonat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.11 Tiyodiglikol ethoksilat Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

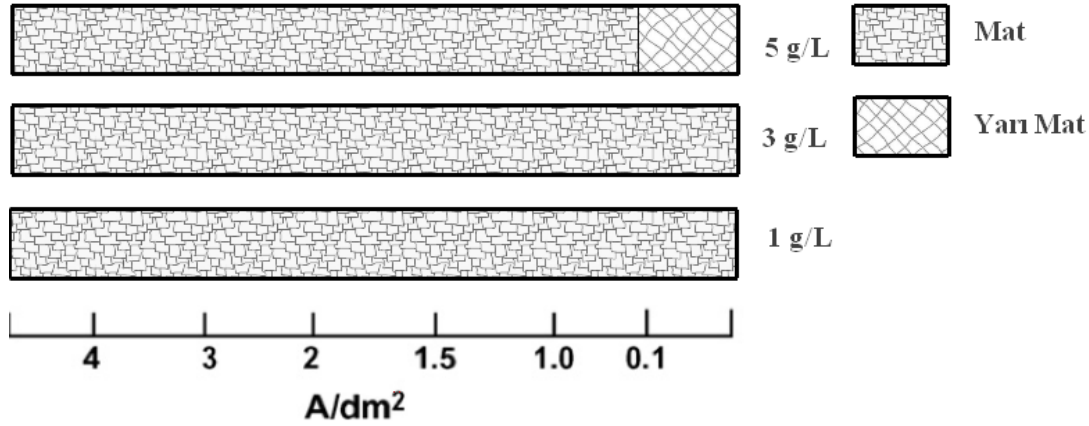
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında tiyodiglikol ethoksilat ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.11'de görülmektedir. Buna göre; potasyum tiyodiglikol ethoksilat katkısının söz konusu konsantrasyon ve koşullarda tek başına parlak gümüş kaplama veremediği gözlenmiştir.



Şekil 8.11: Tiyodiglikol ethoksilat katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.12 EDTA Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

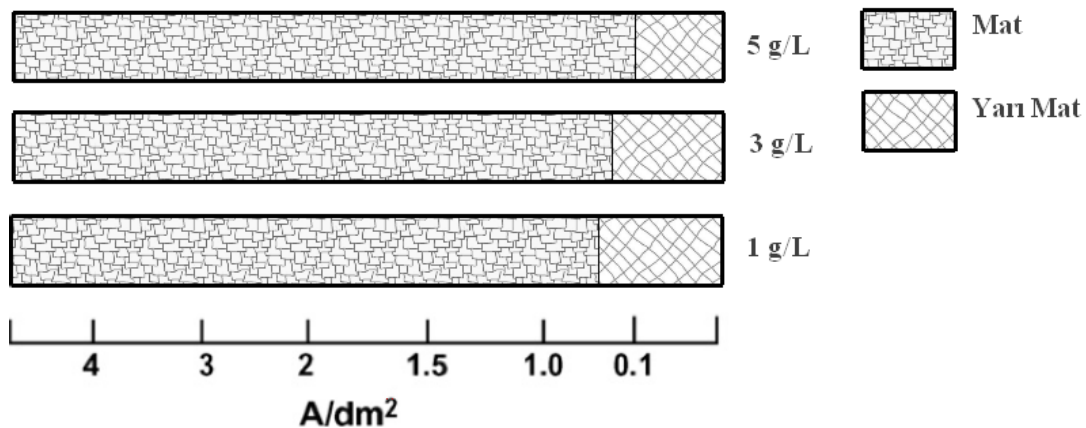
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında EDTA ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.12'de görülmektedir. Buna göre; söz konusu konsantrasyon ve koşullarda EDTA ilavesiyle parlak gümüş kaplama elde edilememiştir.



Şekil 8.12: EDTA katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.13 Jelatin Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

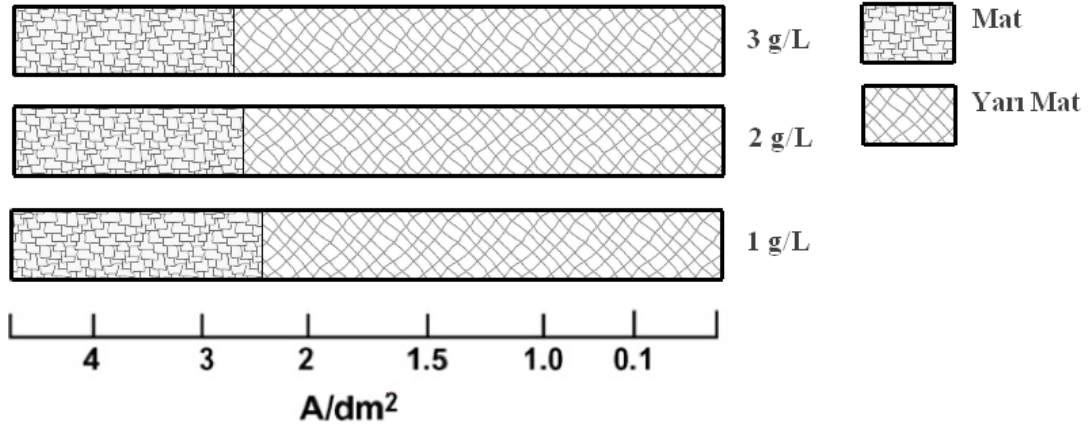
1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında jelatin ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.13'te görülmektedir. Buna göre; söz konusu konsantrasyon ve koşullarda jelatin ilavesiyle parlak gümüş kaplama elde edilememiştir.



Şekil 8.13: Jelatin katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

8.1.14 Boncuk Tutkalı Katkısının Gümüş Kaplamanın Parlaklığına Etkisi

1-5 g/L'lik konsantrasyon aralığında boncuk tutkalı ilavesiyle, 1A akımla ve 5 dakikada, oda sıcaklığında yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik gösterimi Şekil 8.14'te görülmektedir. Buna göre; boncuk tutkalı ilavesinin söz konusu konsantrasyon ve koşullarda, parlak gümüş kaplama elde etmede tek başına kullanılamayacağı gözlenmiştir.



Şekil 8.14: Boncuk tutkalı katkısının gümüş kaplamanın parlaklığına etkisi, 1A, 25°C, 5 dakika.

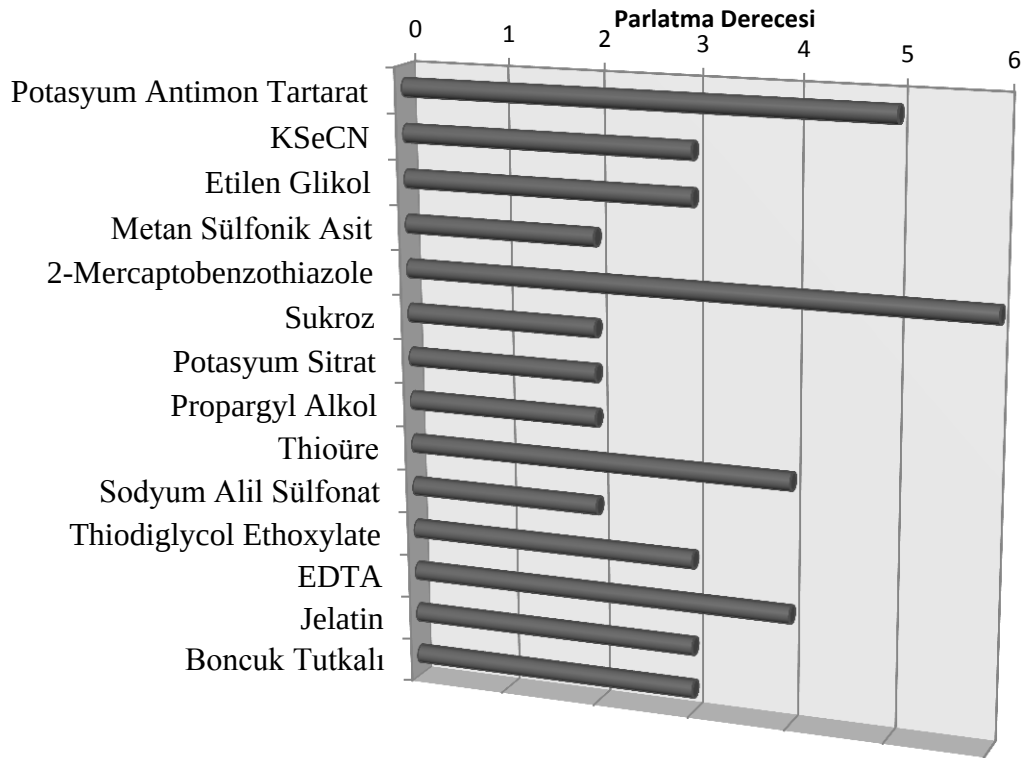
8.2 Tek Katkılı Hull Hücresi Deneylerinin Değerlendirilmesi

Elde edilen tek katkılı Hull Hücresi deney sonuçlarının daha kolay değerlendirilebilmesi için, parlaklık 1'den 6'ya kadar derecelendirilmiş ve sonuçlar Şekil 8.15'de ki gibi şematize edilmiştir.

Bu sonuçlara göre;

- Öncelikle hiç çalışmadığı, kaplama parlaklığına etkisi pozitif olmadığı düşünülen katkıları (parlatma derecesi 1-2) elimine edilmiştir. Bu katkıları; metan sülfonik asit, sukroz, potasyum sitrat, propargil alkol ve sodyum alil sülfonattır.
- Ardından; çok iyi çalıştığı düşünülen katkıları (parlatma derecesi 5-6) da elimine edilerek, geriye kalan (parlatma derecesi 3-4 olan) katkıları grubundaki çalışmayacak olanların kesin tayini ve elimine edilmesi için Hull Hücresi deneyleri yapılmıştır. Parlatma derecesi 3-4 olan söz konusu katkıları;
- KSeCN
- Etilen glikol

- Tiyodiglikol ethoksilat
- EDTA
- Jelatin
- Tiyoüre
- Boncuk tutkalıdır.
- Bu katkılardan KSeCN; inorganik olduğu, tiyoüre; parlatma derecesi 5-6 olan gruba çok yakın bir parlatma derecesi verdiği, jelatin; boncuk tutkalıyla çalışma mekanizmaları benzer olduğu için elimine edilmiştir. Bu durumda geriye kalan katkılar ve optimum konsantrasyonları Çizelge 8.2’de verildiği gibidir.



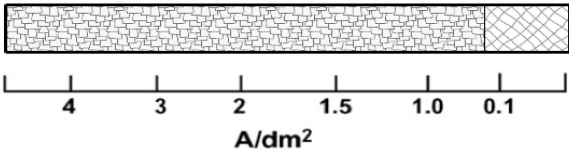
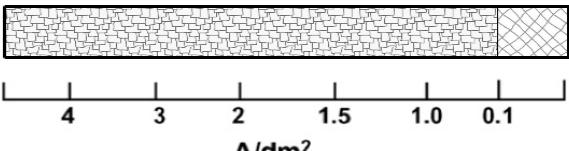
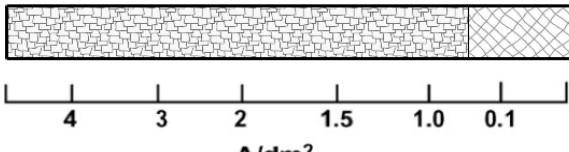
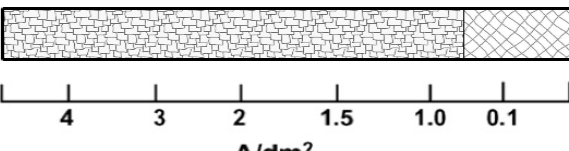
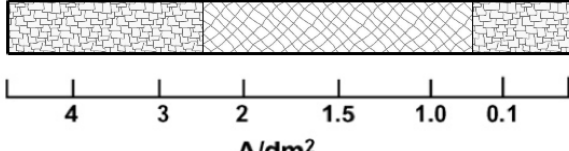
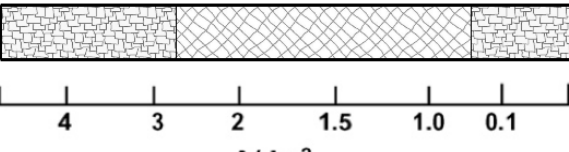
Şekil 8.15: Hull Hücresinde Parlak Gümüş Kaplamaya Etkisi Araştırılan Katkıların Parlatma Dereceleri.

Çizelge 8.2: Parlatma derecesi 3-4 olan katkılar ve optimum konsantrasyonları

Katkı	Optimum Konsantrasyon (g/L)
Etilen glikol	5
Tiyodiglikol ethoksilat	3
EDTA	5
Boncuk tutkalı	3

8.3 Parlatma Derecesi Düşük Katkılarla Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Çizelge 8.3:Parlatma derecesi 3-4 olan katkıların 2'li kombinasyonlarıyla yapılan Hull hücresi kaplamalarının şematik görüntüleri.

Katkılar ve Optimum Konsantrasyonları	Kaplamanın Şematik Görüntüsü  Mat  Yarı Mat
Etilen glikol (5 g/L) + Tiyodiglikol ethoksilat (3 g/L)	
Etilen glikol (5 g/L) + EDTA (5 g/L)	
Etilen glikol (5 g/L) + Boncuk tutkalı (3 g/L)	
Tiyodiglikol ethoksilat (3 g/L) + EDTA (5 g/L)	
Tiyodiglikol ethoksilat (3 g/L) + Boncuk tutkalı (3 g/L)	
EDTA (5 g/L) + Boncuk tutkalı (3 g/L)	

Parlatma derecesi 3-4 olan katkıların 2'li kombinasyonları ile yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların şematik görüntüleri Çizelge 8.3'te verildiği gibidir. Sonuç olarak; parlatma derecesi 3-4 olan katkıların, oda sıcaklığında, 5 dakika süreyle, 1A akım altında, optimum konsantrasyonlarında birlikte kullanılmaları durumunda da, yüksek siyanürlü gümüş banyosundan, parlak gümüş kaplamalar elde edilememiştir. Bu nedenle söz konusu katkıları da elimine edilmiş ve yalnızca çok iyi çalıştığı gözlemlenen (parlatma derecesi 5-6) katkıların çoklu kombinasyonları Hull Hücresi'nde denenmiştir. Parlatma derecesi 5-6 olan katkıları ve optimum konsantrasyonları Çizelge 8.4'te verildiği gibidir.

Çizelge 8.4: Parlatma derecesi 5-6 olan katkıları ve optimum konsantrasyonları.

Katkılar	Optimum Konsantrasyon (g/L)
Potasyum Antimon Tartarat	3
2-Mercaptobenzothiazole	2
Tiyoüre	5
KSeCN	3 ppm
Etilen Glikol	5

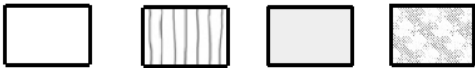
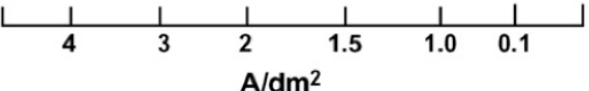
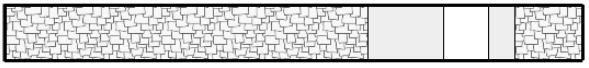
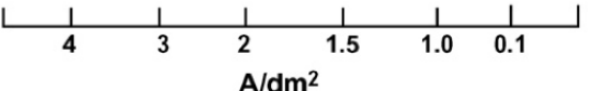
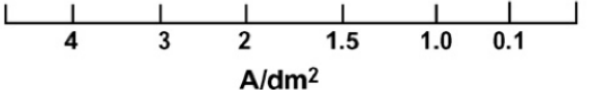
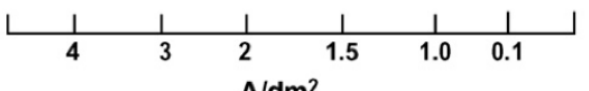
Literatürdeki çalışmalara bakılarak [59-61], etilen glikol katkısı, parlatma derecesi 5-6 olan katkılarıyla kullanıldığında, elde edilen kaplamaların kalitesini iyileştirdiği gerekçesiyle listeye ilave edilmiştir. Bu durumda, addedilen bu 5 katkı ile oluşturulabilecek 2'li, 3'lü vb. çoklu kombinasyonların listesi Şekil 8.16'da verilmektedir.

2'li kombinasyonlar	3'lü Kombinasyonlar	4'lü Kombinasyonlar	5'li Kombinasyonlar
•TS •TE •TP •TM •SE •SP •SM •EP •EM •PM	•TSE •TSP •TSM •SEP •SEM •EPT •EPM •PMT •PMS •MTE	•TSEP •TSEM •SEPM •EPMT •PMTS	•TSEMP

Şekil 8.16: Parlatma derecesi 5-6 olan katkılarıyla oluşturulabilecek 2'li, 3'lü, 4'lü ve 5'li kombinasyonların listesi (T=Tiyoüre, E=Etilen glikol, P=Potasyum antimon tartarat, M=2-Mercaptobenzothiazole, S=KSeCN).

8.4 Parlatma Derecesi Yüksek Katkılarla Çoklu Kombinasyonlarda Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları

Çizelge 8.5: 2'li Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

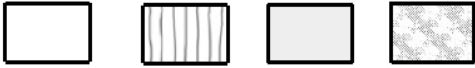
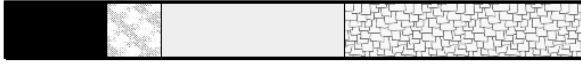
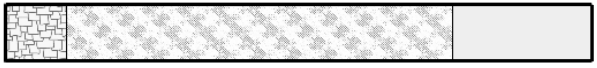
Katkılar ve Optimum Konsantrasyonları	Kaplamanın Şematik Görüntüsü /Açıklama
	Yanık Mat Yarı Mat  Çizikli Buğulu Ayna Parlak Parlak Parlak Parlaklığı 
Tiyoüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm)	  A/dm²
Tiyoüre (5 g/L) + Etilen glikol (5 g/L)	  A/dm²
Tiyoüre (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	  A/dm²
Tiyoüre (5 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	  A/dm²

Çizelge 8.5 (devam): 2'li Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

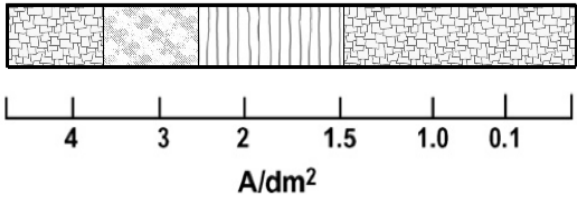
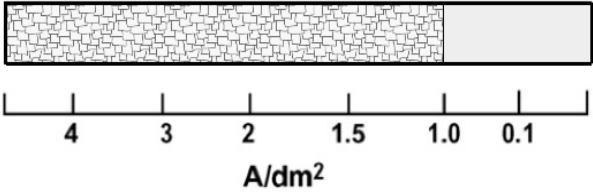
KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L)	
KSeCN (3 ppm) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	
KSeCN (3 ppm) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	
Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	
Etilen glikol (5 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	
Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	Çökme Gerçekleşti

Parlatma derecesi yüksek katkıların ikili kombinasyonları ile yapılan Hull deneyleri sonuçlarının şematik gösterimleri Çizelge 8.5' da verilmektedir. Parlatma derecesi yüksek katkıların ikili kombinasyonları ile yapılan Hull deneyleri sonucunda Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) ve KSeCN (3 ppm) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) katkılı banyolardan parlak gümüş kaplamalar elde edilmiştir.

Çizelge 8.6: 3'Lü Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

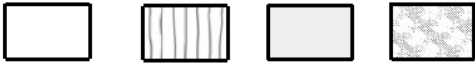
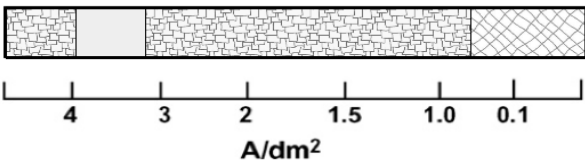
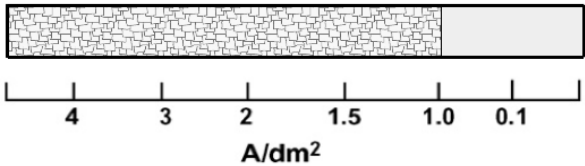
Katkılar ve Optimum Konsantrasyonları	Kaplamanın Şematik Görüntüsü /Açıklama
	Yanık Mat Yarı Mat  Çizikli Buğulu Ayna Parlak Parlak Parlak Parlaklığı 
Tiyöüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L)	 4 3 2 1.5 1.0 0.1 A/dm²
Tiyöüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	 4 3 2 1.5 1.0 0.1 A/dm²
Tiyöüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	 4 3 2 1.5 1.0 0.1 A/dm²
KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	 4 3 2 1.5 1.0 0.1 A/dm²
KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	 4 3 2 1.5 1.0 0.1 A/dm²

Çizelge 8.6 (devam): 3'Lü Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Tiyoüre (5 g/L)	
Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	Çökme Gerçekleşti
Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + Tiyoüre (5 g/L)	Çökme Gerçekleşti
Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm)	Çökme Gerçekleşti
2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + Tiyoüre (5 g/L) + Etilen glikol (5 g/L)	

Parlatma derecesi yüksek katkıların üçlü kombinasyonları ile yapılan Hull deneyleri sonuçlarının şematik gösterimleri Çizelge 8.6' de verilmektedir. Parlatma derecesi yüksek katkıların üçlü kombinasyonları ile yapılan Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların parlaklıkları incelendiğinde KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) ve Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Tiyoüre (5 g/L), Tiyoüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) katkılı banyolardan ayna parlaklığında gümüş kaplamalar elde edilmiştir. 2'li ve 3'lü katkı kombinasyonları denenilen banyolarda çökme gerçekleşen durumlarda kullanılan kombinasyonlar, daha sonra öngörülen çökme sebepleriyle birlikte belirtileceği üzere elimine edilmiştir.

Çizelge 8.7: 4'Lü Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

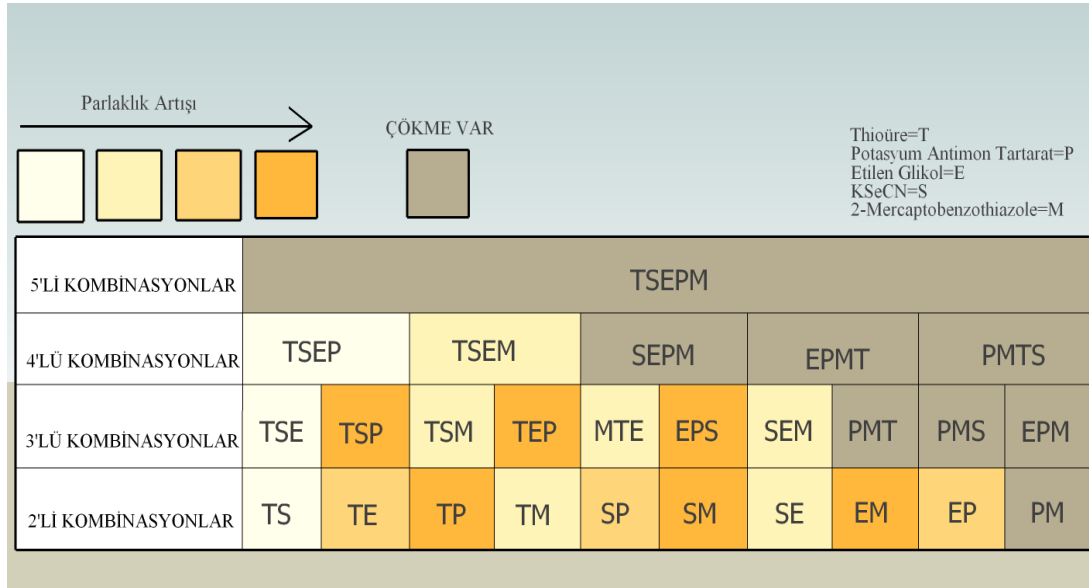
Katkılar ve Optimum Konsantrasyonları	Kaplamanın Şematik Görüntüsü /Açıklama
	Yanık Mat Yarı Mat  Çizikli Buğulu Ayna Parlak Parlak Parlak Parlaklığı 
Tiyüüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	
Tiyüüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	
KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L)	Çökme Gerçekleşti
Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + Tiyüüre (5 g/L)	Çökme Gerçekleşti
Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + Tiyüüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm)	Çökme Gerçekleşti

Çizelge 8.8: 5’Li Kombinasyonlu Hull Hücresi Deneyleri Sonuçları.

Katkılar ve Optimum Konsantrasyonları	Kaplamanın Şematik Görüntüsü / Açıklama
Tiyüre (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) + Etilen glikol (5 g/L) + Potasyum antimon tartarat (3 g/L)	Çökme Gerçekleşti

8.5 Parlatma Derecesi Yüksek Katkılarla Çoklu Kombinasyonlarda Yapılan Hull Hücresi Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Parlatma derecesi yüksek katkılarla çoklu kombinasyonlarda yapılan Hull Hücresi deneyleri sonuçları Çizelge 8.5, 8.6, 8.7 ve 8.8’de verildiği gibidir. Bu sonuçlardan yararlanılarak, hangi katkıların hangi sonuçları verdiğinin daha kolay görülebilmesi ve değerlendirilebilmesi için Şekil 8.17 oluşturulmuştur.



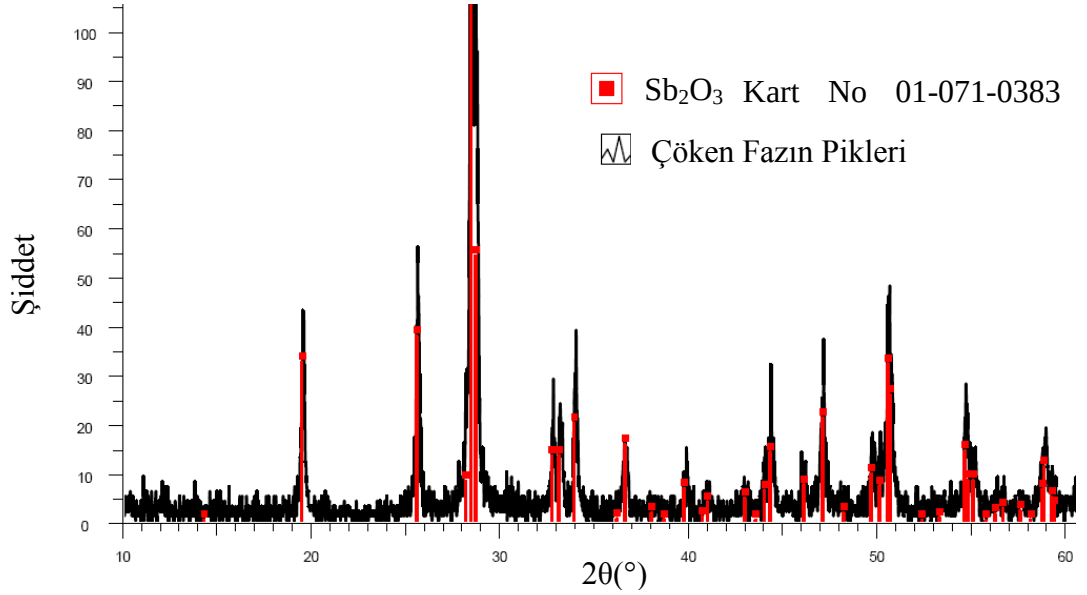
Şekil 8.17:Parlatma derecesi yüksek katkılarla çoklu kombinasyonlarda yapılan Hull Hücresi deneyleri sonuçları

Buna göre,

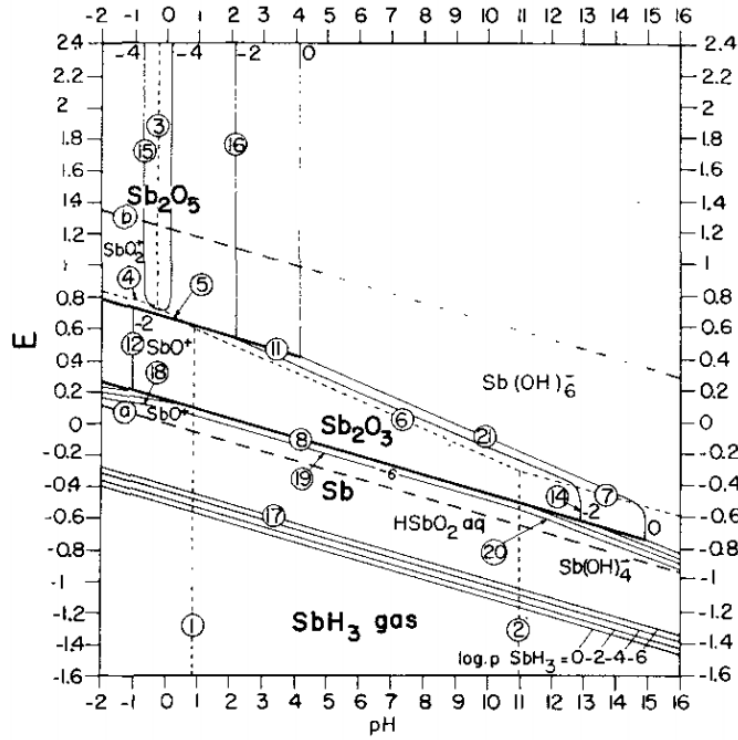
- (1) Potasyum antimon tartarat içeren siyanürlü banyoya 2-Mercaptobenzothiazole katkısının ilave edilmesi durumunda bir katı fazın çökeldiği görülmüştür. Bu katı fazın XRD analizi yapıldığında elde edilen X-Işınları pikleri Şekil 8.18’de gösterildiği gibidir. Yapılan analize göre çöken

faz Sb_2O_3 'tir. Antimon –su Pourbaix diyagramı Şekil 8.19'da görülmektedir [62].

- (2) Buna göre banyo içerisinde potasyum antimon tartaratın, pH düşüşü ile birlikte aşağıdaki reaksiyona göre parçalandığı düşünülmektedir [63] (8.1) .



Şekil 8.18: Potasyum Antimon Tartarat ve 2-Mercaptobenzothiazole katkıları birlikte kullanıldığında çöken fazın XRD pikleri.



Şekil 8.19: Antimon –su Pourbaix diyagramı [62].

(3) Potasyum antimon tartarat içeren siyanürlü banyoya tiyoüre ilave edilmesi durumunda ise zamana bağlı bir çökelme gözlenmiştir.

(4) Yapılan tüm deneyler sonucunda, en iyi çalışan banyoların;

-2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm)

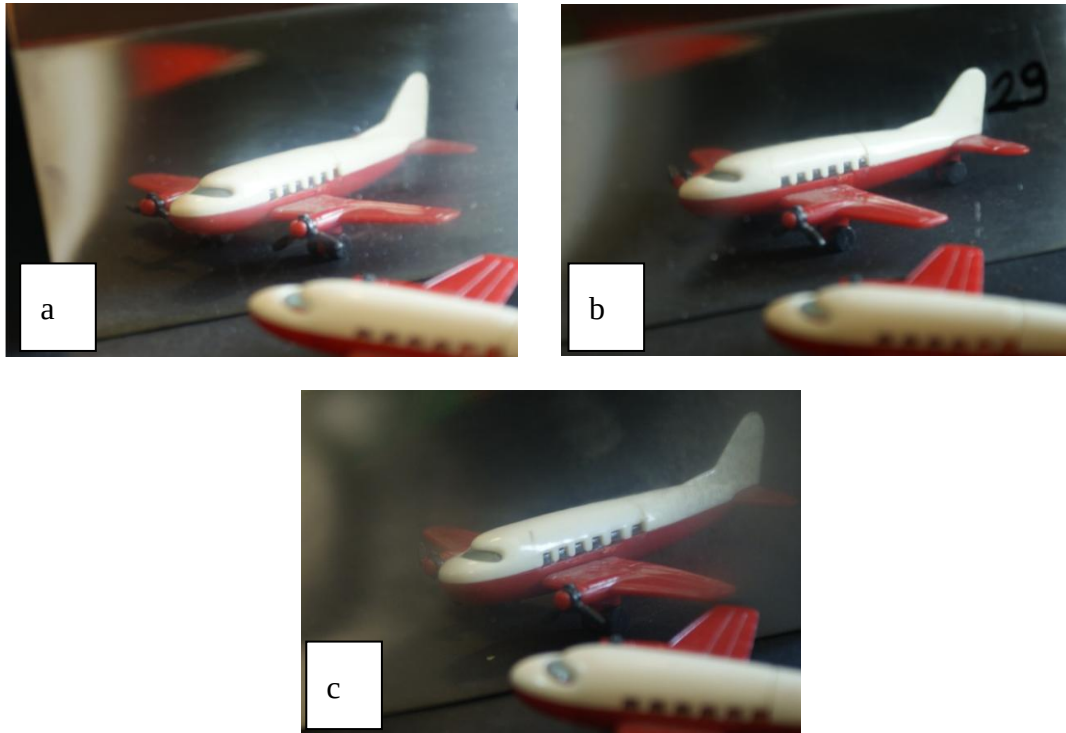
-2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + Etilen glikol (5 g/L)

-Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm)

olduğu görülmüştür.

Bu üç banyo içinden mercaptobenzothiazole içeren iki banyo için de parlatma mekanizmasının aynı olduğu düşünüldüğünden sadece; 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosu incelenmiştir.

Söz konusu banyolara ait Hull Hücresi katot fotoğrafları, yansıtıcılıklarının daha iyi görülebilmesi için, katotların önüne 45° açıyla yerleştirilen model uçakla birlikte çekilmiştir. Fotoğraflar Şekil 8.20’de görülmektedir.

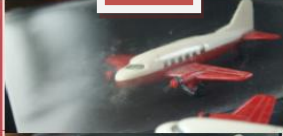
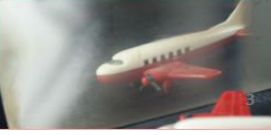


Şekil 8.20: (a) Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyoya ait, (b) 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyoya ait, (c) 2- Mercaptobenzothiazole (2g/L) + Etilen glikol (5 g/L) içeren banyoya ait oda sıcaklığında, 1A akımla yapılan Hull Hücresi deneylerinde elde edilen katotların fotoğrafları.

8.6 Parlak Akım Yoğunluğu Bölgesine Sıcaklığın Etkisi

8.6.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Hull Deneyleri Sonuçları

Sıcaklığın kaplamanın parlaklığına parlak akım yoğunluğu aralığına olan etkisinin görülebilmesi için farklı sıcaklıklarda Hull Hücresi deneyleri yapılmıştır. Teoride basitçe, sıcaklık artışıyla Nernst tabakası kalınlığı düşeceğinden 1. Fick Kanunu'na göre katot akım yoğunluğunun artırılması gerekirken bu koşullarda akım yoğunluğu düşük kaldığından, kaplama kalitesinin diğer bir deyişle parlaklığın azalması beklenmektedir. Nitekim 1A akımla, 15-20-25-30 ve 40°C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler bu teoriyi doğrulamaktadır. Söz konusu sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen katotların fotoğrafları Şekil 8.21'de tablo halinde verilmektedir. Kaplama banyolarında sıcaklığın yükselmesinin bir diğer sonucu, metal tuzunun çözünürlüğünün ve çözeltinin iletkenliğinin artmasıdır. Bu ise daha hızlı kaplama yapabilmeyi sağlayan daha yüksek akım yoğunluklarının kullanılabileceği anlamına gelmektedir.

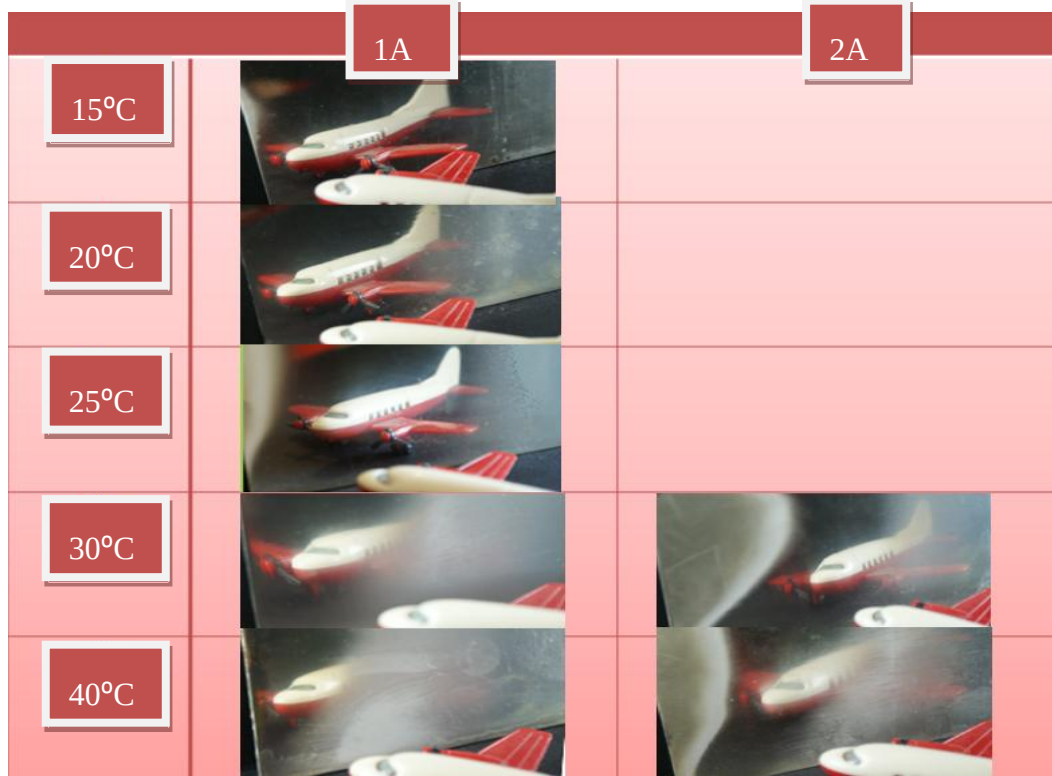
	1A	2A	3A
15°C			
20°C			
25°C			
30°C			
40°C			

Şekil 8.21: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla 15-20-25-30 ve 40°C'ta, 1-2-3 A akımla elde edilen Hull Hücresi katotları fotoğrafları.

Bunun bir örneği ise Şekil 8.21’de, 40°C sıcaklıkta, 1-2 ve 3A akımla yapılan Hull deneyi sonuçlarında görülmektedir. 40°C sıcaklıkta 1A akımla deney gerçekleştirildiğinde katot boyunca buğulu bir kaplama elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde yanmış bölgenin olmaması daha yüksek akımlara çıkılabileceğinin göstergesidir. 2A akımla deney yapıldığında ise kaplama kısmen berraklaşmış ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde matlaşma görülmüş, ancak yanma görülmemiştir. Bunun üzerine 3A’lık akıma çıkıldığında ise kaplama daha da berraklaşmış ve olabileceği en iyi formu almıştır.

8.6.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Hull Deneyi Sonuçları

2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla aynı sıcaklık ve akım değerleriyle, potasyum antimon tartarat (3 g/L) + etilen glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosunda Hull Hücresi deneyleri yapıldığında elde edilen katotların fotoğrafları Şekil 8.22’de gösterilmektedir.



Şekil 8.22: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla, 15-20-25-30 ve 40°C’ta, 1-2 A akımla elde edilen Hull Hücresi katotları fotoğrafları.

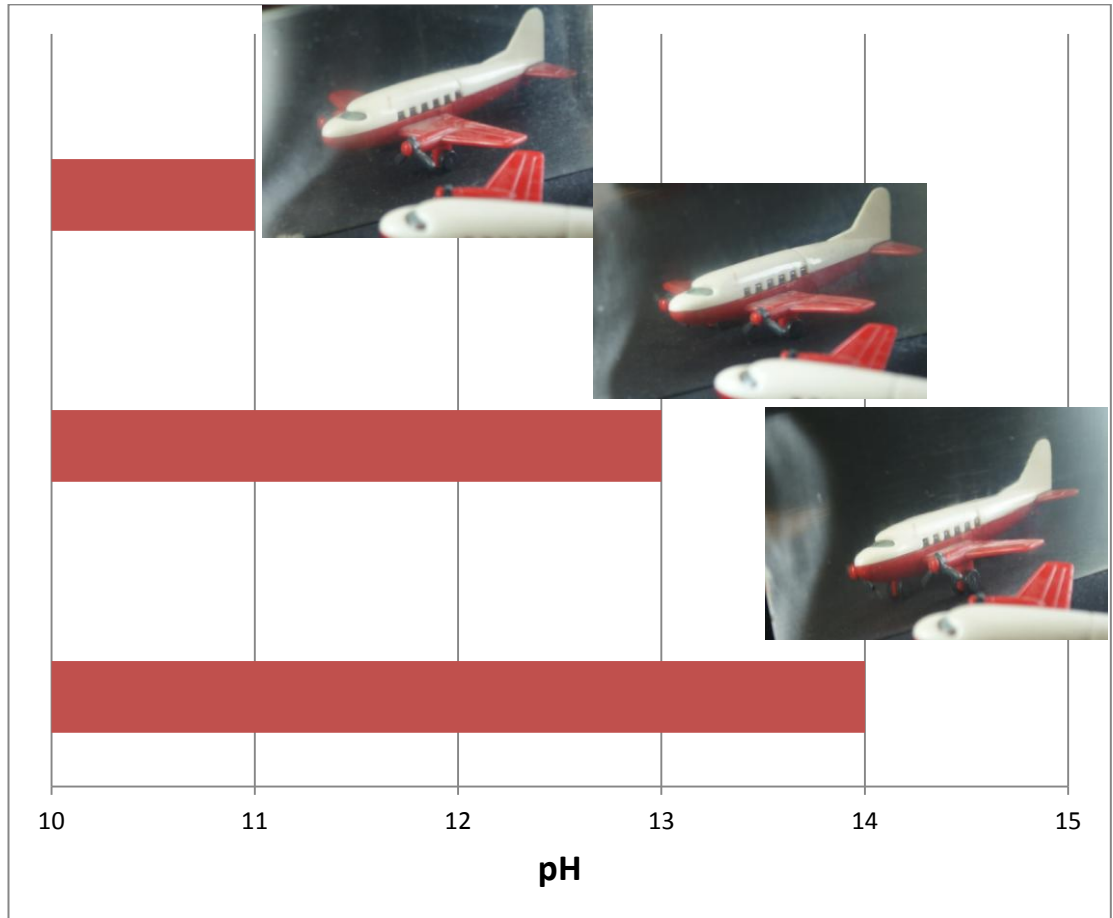
Diğer banyoya benzer şekilde 1A akımla, 15 ile 40°C sıcaklık arasında yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla birlikte kaplamanın buğulandığı görülmektedir.

Özellikle 30-40°C sıcaklıkta, düşük akım yoğunluğu bölgelerinde kaplamaların matlaştığı görüldüğünden, söz konusu sıcaklıklar için 2A ve 3A akım değerlerinde deneyler yapılmış ve kaplama kalitesinin iyileştiği görülmüştür.

8.7 Parlak Akım Yoğunluğu Bölgesine Çözelti pH Değerinin Etkisi

8.7.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Farklı pH'larda Yapılan Hull Deneyleri Sonuçları

Banyodaki optimum H^+ ve OH^- konsantrasyonu yüzeyde katkı konsantrasyonunu stabilize etmeye yardımcı olduğundan, kaplama kalitesine de etki etmektedir. Bu sebeple pH:14'te, 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan deneylere ek olarak pH:13 ve pH:11'de, oda sıcaklığında 1A akımla Hull Hücresi deneyleri yapılmıştır (Şekil 8.23). Söz konusu pH'lar birbirine çok yakın olmakla birlikte, kaplamanın parlaklığında gözle görülür bir değişime rastlanmamıştır.



Şekil 8.23: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla farklı pH'larda yapılan Hull Deneylerinde elde edilen katotların fotoğrafları.

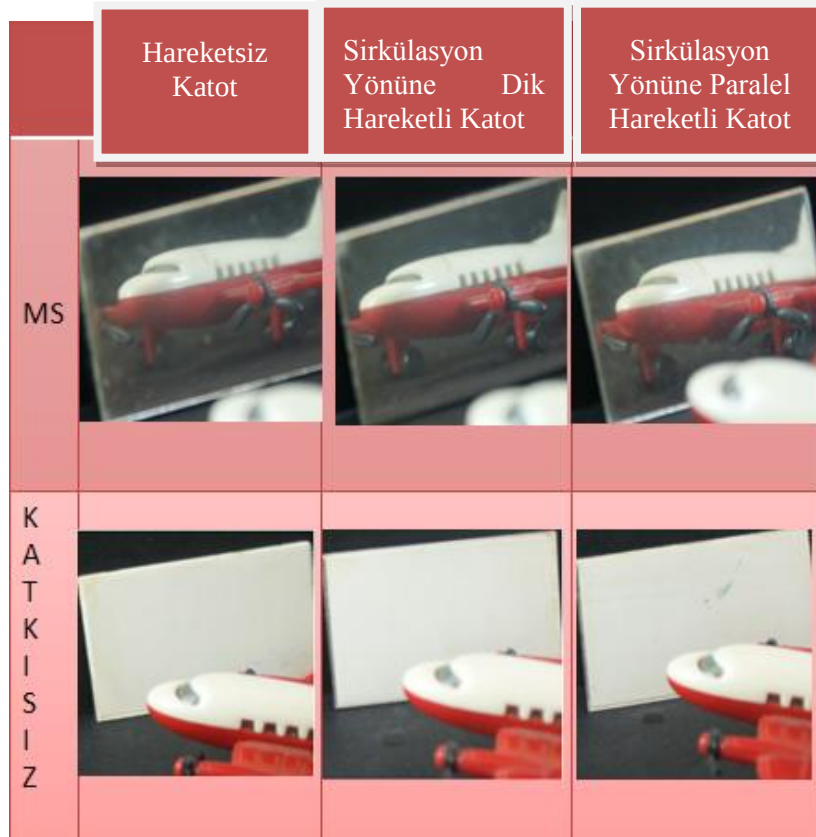
8.7.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu

Potasyum antimon tartarat içeren çözeltide daha önce de açıklandığı üzere (bak. denklem (8.1)) pH'ta ki düşüş sonucunda potasyum antimon tartaratın parçalanması sonucu Sb_2O_3 katı fazı çökelmiştir.

8.8 Elektrolitik Kaplama Deneyleri

8.8.1.1. Katot Hareketinin Kaplama Kalitesine Etkisi

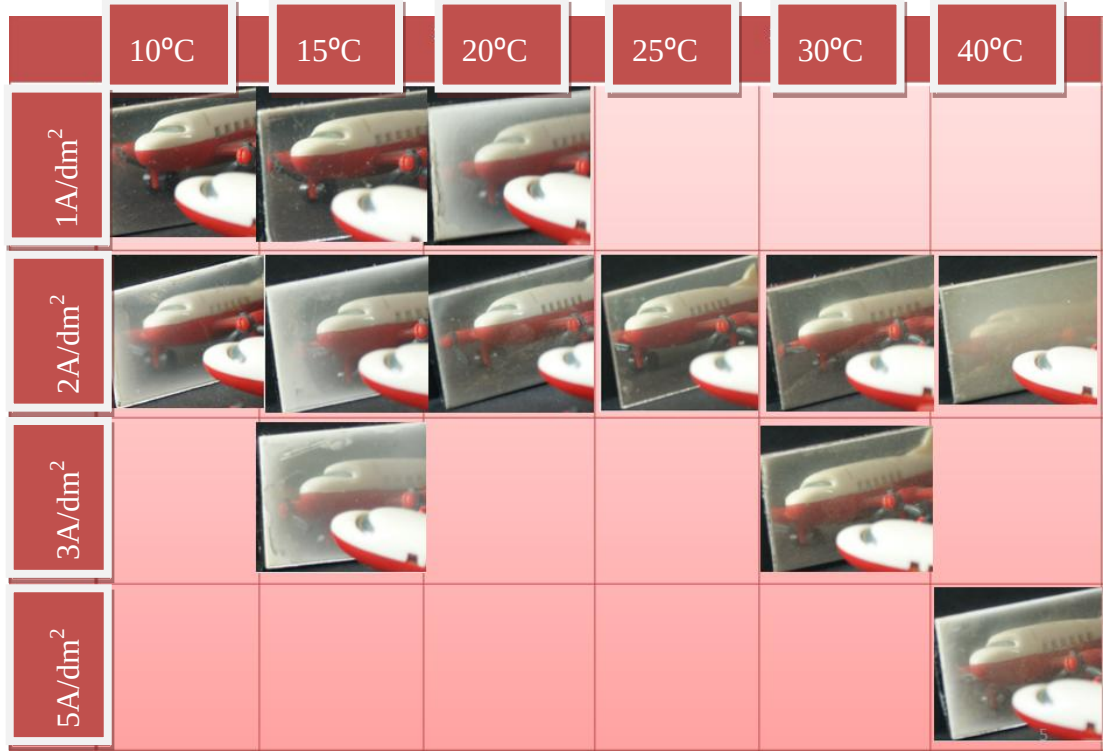
Elektrolitik kaplama deneylerinde ilk aşamada, katot hareketinin kaplama üzerine etkisinin görülebilmesi için hareketsiz ve hareketli katotla deneyler yapılmıştır. Hareketli katot yönteminde, elektrolit sirkülasyonu sağlanmaksızın istenilen sonuçlar elde edilemediğinden, katot hareketi ile birlikte elektrolitin sirkülasyonu da sağlanmıştır. Bu durum içinse, hem sirkülasyon yönüne paralel hareket eden katotla, hem de sirkülasyon yönüne dik hareket eden katotla, katkısız ve MS katkılı banyolarda, oda sıcaklığında $2A/dm^2$ akım yoğunluğu ile elektrolitik kaplama deneyleri yapılmıştır.



Şekil 8.24: Hareketli katodun kaplama kalitesine etkisi.

Deneyler sonucu elde edilen katotların fotoğrafları Şekil 8.24'te görülmektedir. Buna göre, sirkülasyon yönüne dik hareketli katodun en iyi sonucu verdiğine fenni olarak karar verilmiş ve bundan sonraki deneylerde bu hareket 20cm/dak'lık hızla hücre boyunca gelme gitme şeklinde uygulanmıştır.

8.8.2 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Yapılan Elektrolitik Kaplama Deneyleri

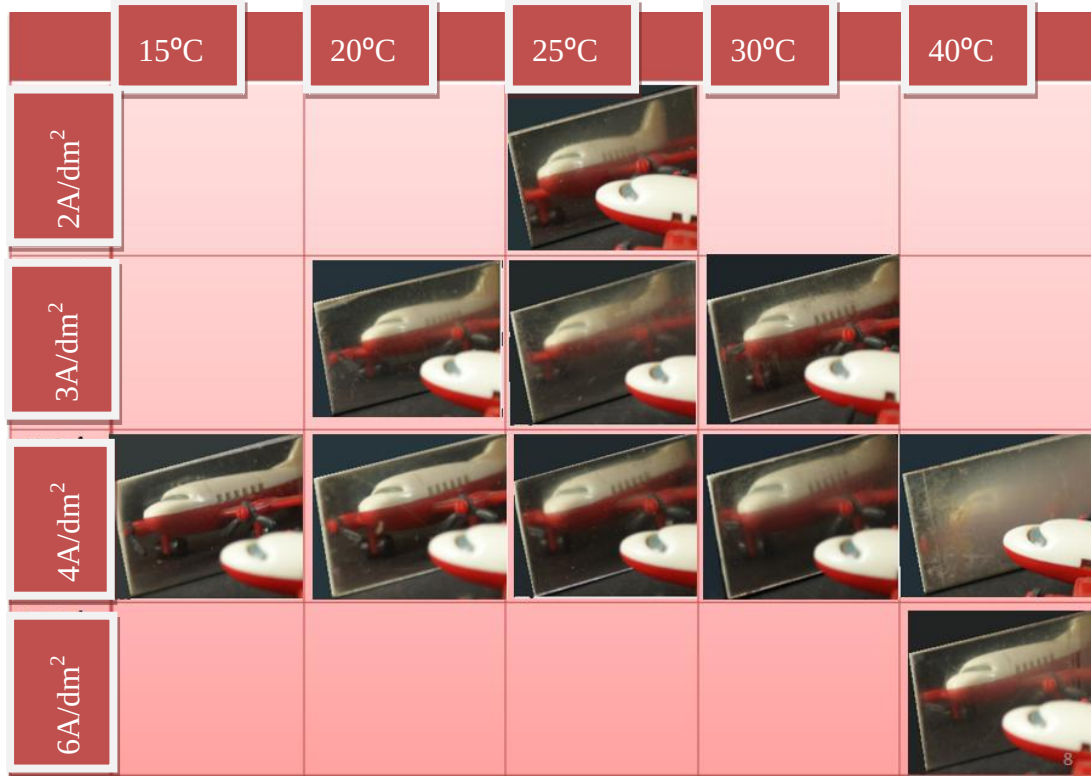


Şekil 8.25: Farklı sıcaklık ve akım yoğunluğu değerlerinde 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan elektrolitik kaplama deneyleri.

Farklı sıcaklık ve pH'larda yapılmış olan Hull deneylerinden yararlanılarak elektrolitik kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen katotların fotoğrafları Şekil 8.25'de görülmektedir. Oda sıcaklığındaki optimum akım yoğunluğu olan 2A/dm²'lik akım yoğunluğunda 10-40°C sıcaklık aralığında yapılan deneylere bakıldığında, sıcaklık artışıyla birlikte, Nernst tabakası kalınlığındaki düşüş sebebiyle uygulanan akım yoğunluğu düşük geldiğinden, oda sıcaklığından düşük sıcaklıklara inildiğinde ise Nernst tabakası kalınlığındaki artış sebebiyle uygulanan akım fazla geldiğinden kaplamaların buğulandığı görülmektedir. Bu sebeple her bir sıcaklık için optimum akım yoğunluğu değerleri bulunurken, düşük sıcaklıklarda 2A/dm²'lik akım yoğunluğundan düşük, yüksek sıcaklıklarda ise 2A/dm²'lik akım yoğunluğundan yüksek akım yoğunlukları taranmıştır. Bu şekilde

10-15°C sıcaklıklar için optimum akım yoğunluğu değeri 1A/dm² olarak bulunurken, 40°C için 5A/dm² bulunmuştur. Her bir sıcaklık için belirlenen optimum akım yoğunluğu değerleri Şekil 8.25'te görülebilmektedir.

8.8.3 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosuyla Yapılan Elektrolitik Kaplama Deneyleri



Şekil 8.26: Farklı sıcaklık ve akım yoğunluğu değerlerinde Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan elektrolitik kaplama deneyleri.

2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan deneylere benzer olarak potasyum antimon tartarat (3 g/L) + etilen glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosu için de oda sıcaklığında optimum akım yoğunluğu değeri olan 4A/dm²'lik akım yoğunluğunda 10-40°C arasında deneyler yapılmış her bir sıcaklık için bulunan optimum akım yoğunluğu değerleri Şekil 8.26'da görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda buğulu kaplamalar elde edilmiş, ancak bu banyoda diğerinden farklı olarak 4A/dm²'lik akım yoğunluğunda oda sıcaklığına göre daha iyi kaplamalar elde edilmiştir. Bunun üzerine oda sıcaklığı için belirlenen 4A/dm²'lik optimum akım yoğunluğu değerinin yüksek olabileceği düşünülerek, oda sıcaklığında daha düşük akım yoğunluklarıyla deneyler yapılmış ancak daha kötü kaplamalar elde edilmiştir.

8.9 Kaplama Kalitesine Zamanın Etkisi

8.9.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu

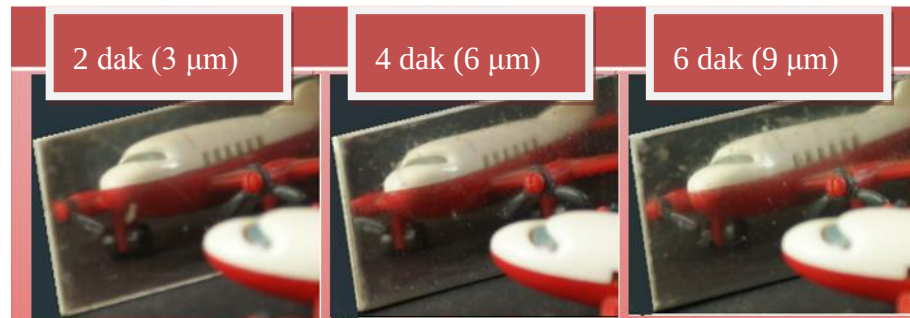
Teoride, zamana bağılı olarak gümüşün dendritik büyümesi sebebiyle, kaplama parlaklığında düşme görülmesi beklenmektedir. Bu sebeple; 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla, oda sıcaklığında, optimum akım yoğunluğu değeri olan $2A/dm^2$ 'de, 4, 8 ve 12 dakikalık sürelerle elektrolitik kaplama deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen katotların fotoğrafları Şekil 8.27'de görülmektedir. Buna göre, beklenildiği gibi, zaman artışına bağılı olarak, kaplamalarda buğulanmalar görülmektedir.



Şekil 8.27: Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan kaplamalara zamanın etkisi.

8.9.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosu

Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla, $20^{\circ}C$ sıcaklıkta, $4A/dm^2$ akım yoğunluğunda, 2-4 ve 6 dakikalık sürelerle elde edilen kaplamaların fotoğrafları Şekil 8.28'de görülmektedir. Diğer banyoya benzer şekilde, kaplamalarda buğulanma gerçekleşmiş ancak buğulanma derecesinin diğer banyodan daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 8.28: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosuyla yapılan kaplamalara zamanın etkisi.

8.10 Elektrolitik Kaplama Banyolarının Stabilit  Testleri

8.10.1 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosunun Stabilit  Testleri

Banyoların kullanım ömürlerinin belirlenebilmesi için banyo stabilitesi testleri yapılmıştır. şekil 8.29’da oda sıcaklığında, 2 A/dm²’lik akım yoğunluğunda 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyoyla yapılan testler sonucu elde edilen kaplamaların, model uçakla çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Buna göre; 1,2 Amper saat sonrasında banyonun bozulmaya başladığı 1,42 Amper saat sonrasında ise tamamen bozulduğu görülmüştür. Banyoya tekrar katkı ilave edildiği durumda da kaplama parlak ancak lekeli olduğundan bu aşamada banyonun değiştirilmesi gerekmektedir.



şekil 8.29: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyo için yapılan stabilit  testlerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları, oda sıcaklığı, 2 A/dm².

8.10.2 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Banyosunun Stabilit  Testleri

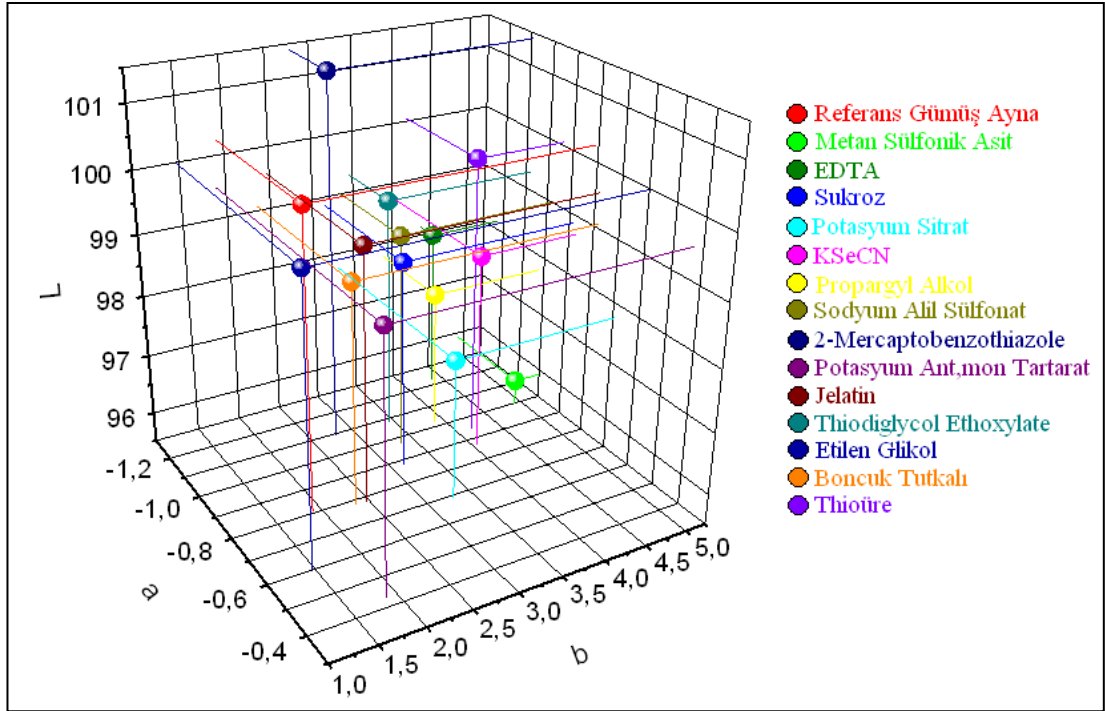
Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyonun stabilit  testlerinde elde edilen kaplamaların model uçakla çekilmiş fotoğrafları şekil 8.30’da görülmektedir. Buna göre 0,56 Amper saat akım geçisi sonrasında banyonun bozulmaya başladığı, 0,63 Amper saat sonrasında ise tamamen bozulduğu görülmüştür. Banyoya tekrar katkı eklendiğinde ise kaplama hala mat olduğundan bu aşamada banyonun değiştirilmesi gerekmektedir.

0,26 A×s	0,5 A×s	0,53 A×s	0,56 A×s	0,59 A×s	0,63 A×s	Tekrar Katki Eklendiğinde

Şekil 8.30: Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) içeren banyo için yapılan sabilite testlerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları, oda sıcaklığı, 4 A/dm².

8.11 Katkıların Kaplamanın Rengine Etkisi

Çalışmalar sırasında denenen 14 katkının kaplama rengine olan etkisinin incelenmesi için Minolta CM-503İ Spektrofotometre cihazıyla renk ölçümleri yapılmıştır. Her bir katkının 3 g/L kullanıldığı durumda, kaplamaların renk ölçümleri sonucu elde edilen L, a, b değerlerini içeren grafik Şekil 8.31’de görülmektedir.

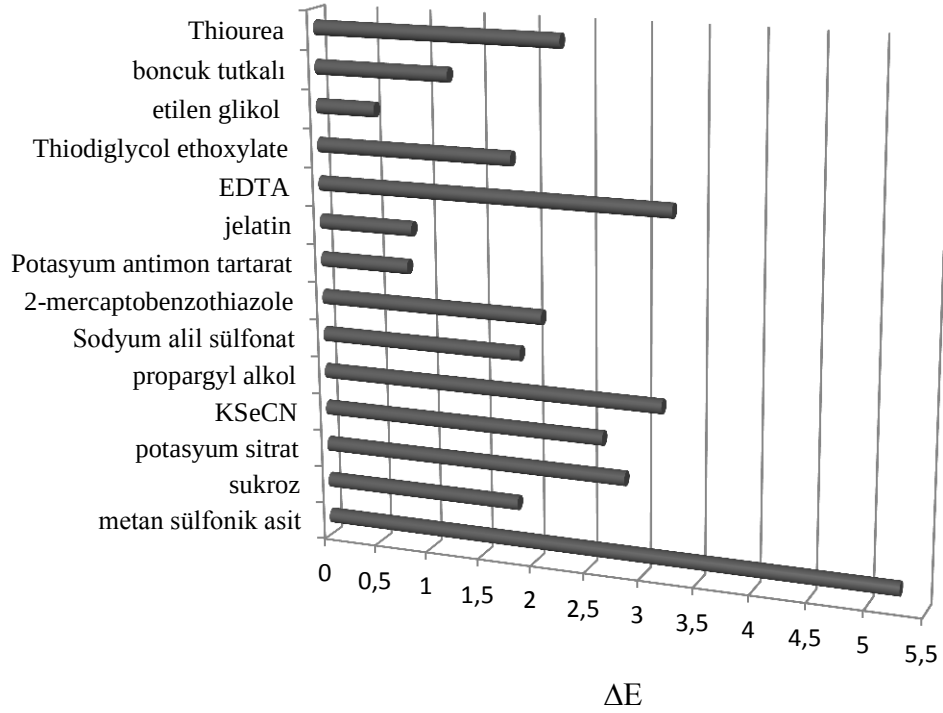


Şekil 8.31: Katkıların kaplama rengine etkisi; denenen katkılarla elde edilen kaplamalardan elde edilen L, a, b değerleri.

Ölçülen L, a, b değerlerinden yararlanılarak, renk farkı (ΔE) olarak tanımlanan; bir rengin referans alınan renge göre farkını ifade eden değerler aşağıdaki formüle göre elde edilebilmektedir **(8.2)** ;

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (8.2)$$

Bu formülden yararlanılarak; 3 g/L konsantrasyonunda denenen her bir katkıyla elde edilen kaplamanın, referans alınan parlatılmış bir gümüş aynaya ($L=100,25, a=-0,81, b=1,91$) göre olan renk farkı hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerle çizilen grafik Şekil 8.32’de görülmekte olup, grafiğe göre referans aynaya en yakın renk etilen glikolle elde edilirken en farklı rengi metan sülfonik asit katkısı sağlamıştır.



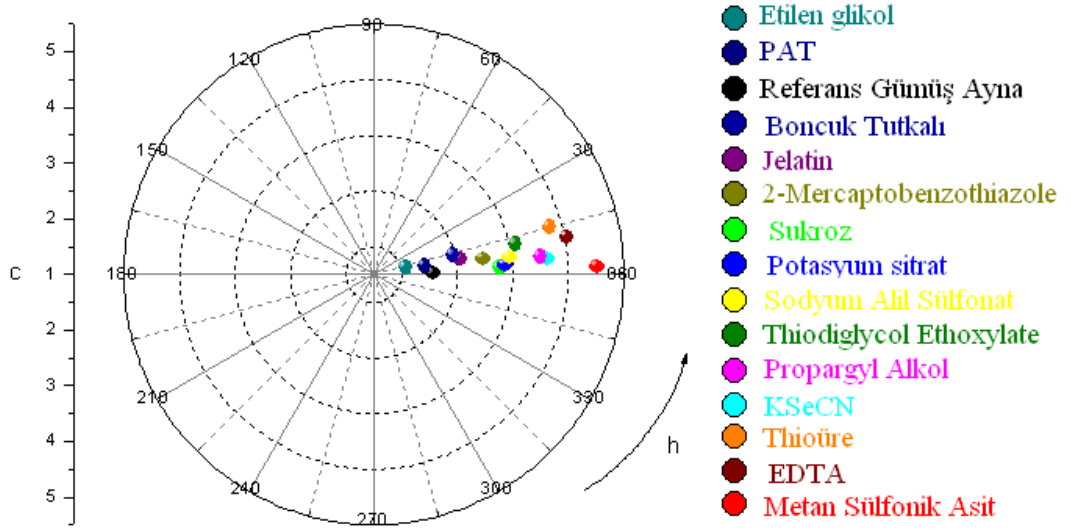
Şekil 8.32: Her bir katkıyla elde edilen kaplamanın, referans gümüş aynaya göre olan renk farkı (ΔE).

L, a, b değerleri ile ifade edilebilecek bir diğer karakteristik bilgi, elde edilen rengin tonu ile açıklık ve koyuluk durumudur. Örneğin sarı rengin kırmızımsı ya da yeşilimsi sarı olması ihtimali, eğer kırmızımsı sarı ise de bu rengin açık kırmızımsı sarı ya da koyu kırmızımsı sarı olması gibi. Renklere ilişkin bu bilgiler iki parametre ile ifade edilir (c ve h); h , rengin tonunu veren açısallık parametre, c ise açıklık koyuluğu ile ilgili nümerik parametredir ve aşağıdaki formüllerle hesaplanırlar **(8.3)**, **(8.4)** ;

$$c = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (8.3)$$

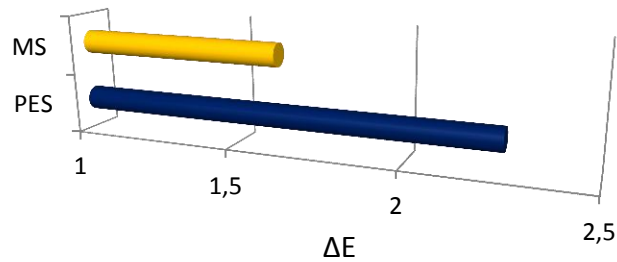
$$\tan h = b/a \quad (8.4)$$

Bu iki parametre, banyoya 3g/L ilave edilen katkılarla elde edilen kaplamaların renk koordinatlarına göre hesaplanır ve polar bir grafik çizilirse Şekil 8.33'de ki grafik elde edilmektedir. Grafiğe göre; her bir katkıyla, yaklaşık aynı tonda (beyaza yakın gri tonunda) elde edilen kaplamaların rengi, metan sülfonik asitten etilen glikole doğru gidildikçe açılmaktadır.



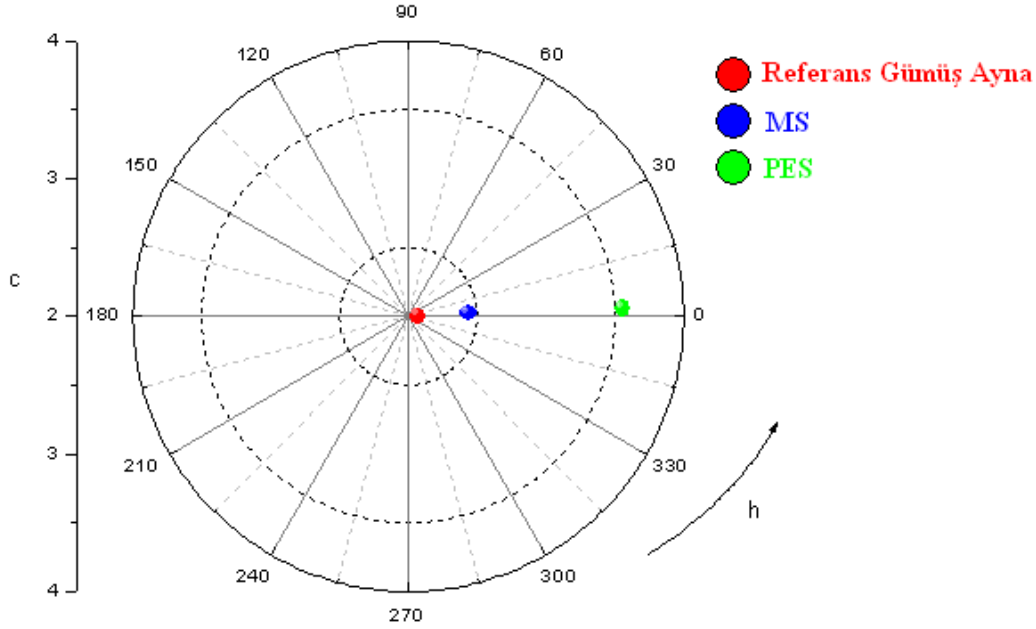
Şekil 8.33: Katkıların, kaplamanın renk tonu ile renklerin açıklık koyuluğuna etkisini gösteren polar grafik.

Yukarıda bahsedildiği şekilde, referans renge göre olan renk farkları ile kaplamanın tonu ile ilgili parametreler; potasyum antimon tartarat (3 g/L) + etilen glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosu ile 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyosundan, oda sıcaklığındaki ideal akım yoğunluk değerlerinde elde edilen kaplamalar için de hesaplanmıştır. Buna göre, her iki banyodan elde edilen kaplamaların referans gümüş aynaya olan renk farkları Şekil 8.34'deki grafikte görülmektedir ve grafiğe göre MS banyosu, PES banyosuna göre referansa daha yakın bir renk vermiştir.



Şekil 8.34: MS ve PES banyolarının referans gümüş aynaya olan renk farkları.

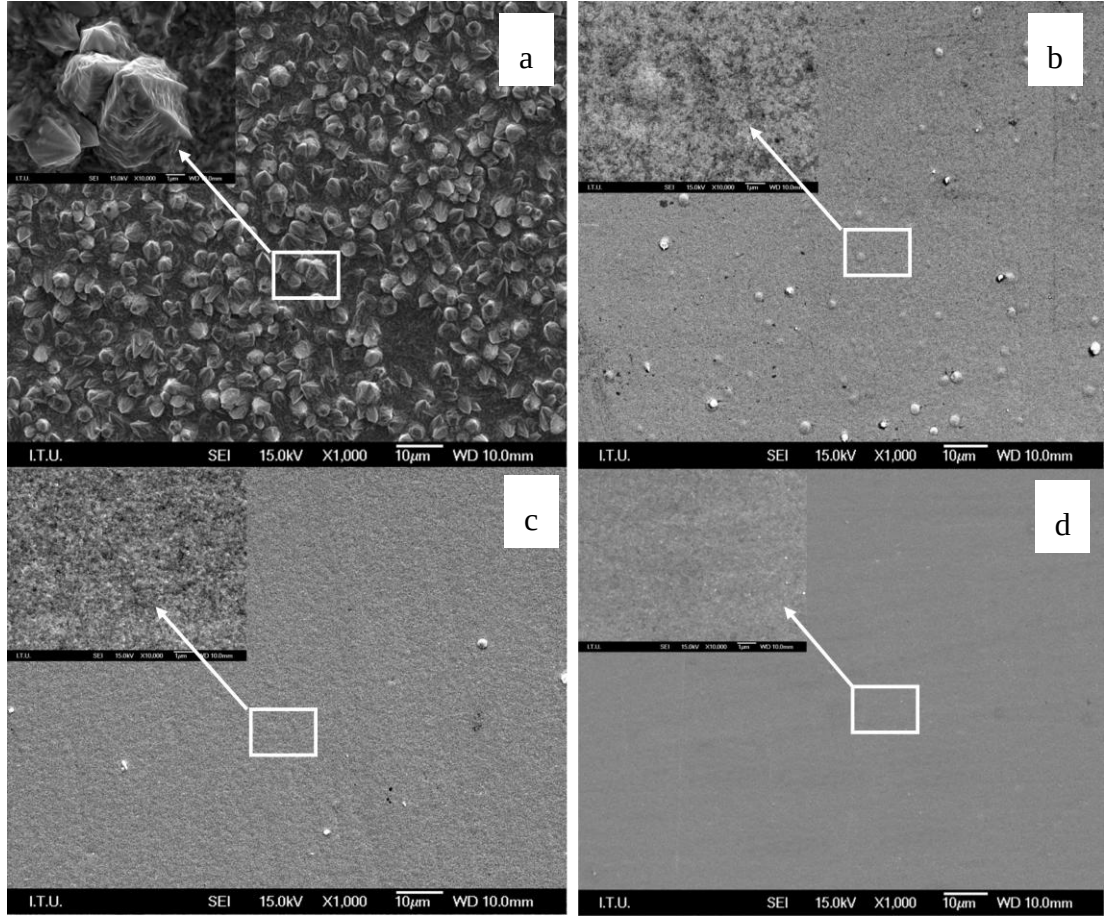
Renk tonu parametreleri ile çizilen polar grafik ise Şekil 8.35’de görülmektedir. Buna göre; üç renk de yaklaşık aynı tonda olup, MS banyosu PES banyosuna göre daha açık renkte ve referansa daha yakın bir açıklıkta kaplama rengi vermiştir.



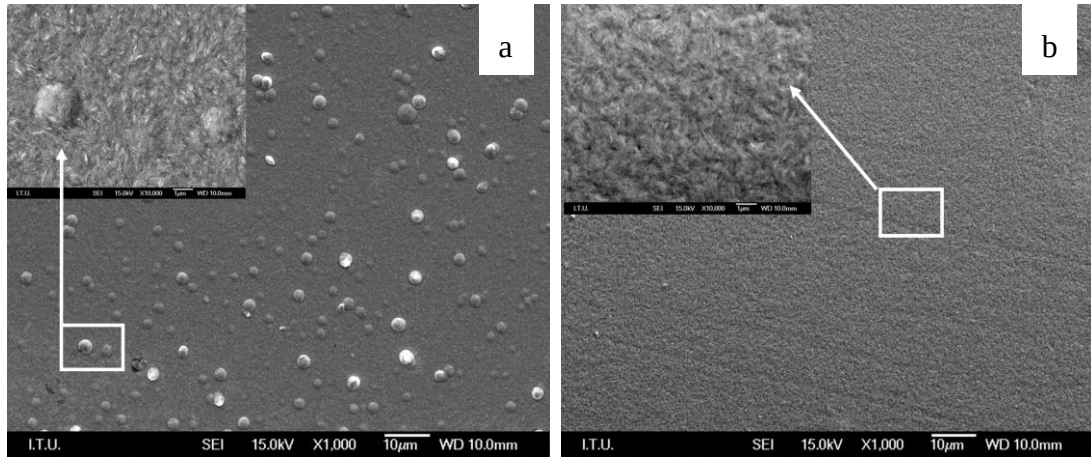
Şekil 8.35: MS ve PES banyolarından elde edilen kaplamaların renk tonları ilerenklerin açıklık koyuluğunu gösteren polar grafik.

8.12 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Kaplama Morfolojisine Etkisi

Şekil 8.36’da, katkısız gümüş kaplamanın morfolojisi (a) ve sırasıyla; Potasyum antimon tartarat (3 g/L) (b), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) (c), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) (d) katkılarının gümüş kaplamanın morfolojisine etkisini gösteren SEM fotoğrafları verilmiştir. Katkısız banyodan elde edilen gümüş kaplamanın morfolojisi oldukça iri taneli iken, katkılarla birlikte kaplamanın tane yapısının da incelendiği gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 8.36 (b)’den Şekil 8.36 (d)’ye doğru ise, kaplamada görülen büyüme hatalarının giderek azaldığı ve Şekil 8.36’da neredeyse yok olduğu görülmektedir. Bu durum teoriye uygun olarak, neden söz konusu katkıları birlikte kullanıldığında ayna parlaklığında kaplama elde edildiğini, ince taneli ve hatasız kaplama yapısı ile açıklamaktadır.



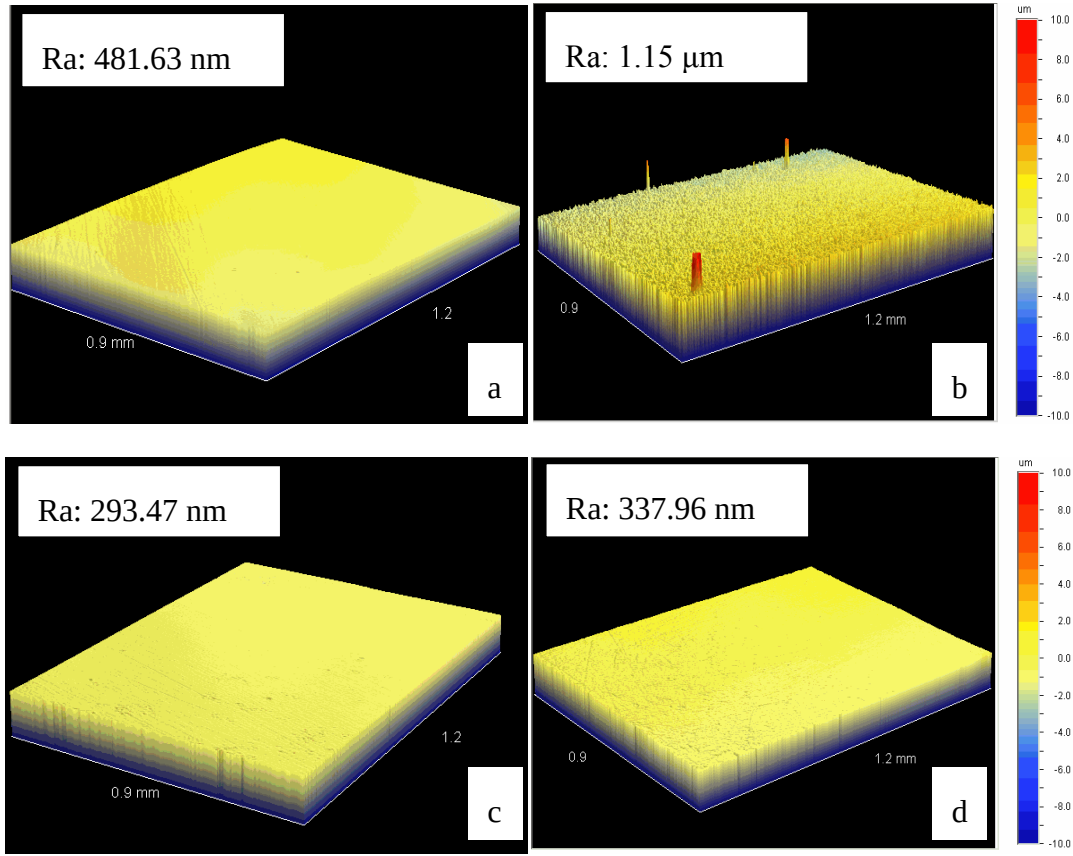
Şekil 8.36:Katkısız gümüş kaplamanın morfolojisi (a) ve sırasıyla; Potasyum antimon tartarat (3 g/L) (b), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) +Etilen Glikol (5 g/L) (c), Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) (d) katkılarının gümüş kaplamanın morfolojisine etkisi



Şekil 8.37: 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) (a) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (b) katkılarının gümüş kaplamanın morfolojisine etkisi

Şekil 8.37 (a-b)'de 2- Mercaptobenzothiazole (2 g/L) (a) ve Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (b) katkılarının kaplama morfolojisine etkisi gösterilmektedir. Benzer şekilde katkılarla birlikte kaplamanın tane yapısının incelendiği ve büyüme hatalarının son durumda (b) en aza indiği görülmektedir.

8.13 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

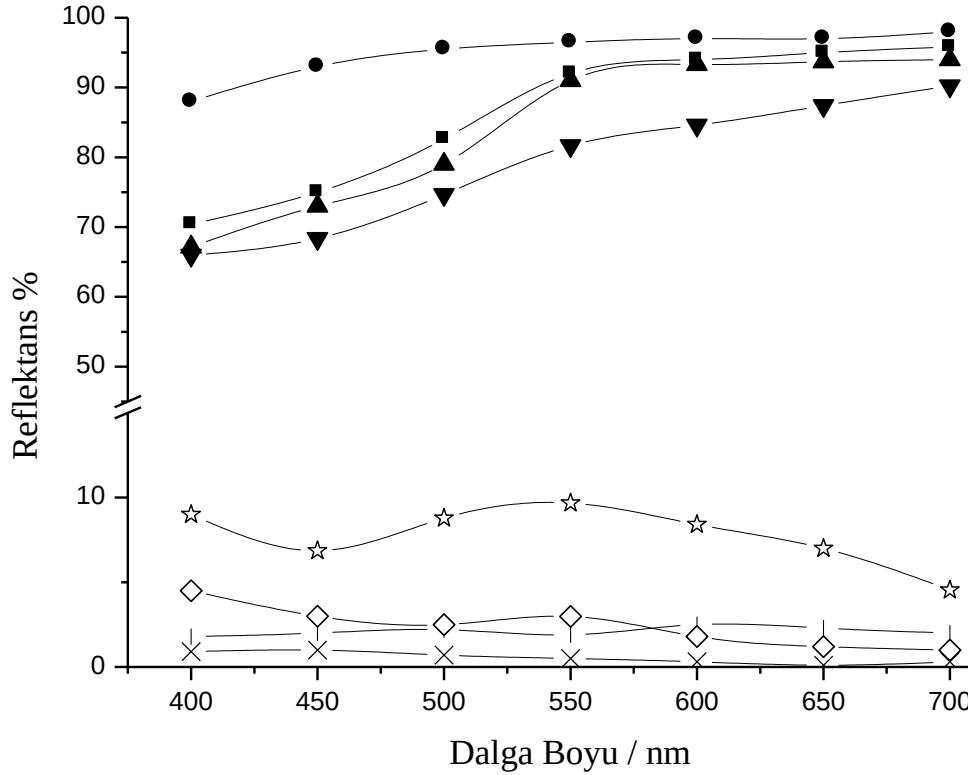


Şekil 8.38: Bakır taban malzeme (a), katkısız gümüş kaplama (b), 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (c) katkılı gümüş kaplama ve Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) (d) katkılı gümüş kaplamanın üç boyutlu yüzey pürüzlülüğü profili.

Şekil 8.38 sırasıyla; bakır taban malzeme (a), katkısız gümüş kaplama (b), 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) (c) katkılı gümüş kaplama ve Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkılı (d) gümüş kaplamaların üç boyutlu yüzey pürüzlülüğü profillerini göstermektedir. Aritmetik yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) birbiri ile kıyaslandığında; kullanılan

katkıların hem katkısız durumda 1.15 μm olan yüzey pürüzlülüğünü nm seviyesine indirdiği hem de mekanik olarak parlatılmış taban malzemesine göre (481.63 nm) daha pürüzsüz bir yüzey sağladığı (293.47 nm ve 337.96 nm) görülmüştür. Bu da kullanılan katkıların yüzey pürüzlülüğünü arttırmada ne kadar efektif olduklarının göstergesidir. İki farklı kaplama banyosu birbirleri ile karşılaştırıldıklarında ise 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkılı banyodan (R_a : 293.47 nm) Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkılı banyoya göre (R_a : 337.96 nm) daha pürüzsüz bir kaplama elde edilmiştir.

8.14 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Yüzey Reflektansına Etkisi

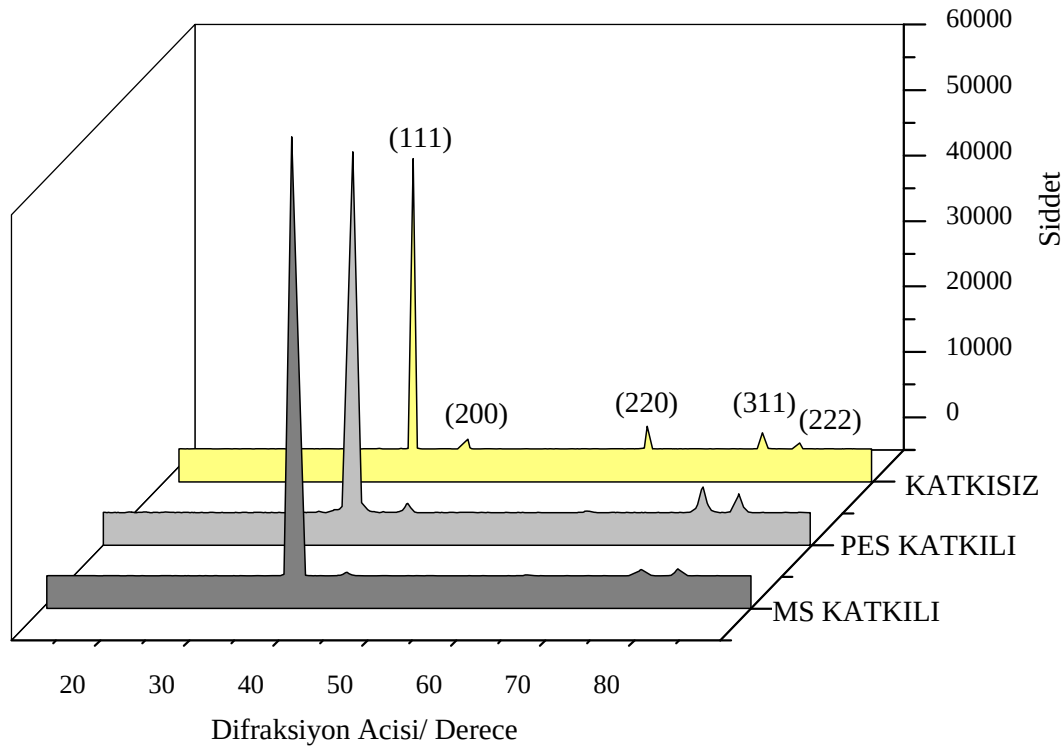


Şekil 8.39: Reflektansın görünür ışığın dalga boyuna göre derecesi; ideal gümüşün düzgün (●) ve dağınık yansıması (x), taban malzemenin düzgün (▼) ve dağınık yansıması (☆), PES katkılı gümüş kaplamanın düzgün (▲) ve dağınık (◇) yansıması, MS katkılı gümüş kaplamanın düzgün (■) ve dağınık yansıması (|)

PES ve MS banyoları ile elde edilen kaplamalar ile taban malzemesinin, görünür ışığın dalga boyuna göre düzgün ve dağınık yansıma yüzdeleri reflektans

spektrofotometrisi ile ölçülmüştür. Şekil 8.39 ideal gümüşün düzgün (●) ve dağınık yansıması (×), taban malzemenin düzgün (▼) dağınık ve dağınık yansıması (☆), PES katkılı gümüş kaplamanın düzgün (▲) ve dağınık (◇) yansıması, MS katkılı gümüş kaplamanın düzgün (■) dağınık yansıması (∩) için dalga boyuna karşılık reflektans yüzdeleri göstermektedir. Elde edilen kaplamalar ayna parlaklığına yakın olduğundan, düzgün yansıma yüzdeleri 100'e yakın ölçülürken dağınık yansıma yüzdeleri 10%'un altında kalmıştır. Düzgün yansıma yüzdeleri kıyaslandığında, MS katkılı banyodan elde edilen kaplamanın taban malzeme ve PES katkılı banyodan elde edilen kaplamaya göre daha iyi bir yansıtıcı dolayısıyla daha parlak bir kaplama olduğu gözlemlenmiştir. Bununla beraber grafiğe göre MS katkılı banyonun özellikle 550 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ideal gümüşün reflektans değerine oldukça yaklaştığı görülmüştür.

8.15 Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkıları ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) Katkılarının Kaplama Tane Yönelimine Etkisi

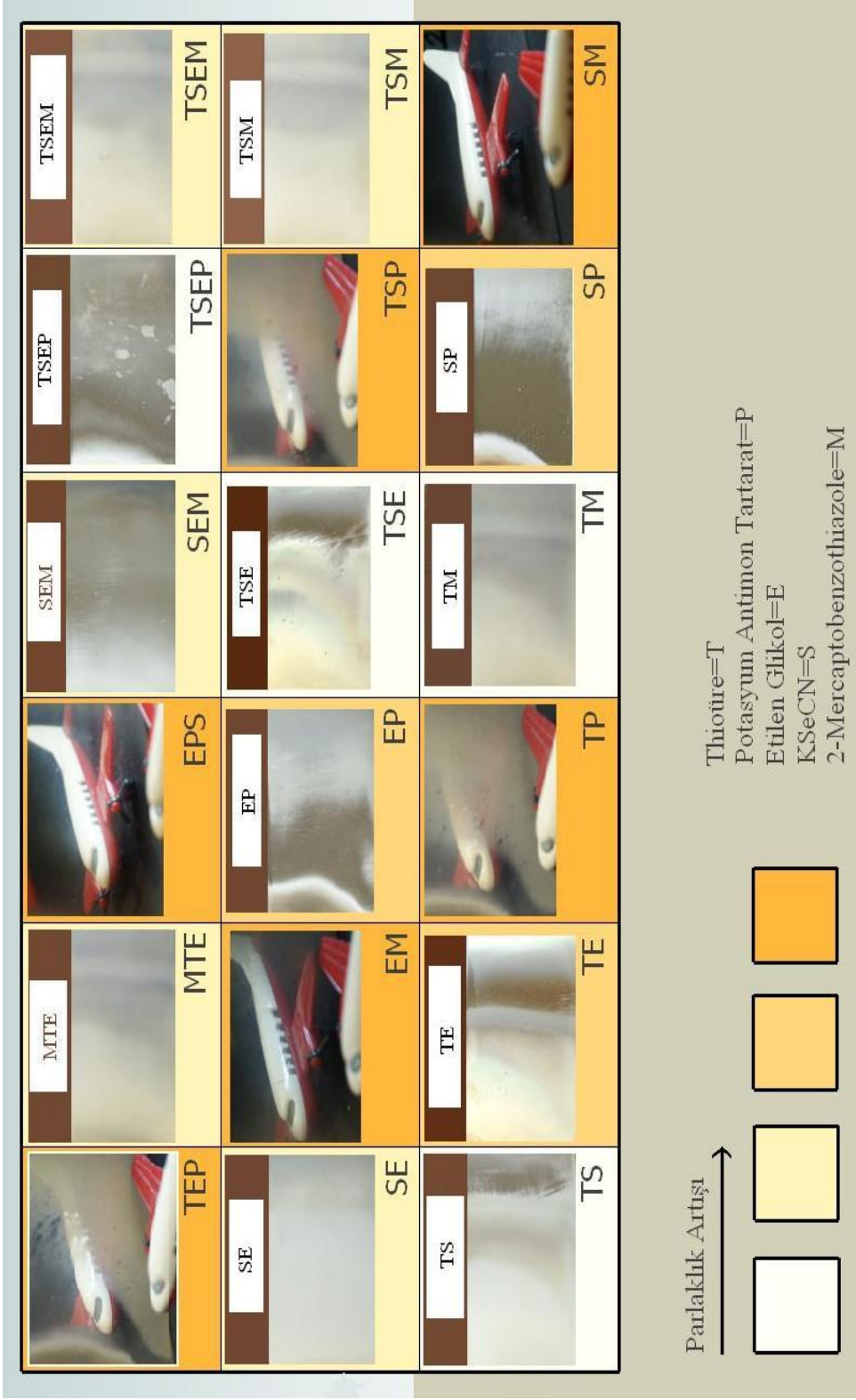


Şekil 8.40: Katkısız, Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkılı banyolardan elde edilen kaplamaların X ışını difraksiyonu grafikleri.

Şekil 8.40, katkısız, Potasyum antimon tartarat (3 g/L) + Etilen Glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) katkı banyolardan elde edilen kaplamaların X ışını difraksiyonu grafiklerini göstermektedir. Katkısız kaplamada (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerinde büyüyen kaplamanın, PES ilavesi ile (220) düzlemindeki büyümesinin baskılandığı, diğer düzlemlerdeki büyümelerinin ise desteklendiği görülmüştür. Bununla beraber MS katkı banyodan elde edilen kaplamayla katkısız kaplama karşılaştırıldığında, MS katkı kaplamanın (111) düzlemindeki büyümeyi desteklerken diğer tüm düzlemlerdeki büyümeleri baskıladığı görülmüştür. Aynı zamanda (111) pikinin genişliğinin MS'le kaplamada, PES'le kaplama ve katkısız kaplamaya göre daha geniş olması bu kaplamanın tane boyutlarının diğerlerine göre daha küçük olduğunun işaretidir. Bu sonuçlar baskın olarak (111) düzleminde büyümüş ve küçük taneli bir mikroyapıya sahip MS katkı kaplamanın diğerlerine göre daha parlak olmasını destekler niteliktedir.

9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada elektrolitik gümüş kaplama prosesine bazı organik ve inorganik katkıların etkisi incelenmiştir. Yapılan Hull deneyleri sonucunda bu katkıların içinden tiyoüre, potasyum antimon tartarat (3 g/L), etilen glikol (5 g/L), potasyum seleno siyanat (3 ppm), tiyoüre (5g/L) ve 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) katkılarının belirtilen optimum konsantrasyonlarda en iyi çalışan katkıları olduğu belirlenmiştir. Bu katkıların sinerjik etkileri araştırıldığında ise potasyum antimon tartarat (3 g/L) + etilen glikol (5 g/L) + KSeCN (3 ppm) ile 2-Mercaptobenzothiazole (2 g/L) + KSeCN (3 ppm) banyolarının en parlak gümüş kaplamaları verdiği gözlemlenmiştir. Söz konusu iyi çalışan katkıların kombinasyonları ile yapılan Hull hücresi deneylerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları Şekil 9.1’de gösterilmektedir.
- Gümüş kaplamaların parlaklığına katot hareketinin etkisi incelendiğinde, elektrolit sirkülasyonu ile beraber sirkülasyona dik yönde bir katot hareketinin olumlu sonuç verdiği görülmüştür.
- MS banyosu için oda sıcaklığındaki optimum akım yoğunluğu değeri 2 A/dm² olarak belirlenmiş olup, banyonun daha düşük sıcaklıklarda ve akım yoğunluklarında (15°C, 1A/ dm² gibi) daha parlak gümüş kaplamalar verdiği görülmüştür.
- PES banyosu için oda sıcaklığındaki optimum akım yoğunluğu değeri 4 A/dm² olarak belirlenirken banyonun aynı akım yoğunluğu değeri için daha düşük sıcaklıklarda daha parlak gümüş verdiği belirlenmiştir.
- Gümüş kaplamaların parlaklığına, farklı pH'ların etkisi incelendiğinde MS banyosu için kaplamanın parlaklığında büyük bir fark gözlenmezken PES banyosunda pH düşüşü ile birlikte antimon oksit çökmesi gözlenmiştir.
- Katkıların kaplama rengine etkisi incelendiğinde etilen glikol katkısının tek başına referans gümüş numuneye en yakın rengi verdiği görülmüştür. MS banyosu ile PES banyosu karşılaştırıldığında ise MS banyosunun referans gümüş numuneye en yakın rengi verdiği görülmüştür.



Şekil 9.1: Yüksek siyanürlü gümüş kaplama banyosunda en iyi çalışan katkıların kombinasyonları ile Hull deneylerinde elde edilen kaplamaların fotoğrafları.

Öneriler;

- Elde edilen kaplamanın parlaklık derecesi kullanılan taban malzemenin yüzey özelliklerine doğrudan bağlı olduğundan, elektrolitik parlatma yöntemleriyle daha iyi yüzey özellikleri elde edilerek daha parlak gümüş kaplamalar yapmak mümkün olabilir.
- Literatürde de belirtildiği üzere molekeüllerinde doğrudan karbon kükürt bağı bulunan iki organığın –tiyoüre ve mercaptobenzothiazole- siyanürlü gümüş kaplama banyosunda parlatıcı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bu nedenle yapısal olarak bu organiklere benzer kimyasallar da parlatıcı olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kanani N.**, 2006. Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier, Berlin, Germany, pp.2-3.
- [2] Gütegemeinschaft Galvanotechnik e.V., 1987. Gütesicherung in der Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ, 150-200.
- [3] Bakırın Redüksiyon ve Rafinasyon Elektrolizi, 2010. *İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Deney Föyü*, İstanbul.
- [4] **Walter D. W.**, 1978. J. W. Ritter: The Beginnings of Electrochemistry in Germany", Selected Topics in the History of Electrochemistry, G. Dubpernell and J. H. Westbrook. Princeton: *The Electrochemical Society*, pp. 68-73.
- [5] **Enghag, P.**, 2004. "11. Sodium and Potassium, Encyclopedia of the elements. Wiley-VCH Weinheim, p.272.
- [6] **Weeks, M.E.**, 1933. XII. Other Elements Isolated with the Aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon and Aluminum, The Discovery of the Elements. Easton, PA: *Journal of Chemical Education*.
- [7] **Moissan H.**, 1886. Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 102: 1543–1544.
- [8] **Hall C.M.**, 1889-04-02. Process of Reducing Aluminium from its Fluoride Salts by Electrolysis, US patent 400664.
- [9] **Trinder B.S., Michael S.**, 2000. Twentieth century industrial archaeology. London: E&FN Spon. pp.80–81.
- [10] **Url-1** < <http://www.rustyiron.com/index.html> >, alındığı tarih 10.12.2010
- [11] **Ehl, R. G., Aaron I.**, 1954. Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights. *Journal of Chemical Education*, pp.226 – 232.
- [12] **Kanani N.**,1993. Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren, Praxi, Hanser, München, Germany, 50-52
- [13] **Bockris J, Gamboa-Aldeco M, Reddy A.K.N.**, 2006. Modern Electrochemistry: *Fundamentals of Electrodics*, Vol. 2A. Kluwer Academic Publishers, New York, 215-217
- [14] **Gerhartz W., Ullmann F.**, 2003. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 361-363
- [15] **Bockris J, Reddy A.K.N.**, 1973. Modern Electrochemistry: An Introduction To An Interdisciplinary Area, 150-153

- [16] **Bockris J, Gamboa-Aldeco M, Reddy A.K.N.,** 2001. Modern Electrochemistry, Vol.2B, Kluwer Academic Publishers, New York, 170-172
- [17] **Url-1**<<http://www.corrosion-doctors.org/References/Luggin.htm>>, alındığı tarih 20.12.2010.
- [18] **Url**<http://www.gamry.com/App_Notes/ReferenceElectrodes/luggin.htm>, alındığı tarih 20.12.2010.
- [19] **Orhan G.,** Şubat 2001. Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Wang J.,**2001, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, p.6.
- [21] **Fischwasser, K., Blittersdorf, R. and Schwarz, R.,** 1192. Stoffverlustminimierte Prozesstechnik- *Eine Systemlösung in der Galvanotechnik und Metallchemie*, Metalloberfläche, 112-113
- [22] **Oehme, F.,** 1984. Bildung und Zerstörung von Komplexen, Oberfläche-Surface, *Chemie Für Galvaniseure*, 93-94
- [23] **Blair A.,**1996. Silver Electroplating, ASM International, *ASM Handbook*, Vol.5 Surface Engineering
- [24] **Leuze E.G.,**1984. Praktische Galvanotechnik Lehr- und Handbuch, *Chemische Verbindungen in der Galvanotechnik*, Saulgau, 85-86
- [25] **Dini J.W.,** 1993. Electrodeposition, *The Materials Science of Coating and Substrates*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, 93-103
- [26] **Dietz, K.H.,** 1987 Kontrolle organischer Zusätze im sauren Kupferbad für die Leiterplattenfertigung, *Galvanotechnik* 78 Nr. 8.
- [27] **Gaida B.,** 1983. *Galvanotechnik in Frage und Antwort*, Saugau, Württ, 56-59
- [28] **J. K. Dennis, T. E. Such,** 1980. *Nickel and Chromium Electroplating*, Woodhead Publishing Limited, 36-39
- [29] **Todt, H.G.,** 1967. Technische Aspekte der cyanidischen und sauren Verkupferung, *Sonderdruck aus Galvanotechnik*, 45-46
- [30] **Paunovic M, Schlesinger M.,** 2006. Fundamentals Of Electrochemical Deposition, Wiley Interscience, New Jersey, 70-75
- [31] **Kanani N.,** 2000. In Kupferschichten- Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen, herausgegeben, 45-48
- [32] **Oniciu L., Mureşan L.,**1991. Some Fundamental Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 21, pp.565-574.
- [33] **Thomas J.D.,** 1956. *Proceedings of the American Electroplaters Society*, 43, p.60
- [34] **Kardos O., Foulke D.G.,** 1966. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol.2, Interscience Publishers, p.145
- [35] **Kohlschütter V.,**1924 *Transactions Electrochemical Society*, 45, p.229

- [36] **Liebreich E.**, 1935. *Transactions Faraday Society*, 31, p.1188
- [37] **Watson S.A., Edwards J.**, 1957. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 34, p.167.
- [38] **Oniciu L., Mureşan L., Topan V.A.**, 1986. *Pantea and D. Ghertoui, Proc. Of 37th Meeting of ISE, Vilnius USSR*, Vol 4, p. 545
- [39] **Despic A.R.**, 1983. Deposition and Dissolution of Metals and Alloys, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol 7
- [40] **Varvara S.**, 2003. Morphological and Kinetic Aspects of Copper Electrodeposition From Acid Sulphate Solutions In The Presence Of Organic Additives, *Doktora Tezi, Babes Bolyai Üniversitesi, Romanya*
- [41] **Roth C.C., Leidheiser H.**, 1953. The Interaction of Organic Compounds with the Surface During the Electrodeposition of Nickel, *Journal Of Electrochemistry Society*, 100, p.533
- [42] **Bindra P.S., David A. Ph., Galasco R.T., Light D.N.**, 1984. *Method For Determination Of Concentration Of Organic Additive In Plating Bath*, Patent No: 4479852.
- [43] **Rogers R.T., Ware M.J., Fellows R.V.**, 1960. The Incorporation of Sulfur in Electrodeposited Nickel, Using Thiourea as a Brightener and Leveler, *Journal Of Electrochemistry Society*, Vol.107, p.677
- [44] **Magdalena Nuñez**, 2005. *Metal Electrodeposition*, Nova Science Publishers, Inc., New York, p.16
- [45] **Varvara S., Muresan L., Popescu I.C., Maurin G.**, 2004. Copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of hydroxyethylated 2-butyne-1, 4-diol, *Hydrometallurgy*, vol 75 ,pp.147–156
- [46] **Franklin T.C.**, 1992. Proc. Symp. Metal deposition and dissolution, *The Electrochemical Soc. Inc.*, New Jersey, pp.92-106
- [47] **Suarez D.F., Olson F.A.**, 1992. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of tiyoüre, *Journal Of Applied Electrochemistry*, Vol 22, pp.1002-1010
- [48] **Farndon E.E., Walsh F.C., Campbell S.A.**, 1995. Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions, *Journal Of Applied Electrochemistry*, Vol 25, pp.574-583
- [49] **Cofré P., A**, 1994. Voltammetric behaviour of the copper(II)—thiourea system in sulphuric acid medium at platinum and glassy carbon electrodes, *Journal Of Applied Electrochemistry*, Vol.24, pp.564-568
- [50] **Bolzán A.E., Haseeb A.S.M.A., Schilardi P.L., Piatti R.C.V., Salvarezza R.C., Arvia A.J.**, 2001. Anodisation of copper in thiourea- and formamidine disulphide-containing acid solution.: Part I. Identification of products and reaction pathway, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol 500, pp.533-542

- [51] **Tarallo A., Heerman L.**, 1999. Influence of thiourea on the nucleation of copper on polycrystalline platinum, *Journal Of Applied Electrochemistry*, Vol.29, PP.585-591
- [52] **Brown G.M., Hope G.A., Schweinsberg D.P., Fredericks P.M.**, 1995. SERS study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.380, pp.161-166
- [53] **Turner D. R., Johnson G. R.**, 1962. The Effect of Some Addition Agents on the Kinetics of Copper Electrodeposition from a Sulfate Solution, *Journal Of Electrochemical Society*, Vol.109, pp.798-804
- [54] **Knauschner A.**, 1983. Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [55] **Kazmanlı K.**, 2010, *Modern Surface Modification Ders Notları*, İTÜ, İstanbul
- [56] **Wernlund C. J., Macon J.R.**, 1947. *Silver Plating*, US Patent, Patent No:2429970
- [57] **Wolfson H., Thomson B.**, 1952. *Silver Electroplating*, US Patent, Patent No:2613179
- [58] **Tesla N.P., Hloubetin P.**, 1968. *Brightening and Hardening Additive For Electrolytic Silvering Baths*, Patent No: 1234793.
- [59] **Greenspan L.**, 1956. *Mirror Bright Silver Plating*, US Patent, Patent No:2735808
- [60] **Yanada I., Tsujimoto M.**, 2000. *Tin-Silver Alloy Electroplating Bath and Tin –Silver Alloy Electroplating Process*, US Patent, Patent No:6099713
- [61] **Zhang Z., Barkey D.P.**, 2007. Nucleation Of Tin and Tin Silver Alloy On Copper and Nickel in Acid Plating Bath, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 _10_ D550-D556
- [62] **Pourbaix M., Pitman A., Zoubov N.**, 1957. Potential-pH Diagram of the Antimony-Water System, *Journal Of The Electrochemical Society*, Vol 104, No 10, pp 594-600
- [63] **Troy David B. (editor)**, 2006. *Remington: The Science and Practice Of Pharmacy*, 21.Edition, p.1596

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad :Emine BAKAN

Doğum Yeri ve Tarihi :İpsala/Edirne, 01.01.1987

Adres : İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469, Maslak, İstanbul

Lisans Üniversite :İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Bölümü,.2009