

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL KAPLAMA BANYOLARI İÇİN YARDIMCI KİMYASALLARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Ramazan KATIRCI
(509052207)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esmâ SEZER

KASIM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509052207 numaralı Doktora Öğrencisi **Ramazan KATIRCI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NİKEL KAPLAMA BANYOLARI İÇİN YARDIMCI KİMYASALLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esmâ SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. A.Sezai SARAÇ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gözen BEREKET
Eskişehir O.G. Üniversitesi

Prof. Dr. Figen KADIRGAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel ZOR
Kocaeli Üniversitesi

Teslim Tarihi : **10 Ağustos 2011**
Savunma Tarihi : **22 Kasım 2012**

Aileme ve eşime,

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocalarım ve tez danışmanlarım Prof.Dr. Esmâ SEZER ve Prof.Dr.Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na ve tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden ve verdikleri maddi-manevi destekten dolayı sevgili aileme ve eşime teşekkür ederim.

Kasım 2012

Ramazan Katırcı
(Y. Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	7
2. GENEL BİLGİLER.....	11
2.1 Nikel Elektrokaplama.....	11
2.2 Nikel Elektrokaplamanın Özellikleri	11
2.2.1 Ana bileşenler.....	13
2.2.2 Ortalama kaplama kalınlığı.....	15
2.2.3 Akım ve metal dağılımı	16
2.2.4 Dağıtma gücü	17
2.2.5 Seviyeleme ve mikro-dağıtma gücü	17
2.2.6 İç gerilim	18
2.2.7 Yapışma	18
2.3 Nikel Elektrokaplama Tarihçesi	19
2.4 Nikel Elektrokaplama Prosesi	19
2.4.1 Kaplama öncesi hazırlık	19
2.4.2 Kaplanmış nikel miktarının hesabı	20
2.4.3 Nikel elektrokaplama amacı	21
2.4.4 Elektrokristallendirme	21
2.4.5 Kükürdün nikel elektrokaplama içindeki etkileri	22
2.5 Nikel Elektrokaplama Karakterizasyonu	23
2.5.1 Kalite kontrolü	23
2.5.2 Proses kontrolü.....	23
2.5.3 Safsızlıkların kontrolü	23
2.6 Saflaştırma Teknikleri ve Yeni bir Banyo Oluşturma.....	26
2.7 Ürün Kontrolü	27
2.7.1 Kaplama hataları	28
2.7.2 Nikel kaplamaların özelliklerini kontrol ve test etme	30
2.7.2.1 Kalınlık.....	30
2.7.2.2 Korozyon testi	31
2.7.2.3 Çevre kirliliğini önleme	31
2.8 Uygulama Alanları	33
2.8.1 Dekoratif elektrokaplama.....	33

2.8.2 Parlak nikel çözeltileri.....	34
2.8.3 Dekoratif uygulamalar ve piyasa boyutu	35
2.9 Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi.....	36
2.9.1 Organik katkıların etkileri	36
2.9.2 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon.....	37
3. DENEYSEL KISIM	41
3.1 Kullanılan Malzemeler	41
3.2 Nikel Banyosunun Hazırlanışı	42
3.3 Kullanılan Cihazlar	43
3.4 Kullanılan Yöntemler	43
3.5 Temizleme İşlemi	44
3.6 ASTM B117 Standart Testi	45
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	47
4.1 Watts Nikel Elektrokaplama Banyosunda Magnezyum Sülfat ve Sodyum Hipofosfitin Metal Dağılımına Etkisi	49
4.1.1 Magnezyum sülfat ilavesi.....	49
4.1.2 Sodyum hipofosfit ilavesi.....	49
4.1.3 Sodyum hipofosfit ile magnezyum sülfatın beraber ilavesi.....	50
4.2 Nikel Banyosunda Kullanılan Organik Katkıların Kaplama Başlangıç Potansiyellerinin Lineer Voltametri Yöntemi ile Belirlenmesi.....	52
4.2.1 Voltametrik analizde kullanılan banyolar	53
4.2.2 Organik katkıların seviyelenmeye etkileri.	54
4.3 Temel Ni (A) Banyosuna Sakarin İlavesi	54
4.3.1 PA molekülünün parlaklık ve kalınlığa etkileri	55
4.3.2 Pirinç ve bakır katotların döngülü voltametri yöntemi ile incelenmesi. ...	55
4.3.3 ATPN ve PA molekülünün döngülü voltametri ölçümleri.....	56
4.4 PA, PME, PS, DEP Bileşiklerinin Nikel Elektrokaplama Üzerindeki Etkileri	58
4.4.1 PA, PME, PS ve DEP moleküllerinin parlaklığa, kalınlığa ve verime etkileri.....	59
4.4.2 Organik katkılı (A1,A2,A3,A4) ve katkısız (A) nikel kaplama banyolarında voltametrik çalışmalar.	62
4.4.3 PA ve PME moleküllerinin konsantrasyonlarının kaplama üzerindeki etkisi.	64
4.4.4 PA, PME, PS ve DEP moleküllerinin nikel kaplama üzerindeki etkilerinin EIS ile incelenmesi.....	65
4.4.5 PA ve PS moleküllerinin adsorplama özelliğinin adsorpsiyon izotermi ile incelenmesi.....	67
4.4.6 PA, PME, DEP ve PS molekülleri üzerine hesapsal çalışma.....	70
4.4.7 PME ilaveli nikel banyosunda elde edilen kaplamaların yüzey özellikleri. .	71
4.4.8 PA, PME, DEP ve PS malzemelerinin nikel elektrokaplama prosesi üzerindeki etkileri kare dalga voltametri metodu ile incelenmesi.....	73
4.5 PA, PME, DEP molekülleri varlığında elde edilen nikel kaplamaların korozyon davranışları.	75
4.5.1 PA, PME, DEP moleküllerinin nikel kaplamanın korozyon davranışı üzerindeki etkileri.....	75
4.5.2 Parlak Ni kaplamaların korozyon davranışının zamanla değişimin incelenmesi.....	78
4.5.3 Parlak Ni üzeri Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri.....	79
4.5.4 Mat Ni üzeri Parlak Ni kaplı malzemenin korozyon özellikleri	81
4.5.5 Mat Ni üzeri Parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri.....	81

4.5.6 Yarı parlak Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin korozyon özellikleri....	82
4.5.7 Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri	83
4.6 Nikel Banyosunda Kullanılan Parlaticı moleküllerinin Optimizasyonu ve Elektrokimyasal Yöntemle Analizi.	84
4.6.1 BEO, BOZ, BMP molekülleri ilaveli nikel kaplama banyolarında voltametri çalışmaları.....	85
4.6.2 BEO, BOZ, BMP molekülleri üzerine hesapsal çalışma	87
4.6.3 PPS, PPSOH, BPC molekülleri ilaveli nikel elektrokaplama banyolarında voltametri çalışmaları.....	88
4.6.4 PPS, PA ve BEO moleküllerini içeren parlaticının tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilmesi.	90
4.6.5 Parlaticı miktarının döngülü voltametri ile analiz edilebilirliği.....	93
4.7 N,N-Dimetil-N-2propenil-2-propen-1-aminyum klorür – 2propenamide Kopolimerinin Parlak Nikel Kaplama Üzerindeki Etkileri	96
4.7.1 Potansiyel kontrollü akım-potansiyel eğrileri..	97
4.7.2 PQ7 molekülünün nikel elektrokaplama üzerindeki etkisinin EIS ile incelenmesi.....	98
4.7.3 Yüzey özellikleri.	100
4.7.4 XRD ölçümleri.....	105
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	125

KISALTMALAR

BOZ	: 2-Butin-1,4-diol
ALS	: Allil sülfat
BMP	: 2-butin-1,4-diolpropoksilat
BEO	: Butindioletoksilat
PA	: Propargil alkol
PS	:
PME	: Propinol etoksilat
DEP	: Dietilaminopropin
PPS	: Piridinyumpropilsülfobetain
PPSOH	: Piridinyumhikroksilpropilsülfobetain
BPC	: 1-benzil-3-karboksilpiridinyum
PEG	: Polietilenglikol
PPG	: Polipropilenglikol
EHS	: Etilheksilsülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PQ7	: N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminyum klorür -2-propenamid
E_{başlangıç}	: Kaplama başlangıç potansiyeli
E_p	: Pik potansiyeli
I_p	: Pik akımı
YAB	: Yüksek akım bölgesi
DAB	: Düşük akım bölgesi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbital
RHF	: Restricted Hartree-Fock
E_{kor.}	: Korozyon potansiyeli
I_{kor.}	: Korozyon akımı
R_p	: Polarizasyon direnci

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 :	Elektrokaplamada kullanılan birimler ve dönüşüm faktörleri.....	14
Çizelge 2.2 :	Nikel elektrokaplama verileri (Elektrokaplama banyosunun % 95.5 katot veriminde olduğu varsayılmıştır).	16
Çizelge 2.3 :	Nikel elektrokaplama faktörleri.....	23
Çizelge 2.4 :	Nikel kaplama çözeltilerinde safsızlıklar için maksimum derişimler..	24
Çizelge 2.5 :	Metal elektrokaplamada kullanılan katkıların sınıflandırılması.....	38
Çizelge 3.1 :	Banyo Formülasyonu.	41
Çizelge 3.2 :	Nikel banyosu içindeki metalik safsızlıklar işlem öncesi ve sonrası değerleri.....	42
Çizelge 4.1 :	Organik katkıların nikel elektrokaplama banyosunda kaplama başlangıç potansiyelleri.	53
Çizelge 4.2 :	Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları.....	59
Çizelge 4.3 :	Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametre değerleri.	63
Çizelge 4.4 :	Farklı nikel banyolarında elde edilen empedans parametreleri.	67
Çizelge 4.5 :	PA molekülünün empedans parametreleri.	69
Çizelge 4.6 :	PS molekülünün empedans parametreleri.	69
Çizelge 4.7 :	PA, PME, DEP ve PS moleküllerinin teorik hesap sonuçları.	71
Çizelge 4.8 :	PA ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.	76
Çizelge 4.9 :	PME ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.	77
Çizelge 4.10 :	DEP ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri i.	77
Çizelge 4.11 :	Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.	78
Çizelge 4.12 :	Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen empedans parametreleri..	79
Çizelge 4.13 :	Parlak Ni kaplı malzeme üzerine Cr kaplanmış malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.	80
Çizelge 4.14 :	Mat Ni üzerine parlak Ni kaplı malzemenin korozyon parametreleri.	81
Çizelge 4.15 :	Mat Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplanmış malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında korozyon parametreleri.	82
Çizelge 4.16 :	Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplamanın korozyon parametreleri	83
Çizelge 4.17 :	Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplanmış malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında korozyon parametreleri.	84

Çizelge 4.18 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametreleri	86
Çizelge 4.19 : BEO, BOZ, BMP moleküllerinin teorik hesap sonuçları	87
Çizelge 4.20 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametreleri.....	88
Çizelge 4.21 : Üç faktörlü ve üç seviyeli deney dizaynı	90
Çizelge 4.22 : Şekil 4.46 da alınan voltamogramın maksimum akım değerleri.....	94
Çizelge 4.23 : Şekil 4.47'deki voltamogramın maksimum akım değerleri.	95
Çizelge 4.24 : Şekil 4.48 de elde edilen voltamogramın maksimum akım değerleri.	96
Çizelge 4.25 : A banyosuna PQ7, BEO, PA, PPS molekülleri ilave edildiğinde elde edilen potansiyel-akım parametreleri.....	98
Çizelge 4.26 : A banyosuna farklı konsantrasyonlarda PQ7 ilave edilmesiyle elde edilen empedans parametreleri	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Nikel elektrokaplama banyosuna seviyelendirici olarak ilave edilen moleküller.....	3
Şekil 1.2 : Nikel elektrokaplama banyosuna parlatici olarak ilave edilen diol bileşikleri.....	5
Şekil 1.3 : Nikel elektrokaplama banyosuna yüksek akım yoğunluğunda seviyelendirici ve parlatici olarak ilave edilen moleküller.....	6
Şekil 1.4 : Nikel elektrokaplama banyosundan ilk defa kullanılan N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polikuaterniyum7, PQ7) molekülünün yapısı.....	7
Şekil 4.1 : A banyosunda kaplanmış plaka.....	49
Şekil 4.2 : A + 10 gr/l sodyum hipofosfit banyosunda kaplanmış plaka.....	50
Şekil 4.3 : A + 80 gr/l magnezyum sülfat banyosunda kaplanmış plaka.....	50
Şekil 4.4 : Sodyum hipofosfit ve magnezyum sülfat ilaveli banyolarda nikel kaplanan pirinç plakalar	51
Şekil 4.5 : 72 saat tuz testine tabii tutulan plakalar ...	52
Şekil 4.6 : Organik katkılı A banyosu ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.....	53
Şekil 4.7 : A + 2gr/l sakarin (B) banyo içeriğine PA ilave edildiğinde 0.1 A/dm ² akım yoğunluğu bölgesindeki parlaklık ve kalınlık değerleri.	55
Şekil 4.8 : Bakır ve pirinç elektrot kullanılarak elde edilen voltamogram.....	56
Şekil 4.9 : (B banyosu + ATPN) varlığında elde edilen akım değerlerinin zamanla değişimi.	57
Şekil 4.10 : B banyosu na ilave edilen PA konsantrasyonunun artan potansiyele göre elde edilen akım değerlerine etkisi.	57
Şekil 4.11 : 0.1 N Na ₂ SO ₄ çözeltisi içinde ve 1ml/l PA ilavesi ile elde edilen döngülü voltamogramlar.....	58
Şekil 4.12 : Nikel elektrokaplanmış yüzeyleri tanımlamak için kullanılan sembolik ifadeler ...	59
Şekil 4.13 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları ile nikel kaplanmış plakaların (a) kalınlık ölçümleri (mikron) (b) kaplama verimi (%) (c) parlaklık ölçümleri (gloss).	60
Şekil 4.14 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları ile nikel kaplanmış plakaların yüzey görüntüleri..	61
Şekil 4.15 : B banyosuna PA ilave edildiğinde 0.1A/dm ² akım yoğunluğu bölgesindeki parlaklık ve kalınlık değerleri.	61
Şekil 4.16 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel kaplama banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri..	63
Şekil 4.17 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel kaplama banyoları ile A. Kronoamperometrik B. Kronopotansiyometrik çalışma..	63
Şekil 4.18 : A. PA B. PME C. PA ve PME molekülü içeren nikel kaplama banyolarından elde edilen potansiyel-akım eğrileri.....	65

Şekil 4.19 : Temel Watts nikel banyosu, A+1ml/l DEP ve A+1ml/l PS ilaveli nikel ilaveli nikel banyosu Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	66
Şekil 4.20 : A+1ml/l PA ve A+1ml/l PME banyosu Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	66
Şekil 4.21 : Nikel kaplama banyosunun eşdeğer devre modeli.	67
Şekil 4.22 : a) PA b) PS moleküllerinin nikel kaplama banyosunda farklı konsantrasyonlarının empedans ölçümleri.....	69
Şekil 4.23 : a) B banyosu b) B banyosu + 0.1 ml/l PME c) B banyosu + 0.3 ml/l PME ilaveli nikel kaplanmış plakaların SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.24 : a) PA b) PME c) PS d) DEP molekülü içeren nikel elektrokaplama banyolarından elde edilen SWV eğrileri.....	74
Şekil 4.25 : PA ve PME molekülü içeren nikel elektrokaplama banyolarından elde edilen SWV eğrileri	74
Şekil 4.26 : PA ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.	76
Şekil 4.27 : PME ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.	76
Şekil 4.28 : DEP ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri	77
Şekil 4.29 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.....	78
Şekil 4.30 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen empedans eğrileri.....	79
Şekil 4.31 : Parlak Ni üzeri Cr kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.	80
Şekil 4.32 : Mat Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.....	81
Şekil 4.33 : Mat Ni üzeri parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin 0.1N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.	82
Şekil 4.34 : Yarı parlak Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.....	83
Şekil 4.35 : Yarı parlak Ni üzeri parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin 0.1 N H ₂ SO ₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri	84
Şekil 4.36 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.....	85
Şekil 4.37 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel nikel kaplama banyoları ile A. Kronoamperometrik B. Kronopotansiyometrik çalışma.....	86
Şekil 4.38 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen SWV eğrileri.....	86
Şekil 4.39 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.....	88
Şekil 4.40 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel kaplama banyoları ile A. Kronoamperometrik B. Kronopotansiyometrik çalışma.....	89
Şekil 4.41 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen SWV eğrileri.....	89
Şekil 4.42 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) kaplama kalınlığına etkileri	91
Şekil 4.43 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) birbirleriyle etkileşiminin kaplama kalınlığına etkisi.....	91
Şekil 4.44 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) kaplama parlaklığına etkisi (parlaklık birimi gloss, 20 °).	92

Şekil 4.45 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) birbiriyle etkileşiminin kaplama parlaklığına etkisi (parlaklık birimi gloss, 20 °).....	92
Şekil 4.46 : Nikel elektrokaplama banyosu (A) ve organik ilaveli banyoların döngülü voltametri voltamogramları; (1) A banyosu, (2) B + 4ml/l ALS, (3) B + 4ml/l ALS + 0.25 ml/l parlaticı, (4) B + 4ml/l ALS + 0.50 ml/l parlaticı, (5) B + 4ml/l ALS + 0.75 ml/l parlaticı, (6) B + 4ml/l ALS + 1 ml/l parlaticı.....	93
Şekil 4.47 : (1) % 50 seyreltilmiş Nikel elektrokaplama banyosu ve (2) Nikel elektrokaplama banyosu döngülü voltamogramı.....	95
Şekil 4.48 : (1) A+ 2gr/l Sakarin + 4ml/l ALS + 0.50 ml/l parlaticı, (2) A+ 2gr/l Sakarin + 4ml/l ALS + 1 ml/l parlaticı (3) (2) deki nikel elektrokaplama banyosunun % 50 seyreltilmiş hali.....	96
Şekil 4.49 : a) BEO b) PA c) PPS d) PQ7 moleküllerinin 0.01, 0.03, 0.05 ml/l konsantrasyonlarda A banyosuna ayrı ayrı ilave edilerek elde edilen kaplamaların katodik polarizasyon eğrileri.....	97
Şekil 4.50 : A + 0,01 ml/l, A + 0,03 ml/l, A + 0,05 ml/l PQ7 ilaveli nikel banyosunda elde edilen a) Nyquist b) Bode diyagramı.	99
Şekil 4.51 : Nikel elektrokaplama banyosunun eşdeğer devre modeli.	99
Şekil 4.52 : Pirinç (alt malzemenin) SEM görüntüsü	100
Şekil 4.53 : A banyosundan elde edilen nikel kaplamanın SEM görüntüleri a) DAB b) YAB.	100
Şekil 4.54 : B banyosunda elde edilen nikel kaplamanın SEM görüntüleri a) DAB b) YAB.	101
Şekil 4.55 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PQ7 ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri..	102
Şekil 4.56 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) BEO ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri..	103
Şekil 4.57 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PA ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri..	104
Şekil 4.58 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PPS ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) deki SEM görüntüleri.	105
Şekil 4.59 : Alt malzemenin (pirinç) XRD grafiği	106
Şekil 4.60 : A banyosundan elde edilen nikel kaplamanın (Ni) XRD deseni a) DAB b) YAB.	106
Şekil 4.61 : B banyosunda elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.	107
Şekil 4.62 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PQ7 varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.	108
Şekil 4.63 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) BEO varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.	108
Şekil 4.64 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PA varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.	109
Şekil 4.65 : B banyosuna + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PPS varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.	109
Şekil 4.66 : B banyosuna 0.01 ml/l BEO, PA, PPS ve PQ7 molekülleri banyoya ilave edilerek YAB’de elde edilen XRD deseni.	110

Şekil 5.1 : Organik katkılı nikel kaplamaların, zamana göre korozyon hızları 114
Şekil 5.2 : Çift ve üç katlı nikel kaplamaların, zamana göre korozyon hızları 114

NİKEL KAPLAMA BANYOLARI İÇİN YARDIMCI KİMYASALLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Parlak ve ticari olarak kabul edilebilir nikel kaplama yapabilmek için birkaç organik molekülün Watts kaplama banyosu içine katılması gerekmektedir. Nikel kaplama banyosuna katılan parlaticı organik moleküller iki sınıfa ayrılmaktadır. Birinci tür parlaticılar $=C-SO_2$ gurubuna sahiptir, ikinci tür parlaticılar ise $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C\equiv N$ doymamış gruplarına sahiptir. Kaplama banyosunda, iki tür parlaticı bir arada kullanılmaktadır. Nikel banyoları için sanayide geliştirilen parlaticı ürünlerin, düşük akım yoğunluğunda etkinliği zayıftır. Bu çalışmada bu alandaki eksikliğe katkı sağlamak amacıyla düşük akım yoğunluğunda seviyelenme etkinliği yüksek olan moleküllerin tespiti, karakterizasyonu ve diğer moleküllerle etkileşimleri araştırılmıştır. Bununla birlikte kullanılan organik katkıların, malzemenin korozyonunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmaları dokuz aşamada sunmak mümkündür. Bunlar; 1) Metal dağılımını iyileştirici tuzların (magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit), korozyona ve görünüme etkisi. 2) Organik katkılı nikel elektrokaplama banyolarının, kaplama başlangıç potansiyellerinin belirlenmesi. 3) Üçlü bağlı yapıların fonksiyonel grupların değişimine göre kaplama üzerindeki etkilerinin araştırılması 4) Üçlü bağlı yapıların fonksiyonel grupların değişiminin nikel kaplama üzerinde korozyon etkilerinin araştırılması ve korozyon performansının iyileştirilmesi için tek ve çok katlı kaplama uygulamalarının gerçekleştirilmesi. 5) Üçlü bağlı ve diol yapıli bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması. 6) Piridin ve iç tuz yapısına sahip moleküllerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması. 7) Parlaticı içinde kullanılan organik katkıların optimizasyonu. 8) Parlaticı miktarının analiz edilebilirliğinin araştırılması 9) Nikel banyosunda ilk kez kullanılan Polikuaterniyum 7 kopolimerinin kaplamanın seviyelenmesine, tanecik yapısına ve genel fiziksel görünümüne etkilerinin araştırılması. Tüm nikel elektrokaplamalarda Temel nikel (A) banyosu kullanılmıştır. A banyosu 240 gr/l nikelsülfat, 100 gr/l nikel klorür, 45 gr/l borik asit ve 1 ml/l EHS içermektedir. B banyosu A banyosuna 2 gr/l sakarin ilave edilerek elde edilmektedir.

Çalışmanın birinci aşamasında nikel kaplama banyolarında, metal dağılımını iyileştirici malzeme olarak kullanılan magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfitin kaplanmış parçanın korozyon dayanımına, metal dağılımına ve görünüme etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla temel nikel kaplama banyosuna magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfitin ayrı ayrı ve birlikte ilaveleri yapılarak kaplamaların korozyona karşı dirençleri test edilmiştir. Ayrıca yüksek ve düşük akım yoğunluğunda kalınlıkları ölçülerek metal dağılımı incelenmiştir. Magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit ayrı ayrı banyo içinde katkı olarak kullanıldığında korozyon dayanımını düşürdüğü, birlikte kullanıldığında ise korozyon dayanımını yükselttiği gözlenmiştir. Bu banyodan elde edilen nikel kaplamanın iç gerilimi aşırı şekilde artmış olduğundan yüksek akım yoğunluğunda çatlaklı kaplamalar elde edilmiştir. Metal dağılımını ve

korozyon dayanımını iyileştirmesine rağmen, kaplama görünümünü bozduğundan ve iç gerilimi arttığından sanayide uygulanabilir değildir. Bu yüzden bu tür tuzlarla ilgili daha ileri bir çalışma yapılmamıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, kaplama kalitesini iyileştirmek için kullanılan butindioletoksilat (BEO), allil sülfat (ALS), s-karboksietilizotiüronyum (ATPN), piridinyum hidroksil sülfobetain (PPSOH), propargil alkol (PA), propinol etoksilat (PME) gibi organik katkıların etkilerini incelemek amacıyla doğrusal voltametri yöntemi ile kaplama başlangıç potansiyelleri tespit edilmiştir. Kaplama başlangıç potansiyelini en fazla katodik bölgeye kaydıran ve maksimum akım değerini en fazla düşüren moleküldür PA'dır. PA molekülü katot yüzeyine en yüksek oranda adsorplanabilen molekül olduğundan ve nikelin kaplanması en fazla güçleştirdiğinden çalışmalarda bu molekül ve türevleri tercih edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, PA molekülündeki üçlü bağ ($C\equiv C-C-Y$) iskelet yapısına sahip moleküllerde fonksiyonel grupların (Y) değişimine göre moleküllerin nikel elektrokaplama banyolarındaki etkileri elektrokimyasal ve yüzey inceleme yöntemleri ile araştırılmıştır. Ayrıca düşük akım yoğunluğunda kaplanmış parçaların, seviyelenme özellikleri ve parlaklık değerleri incelenmiştir. Bu amaçla $Y = -OH$ (PA); $-OCH_2-CH_2-OH$ (PME); $-N(CH_2CH_3)_2$ (DEP) ve $-SO_3^-$ (PS) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir. Elde edilen sonuçlarda PA molekülü kaplama verimini ve kalınlık değerini en fazla düşüren molekül olmasına rağmen düşük akım yoğunluğunda en iyi seviyelenme etkisi göstermektedir. Kaplama başlangıç potansiyeli $PA > PME > DEP > PS > A$ sırasına göre katodik bölgeye kaymaktadır. PA ve PME molekülü yük transfer direncini arttırmakta ve kapasitans değerini düşürmektedir. Kaplama başlangıç potansiyelleri, moleküllerin katot yüzeyinde adsorpsiyon gücü ile orantılı olduğundan, kaplama başlangıç potansiyelini en fazla negative bölgeye kaydıran PA molekülü ile en az kaydıran PS molekülünün Langmuir izotermine göre adsorpsiyon değerleri ölçülmüş ve PA molekülünün adsorpsiyon yüzdesi % 97, PS molekülünün ise en fazla % 9 civarında elde edilmiştir. SEM ölçümlerine göre 0.1 ml/l PME tanecik yapısını küçültmüş ve yüzey pürüzlülüğünü düşürmüştür. Aynı şekilde PA molekülünde benzer davranış göstermiştir. PA molekülü en fazla seviyelenme etkisi göstermesi sebebiyle parlaticı optimizasyonu için tercih edilmiştir. Nikel kaplanmış parçalar üzerinde, organik katkıların korozyon hızına etkileri ile ilgili araştırma sayısı çok sınırlıdır. Nikel banyolarında kaplanan parçaların korozyon özellikleri birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Kaplama şartları iyi olmadığında iç gerilimi yüksek, çatlak kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu sebeple uygulama açısından korozyon davranışlarının incelenmesine ihtiyaç vardır.

Çalışmamız dördüncü aşamasında, özellikle nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan katkı malzemelerinin nikel kaplanmış parçanın korozyon hızını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bunun için PA, PME ve DEP kimyasalları tek başına ve farklı konsantrasyonlarda Watts nikel banyosuna ilave edilerek nikel kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen nikel kaplamalar 0.1 N H_2SO_4 çözeltisi içinde Tafel yöntemi kullanılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Sonuçlara göre PME molekülünün korozyon hızını en çok artırdığı, DEP molekülünün ise korozyon hızını çok etkilemediği gözlenmiştir.

Parlak nikel kaplamaların korozyon direncini artırmak için nikel elektrokaplama işleminin çok katlı kaplamalar halinde kullanımı oldukça yaygındır. Çalışmamızda krom III kaplaması nikel üzerine uygulanmış ve korozyon hızını ne yönde etkilediği

araştırılmıştır. Elde edilen nikel kaplanmış parçalar dört gün boyunca korozyon ortamında bekletilmiştir. Bu süre zarfında hergün Tafel eğrileri alınmış ve zamana göre korozyon hız değişimi incelenmiştir. Nikel kaplı malzeme üzerine krom kaplanmış örneklerde korozyon hızının zamana göre değişimi çok azdır. Ancak sadece nikel kaplı örneklerde korozyon hızı zamana göre çok fazla değişmektedir. Dekoratif nikel kaplı malzeme üzerine krom kaplandığı zaman korozyon hızında 1. ve 2.gün bir değişme gözlenmemiştir. Krom kaplı malzemede zamana göre, korozyon hızında artış 1.5 kat iken nikel kaplı parçada korozyon hızındaki artış 4 kat kadar olmuştur. Dördüncü gün sonunda korozyon sonuçlarını incelediğimizde 0.1-0.2 mikron krom kaplı malzemenin yalnızca nikel kaplı malzemeye oranla korozyon hızı 6 kat daha yavaştır. Parlak nikel kaplı parçaların korozyon performansını artırmak için çok katlı nikel kaplama uygulaması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Cr kaplama uygulamadan çift tabakalı kaplamaların korozyon performansları da incelenmiştir. Bu amaçla alt kaplama olarak mat Ni yada yarı parlak Ni kaplamalar yapıldıktan sonra üzerine parlak Ni kaplamalar yapılmış ve korozyon davranışları test edilmiştir. Çift tabakalı bu kaplamaların üzerine de ayrıca Cr kaplamalar uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplama yapıldığında korozyon performansının Cr kaplanmış malzemelerden daha fazla yükseltilebildiği gözlenmiştir.

Çalışmanın beşinci aşamasında, $Z-C-C\equiv C-C-Y$ yapısına sahip moleküllerde fonksiyonel grupların (Y, Z) değişimine göre moleküllerin nikel elektrokaplama banyolarındaki etkileri elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla $Y = Z = -OH$ (BOZ); $Y = -OH$, $Z = -OCH_2-CH_2-CH_2-OH$ (BMP); ve $Y = Z = -OCH_2-CH_2-OH$ (BEO) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir. Deneysel çalışma sonuçlarına göre BEO molekülü nikel indirgenme potansiyelini en fazla katodik bölgeye kaydıran moleküldür. Özellikle BOZ molekülü düşük potansiyelde maksimum akım değerine ulaşmaktadır. Bu sonuç suyun hidrolizini kolaylaştırdığı anlamına gelmektedir. Oysa BEO molekülü yüksek potansiyelde dahi BOZ molekülünden daha düşük maksimum akım değerine sahiptir. Bu yüzden parlaticı optimizasyonu için BEO molekülü tercih edilmiştir.

Aromatik halkalı sülfobetain bileşikler nikel elektrokaplama banyolarında parlaticı ve seviyelendirici olarak kullanılmaktadır. Çalışmanın altıncı aşamasında, kaplamada yüksek seviyelenme etkisi sağlayan PPS, PPSOH, BPC gibi organik kimyasalların kaplama içinde etkileri elektrokimyasal yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu tür moleküller iç tuz yapısına sahiptir. İyonik olarak suda çözünürler. Elde edilen sonuçlarda aynı miktarda kullanılan üç bileşikten negatif bölgeye en fazla kaydıran molekülün PPS olduğu gözlenmiştir. Ayrıca nikel kaplanmış plakada seviyelenme etkisi en yüksek olan molekül PPS dir. Yapılan çalışmalarda kaplama başlangıç potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküllerin katkısı ile daha parlak ve pürüzsüz yüzeyler elde edildiği gözlenmiştir. PPSOH ve PPS molekülleri birbirlerine çok yakın tepkiler vermiştir. Üç molekülde iç tuz yapısına sahiptir ve her molekülde piridin grubu mevcuttur. BPC de piridine bağlı benzil grubunun, katot yüzeyine adsorbe olmasını kolaylaştıracağı düşünülmüştür ve kaplama başlangıç potansiyelini daha negatif bölgeye kaydıracağı beklenmiş ancak durum bu şekilde olmamıştır. Bunun sebebinin sahip olduğu fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kükürt içeren bileşiklerin yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek seviyelenme etkisi göstermesi kükürtteki d elektronlarının katot yüzeyinde elektron alışverişinde etkin olması ve kimyasal adsorpsiyonu kolaylaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmanın yedinci aşamasında, A banyosuna kaplama iç gerilimini düşürmek ve seviyelenmeyi artırmak için taşıyıcı olarak 4 ml/l ALS ve 2 gr/l sakarin ilavesi yapılmıştır. Elektrokimyasal incelemeler sonucunda her gruptan, nikel indirgenme potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküller (PA, BEO, PPS) seçilmiştir. Parlaticı içinde kullanılan BEO, PPS, PA kimyasallarının, optimum konsantrasyon değerlerini tespit için üç seviyeli deney tasarımı düzenlenmiştir. Kalite değişkeni olarak parlaklık, kalınlık ve görünüm değişkenleri belirlenmiştir. Tek başına en fazla parlatma etkisi olan molekül BEO dur (1057 gloss). Nikel banyosu içinde 0.04 gr/l PPS ve 0.02 ml/l BEO varlığında parlatma değeri en yüksektir (1149 gloss). Seviyelendirici özelliği tek başına en iyi olan molekül PA (3.55) dir. Ancak BEO ile birlikte kullanıldığında seviyelenme değeri 1.66 ya düşmüştür. Nikel banyosu içinde 0.04 gr/l PPS varlığında PA molekülü seviyelendirmeyi bozucu etki yaparken 0.02 gr/l PPS varlığında iyileştirici etki yapmaktadır. Bu yüzden PPS in konsantrasyonunun düşük seviyede tutulması uygun olacaktır. Optimizasyon denemelerinden elde edilen sonuçlara göre banyo bileşimindeki PA, PPS ve BEO malzemelerinin optimum değerleri PA 0.02 ml/l, PPS 0.04 gr/l ve BEO 0.02 ml/l olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sekizinci aşamasında parlaticı, nikel elektrokaplama banyosuna farklı konsantrasyon değerlerinde katılarak elektroaktif özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca parlaticı dışında diğer malzemelerin konsantrasyon değişiminin etkileri elektrokimyasal yöntemle incelenmiştir. Elektrokaplama banyosunda nikel kaplama parlaticısının analiz edilebilmesi otomatik dozajlama sisteminin kullanılmasına imkan sağlayacaktır. Bu amaçla voltametrik yöntemle parlaticı analizi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Ancak sürekli olarak aynı banyoda kaplama yapıldığından banyo bileşimi zamanla değişmekte, bu da standart analizlerin yapılmasını zorlaştırmaktadır. Endüstride sürekli kullanılan banyolarda, uygulanan potansiyel sonucu oluşan yan reaksiyonlar konusunda yeterli bilgi birikimi mevcut değildir. Bu konuda mekanizmalarla ilgili çalışmalara ihtiyaç vardır. Metal tuz miktarının düşmesi, organik katkılarda olduğu gibi kaplama kinetiğini etkilemektedir.

Çalışmamızın son aşamasında, Watts nikel banyosunda ilk kez kullanılan N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminyum klorür-2-propenamid (polikuaterniyum-7) (PQ7) yüzey aktif maddesinin kaplama hızına, tanecik boyutuna ve seviyelendirici özelliğine etkileri elektrokimyasal yöntemlerle (doğrusal voltametri ve empedans) ve yüzey inceleme metotlarıyla (SEM, XRD) 1 ve 15 A/dm² akım yoğunluğu bölgesinde, propargil alkol (PA), piridinyum propil sulfobetain (PPS) ve butindiol etoksilat (BEO) molekülleriyle kıyaslanarak incelenmiştir. Doğrusal voltametri sonuçlarına göre BEO, PA ve PPS moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça pik akım şiddeti düşerken, PQ7 molekülü varlığında pik akım şiddetinin artması, PQ7 molekülünün kaplama hızını arttırıcı yönde etkisi olduğunu göstermektedir. PQ7 molekülünün empedans ölçümlerinde elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}) 6.21 ohm bulunmuştur ve diğer moleküller arasında pik akım şiddetini en fazla düşüren PA nın değerine göre (104.5 ohm) düşük olması, PQ7 molekülünün kaplama hızını neden arttırdığını açıklamaktadır. Aynı konsantrasyon değerlerinde elde edilen nikel kaplamaların 1 ve 15 A/dm² akım yoğunluğu bölgesinde, SEM ve XRD ölçümleri alınmış ve seçilen organik katkıların, tanecik boyutuna ve seviyelenmeye etkileri araştırılmıştır. Elde edilen SEM sonuçlarında tanecik yapısını en fazla küçülten ve dolayısıyla seviyelenmeyi en fazla arttıran molekülün PQ7 olduğu tespit edilmiştir. BEO, PA ve PPS molekülleri, konsantrasyon arttıkça tanecik yapısını küçültürken, PQ7 molekülü arttırsa da, en düşük konsantrasyonda, en küçük tanecik yapısı ve en yüksek seviyelenme etkisi göstermiştir. XRD ölçümlerinde en düşük

konsantrasyonda pik şiddetleri kıyaslandığında PQ7 molekülünün pik şiddetinin en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. Pik şiddetinin düşük olması tanecik yapısının küçük olması ile ilgilidir. Bu sonuç da SEM sonuçlarını doğrulamaktadır. Sonuç olarak PQ7 molekülü düşük konsantrasyonlarda kaplama banyolarından beklenen etkiyi diğerlerine göre daha iyi göstermektedir. Bu sayede mevcut nikel banyolarının, daha düşük maliyetle kurulmasını ve daha uzun ömürlü olmasını sağlayacaktır. Bu nedenle nikel kaplama banyolarında daha önce hiç kullanılmamış PQ7 molekülü, mevcut yardımcı kimyasallara çok uygun alternatif olarak önerilebilir.

Sonuç olarak nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan organik katkıların kaplamanın kristal yapısına, görüntüsüne, kaplama verimine etkileri, elektrokimyasal ve yüzey inceleme metodları kullanılarak incelenmiş ve parlaklık seviyesi yüksek nikel elektrokaplama çözeltileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilip deneysel tasarım metodu kullanılarak, endüstride nikel kaplamada kullanılacak banyo optimizasyonu yapılmıştır.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF AUXILIARY CHEMICALS FOR NICKEL-PLATING BATH

SUMMARY

It is required to include several organic molecules in Watts plating bath in order to perform bright and commercially acceptable nickel plating. Brightener organic molecules which are included into nickel plating bath are divided in two classes. First type brighteners have C-SO₂ group, while second type brighteners have the unsaturated groups of C=O, C=C, C≡C, C=N, C≡N. Two brightener types are used simultaneously in the plating bath. Brightener products which are developed for nickel baths in the industry have low efficiency in low current density. In this study, determination and characterization of the molecules that their leveling effect is high in low current density, their interaction with other molecules were investigated in order to contribute to this gap in this field. In addition, effect of the organic additives on material corrosion was investigated. It is possible to present the studies conducted with respect to this matter in nine stages. They are: 1) Effect of the salts that enhance the metal distribution (magnesium sulphate and sodium hypophosphite) on corrosion and appearance. 2) Determination of the initial potential of the plating of organic additives. 3) Searching the effect of triple bound structures in low current density according to the change of functional groups 4) Searching the effect of triple bound structures on corrosion rate of nickel electroplating and applying double and triple nickel coating to improve corrosion resistance of nickel electroplating 5) Searching the electrochemical properties of triple bound and diol compounds 6) Searching the electrochemical properties of molecules with pyridine and internal salt structure. 7) Optimization of organic additives used in brightener. 8) Searching the possibility of analyzing the brightener amount. 9) Investigating the effect of polyquaternium 7 copolymer on bright nickel plating. 'Basic nickel (A) bath was used in all nickel electro-platings. A' bath contains 240 gr/l nickel sulphate, 100 gr/l nickel chloride, 45 gr/l boric acid and 1 ml/l EHS. B bath is obtained by adding 2 gr/l saccharin to A bath.

In the first stage of the study, effects of magnesium sulphate and sodium hypophosphite, which are used to enhance metal distribution in nickel plating baths were searched in the corrosion resistance, metal distribution and appearance. For this purpose, magnesium sulphate and sodium hypophosphite was added in basic nickel plating bath both individually and simultaneously. Then corrosion resistance of the platings were tested. In addition, their thickness was measured in high and low current density and metal distribution was examined. It was observed that magnesium sulphate and sodium hypophosphite reduced corrosion resistance when used as individual additives in the bath, while they improved the corrosion resistance when used jointly. As the internal stress of nickel plating obtained from this bath was highly increased, the plating was crackle in high current density. It is not applicable in the industry as it highly ruins the plating appearance and increases the internal

stress excessively even though it enhances metal distribution and corrosion resistance. Therefore no further study was conducted regarding these salts.

In the second stage of the study, initial potentials of the platings were identified by using the linear voltammetry method in order to investigate the effects of organic additives such as butindioletoksilat (BEO), allyl sulphate (ALS), s-karboksietilizotiüronyum (ATPN), prydinium hydroxyl sulfa betaine (PPSOH), propargyl alcohol (PA), and propynol etoksilat (PME), which are used to enhance the plating quality.

The molecule, which shifts the initial potential of the plating to the cathodic zone utmost is PA. It is also the molecule which reduces the maximum current value mostly. PA is the molecule whose absorption level on cathode surface is the highest. In addition, it complicates the plating of nickel at utmost level, therefore this molecule and its derivatives were used in these studies.

In third stage of the study, effects of the molecules (which have triple bound ($C\equiv C$ -C-Y) skeletal structure in PA molecule) in nickel electroplating baths by the change of functional groups (Y) were investigated by using electrochemical and surface investigation methods (Figure 0.1). In addition, leveling features and brightening values of the parts which were covered in low current density were investigated. For this purpose, molecules which have $Y = -OH$ (PA); $-OCH_2-CH_2-OH$ (PME); $-N(CH_2CH_3)_2$ (DEP) and $-SO_3^-$ (PS) functional groups were selected. Obtained data revealed that PA is the molecule which reduces the plating yield and thickness value at utmost level. Yet, it shows the best leveling effect under low current density. Initial potential of the plating shifts towards cathodic zone according to the sequence of $PA > PME > DEP > PS > A$. PA and PME molecule increases charge transfer resistance and reduces capacitance value. The PA molecule that shift initial coating potential the most and the PS molecule the least were chosen to measure the ability of adsorption on the cathode surface with Langmuir izotherm method. The results indicate that the adsorption percent of PA is % 97.5 and PS molecule's is % 9. According to SEM measures, 0.1 ml/l PME reduces particle structure and surface roughness. Yet, as the PA molecule shows the highest leveling effect, it was selected for brightener optimization.

Studies which investigate the effect of organic additives in corrosion rate on nickel plated parts are very limited. Corrosion features of parts which are covered in nickel baths vary depending on several parameters. When plating conditions are not good, crackle plating is obtained with a high internal stress. In our study, the manner which additives used in nickel electroplating bath affect the corrosion rate of nickel plated part was studied.

In fourth stage of the study, nickel platings were obtained after PA, PME and DEP chemicals were included in Watts nickel bath individually and in different concentrations. Corrosion behaviors of the nickel platings were investigated by using Tafel method in 0.1 N H_2SO_4 solution. According to the results, PME molecule increased corrosion rate at utmost level, while DEP molecule did not have significant effect on the corrosion rate. In order to obtain durable corrosion performance, double layer platings such as bright Ni – Cr, semi bright Ni – bright Ni, mat Ni – bright Ni and triple platings such as mat Ni – bright Ni – Cr, semi bright Ni – bright Ni – Cr were carried out. In the case of bright Ni – Cr plating, corrosion rate was managed to be reduced by 87% due to the performance of Cr top platings.. In the case of mat Ni – bright Ni and semi bright Ni – bright Ni platings, a remarkable reduction in the

corrosion rate was obtained compared to the single plating. Corrosion resistance can also be improved significantly by triple platings such as mat Ni – bright Ni – Cr, semi bright Ni – bright Ni – Cr. In order to obtain the same corrosion performance with the double and triple platings mentioned, Cr plating was required as the third plating when the mat Ni was used as sub-plating, while as semi-bright Ni was applied as sub-plating, corrosion resistance could be enhanced to a notable degree without using Cr plating. The better growth of second layer depends on the epitaxy of sub layer. The presence of saccharin might help to grow of Ni as a second layer in such a manner that its crystalline orientation is the same as that of the first Ni layer. In conclusion, it is possible to obtain bright Ni platings that resistant to corrosion, having desired leveling effect by semi bright Ni – bright Ni double plating without chrome top layer.

In fifth stage of the study, effects of molecules (with a structure of Z-C-C $\equiv$ C-C-Y) in nickel electroplating baths were investigated according to the change of functional groups (Y, Z), by using electrochemical methods. For this purpose, molecules which have functional groups of Y = Z = -OH (BOZ); Y = -OH, Z = -OCH₂-CH₂-CH₂-OH (BMP); and Y = Z = -OCH₂-CH₂-OH (BEO) were selected. According to experimental work results, BEO is the molecule which shifts nickel reduction potential to the cathodic zone at utmost level.

Nickel reduction potential shifts towards negative zone according to BEO > BMP > BOZ > B sequence. In particular, BOZ molecule achieves maximum current value in low potential. This result means that it facilitates the hydrolysis of water. In fact, BEO molecule has a lower maximum current value compared to BOZ molecule, even in high potential. Therefore BEO molecule was preferred for the optimization of brightener.

In sixth stage of the study, effects of the organic chemicals in plating, such as PPS, PPSOH, BPC, which provide high leveling effect in plating were investigated by using electrochemical method. Such molecules have internal salt structure. They dissolve in water as ionic. Aromatic-ring sulfobetaine compounds are used as brightener and leveler in nickel electroplating baths. Obtained results revealed that PPS was the molecule which shifted towards the negative zone mostly, among three compounds which were used in same amount.

In addition, PPS is also the molecule whose leveling effect is the highest in nickel plated panel. Studies reveal that more bright and even surfaces could be achieved with the contribution of molecules which shift the initial potential of the plating to the negative zone at utmost level. PPSOH and PPS molecules showed very similar reactions. All of the three molecules have internal salt structure and each molecule has pyridine group. It was expected that BPC could facilitate the adsorption of pyridine-related benzyl group on cathode surface, and that it could shift the plating's initial potential to more negative zone, yet these expectations failed. The reason for that was the functional groups it had. In other words; compounds containing sulphur show higher leveling effect in high current density, d electrons of sulphur is efficient in cathode surface with regard to electron exchange and therefore facilitate chemical adsorption.

In seventh stage of the study, to decrease internal stress and increase levelling, 4 ml/l ALS and 2 gr/l saccharin was added as carrier in the A bath. Following electrochemical investigations, molecules which shift the nickel reduction potential to the negative zone at utmost level (PA, BEO, PPS) were selected from each group. Three-level experiment design was prepared for the determination of optimum concentration values of BEO, PPS and PA chemicals, which are used in the brightener. Bright, thickness and appearance was determined as quality variants. BEO is the molecule with the highest brightening effect (1057 gloss). Its brightening value is the highest in the availability of 0.04 gr/l PPS and 0.02 ml/l BEO in nickel bath (1149 gloss).

PA is the molecule whose leveling effect is the best (3.55) alone. Yet, when used in conjunction with BEO, its leveling effect reduced to 1.66. In availability of 0.04 gr/l PPS in nickel bath, PA molecule has negative effect on leveling, while it has positive effect in availability of 0.02 gr/l PPS.

Therefore it will be appropriate to keep PPS concentration at low level. According to the results obtained from optimization trials, optimum composition values of PA, PPS and BEO materials in bath composition are 0.02 ml/l, 0.04 gr/l and 0.02 ml/l

In eighth stage of the study, brightener was included in nickel electroplating bath in different concentration values and its electro-active features were investigated. In addition, concentration change effects of other materials (other than brightener) were studied with electrochemical method. Analyzing nickel plating brightener in electroplating bath will allow the use of automatic dosing system. For this purpose, studies were conducted on brightener analysis by using voltametric method. Yet, as the same bath is used for plating processes, bath compound changes over time. Therefore it makes the execution of standard analysis difficult. No sufficient knowledge is available on reactions of organic additives (which are used in running baths permanently) during plating. Studies on mechanisms are required with this regard. Reducing of metal salt amount affects plating kinetic, as it is the case in organic additives. Use of nickel electroplating process in multiple plating is quite common. In our study, chrome III plating was applied on nickel and its effect in corrosion rate was investigated. Within scope of this study, optimized solution was used as nickel brightener, while 2 gr/l saccharin and 4 ml/l ALS was used as carrier. Obtained nickel plated parts were kept in corrosion environment for four days. During this period, Tafel curves were obtained each day and corrosion rate change was investigated by time. Regarding the samples where chrome is applied on nickel plated material, change of corrosion rate by time is quite low. Change of corrosion rate by time is quite high in samples which are coated with nickel only. No change was observed in corrosion rate in the 1st and 2nd day, when chrome is coated on decorative nickel plated material. With regard to the chrome plated material, corrosion rate increase by time is 1.5 times, while it is 4 times with regard to nickel plated part. Following the 4th day, corrosion results were checked and it was observed that 0.1-0.2 micron chrome plated material's corrosion rate was 6 times slower compared to nickel plated material.

In the last stage of the study, the effects of the surfactant N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polyquaternium-7, PQ7), which is used for the first time in nickel bath, on plating rate, particle dimension and leveling effect were studied with electrochemical methods (linear voltammetry and impedance) surface analysis methods (Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD)) compared to propargyl alcohol (PA), pyridinium propyl sulfobetaine (PPS) and butyrdiol ethoxylate (BEO). According to voltammetric results increase in peak intensity in the presence of PQ7 show that, plating rate can be improved which is also supported with the decrease in the charge transfer resistance (R_{ct}) obtained from the EIS measurements. According to the SEM results, it was found that PQ7 was the molecule which decreases particle dimensions the most and thus increases leveling the most. While BEO, PA and PPS molecules decrease particle dimension when concentration increases, PQ7 increases it and this molecule exhibited the smallest particle dimension and the most leveling at the lowest concentration. XRD results show that in the case of PQ7 molecule, the lowest peak intensity was obtained at the lowest concentration. Since the peak intensity of the XRD signal is related to particle size, this result also suggested the smallest particle size was obtained in the presence of PQ7 similarly to the SEM result. Thus, PQ7 molecule shows the effect expected from electroplating baths at low concentrations better compared to others. PQ7 enables existing nickel baths to be made up at lower costs and to be more durable due to use of this molecule as additive at very low concentration.

Consequently, effects of the organic additives used in nickel electroplating bath in crystal structure, appearance and efficiency of the plating were investigated by using electrochemical and surface investigation methods. In addition, highly bright nickel electroplating solutions were obtained. Obtained data was evaluated and bath optimization to be used in nickel plating was performed by using experimental design method.

1.GİRİŞ

Elektrokaplama yöntemi, ana malzemeye artı özellikler kazandırmak için iyi bir yöntemdir. Ana malzeme kaplanarak korozyon özellikleri, sertliği, aşınma özellikleri artırılabilir. Elektrokaplama yöntemiyle çok daha ucuza daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemeler elde etmek mümkündür [1].

1.1 Tezin Amacı

Parlak ve ticari olarak kabul edilebilir nikel kaplama yapabilmek için birkaç organik molekülün Watts kaplama banyosu içine katılması gerekmektedir. Nikel kaplama banyosuna katılan parlaticı organik moleküller iki sınıfa ayrılmaktadır. Birinci tür parlaticılar $=C-SO_2$ gurubuna sahiptir, ikinci tür parlaticılar ise $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C\equiv N$ doymamış gruplarına sahiptir. Kaplama banyosuda, iki tür parlaticı bir arada kullanılmaktadır [1,4]. Nikel banyoları için sanayide geliştirilen parlaticı ürünlerin, düşük akım yoğunluğunda etkinliği zayıftır. Bu çalışmada bu alandaki eksikliğe katkı sağlamak amacıyla düşük akım yoğunluğunda seviyelenme etkinliği yüksek olan moleküllerin tespiti, karakterizasyonu ve diğer moleküllerle etkileşimleri araştırılmıştır. Bununla birlikte kullanılan organik katkıların, malzemenin korozyonunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmaları dokuz aşamada sunmak mümkündür. Bunlar; 1) Metal dağılımını iyileştirici tuzların (magnezyum sülfat ve soyum hipofosfit), korozyona ve görünüme etkisi. 2) Organik katkılı nikel kaplama banyolarının, başlangıç potansiyellerinin belirlenmesi. 3) Üçlü bağlı yapıların fonksiyonel grupların değişimine göre nikel kaplama üzerindeki etkilerinin araştırılması 4) Üçlü bağlı yapıların fonksiyonel grupların değişiminin nikel kaplama üzerinde korozyon etkilerinin araştırılması ve korozyon performansının iyileştirilmesi için tek ve çok katlı kaplama uygulamalarının gerçekleştirilmesi. 5) Üçlü bağlı ve diol yapıli bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması 6) Piridin ve iç tuz yapısına sahip moleküllerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması. 7) Parlaticı içinde kullanılan organik katkıların optimizasyonu. 8) Parlaticı miktarının analiz edilebilirliğinin araştırılması

9) Nikel banyosunda ilk kez kullanılan PQ7 molekülünün kaplamanın seviyelenmesine, tanecik yapısına ve genel fiziksel görünümüne etkilerinin araştırılması.

Kaplama çözeltisinde metal dağılımını etkileyen birçok faktör (sıcaklık, pH, karıştırma vb.) vardır. Alkali ve toprak alkali tuzları, iletkenliği artırdığı için metal dağılımını iyileştirmektedir [6]. Örneğin magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit malzemelerinin kaplama banyosu içinde metal dağılımını artırdığı bilinmektedir. Bu yüzden çalışmamızın ilk aşamasında magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit tuzlarının kaplama dağılımına ve yüzey görüntüsüne etkilerini araştırmak için farklı konsantrasyonlarda nikel kaplama banyoları hazırlanıp bu çözeltilerde Hull hücrelerinde kaplanan plakaların, kaplama kalınlıkları ve parlaklıkları ölçülerek kaplama dağılımının ve görünümünün ne yönde değiştiği incelenmiştir. Ayrıca malzemenin korozyon dayanımı önemli olduğundan ASTM B 117 standardına göre korozyon hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

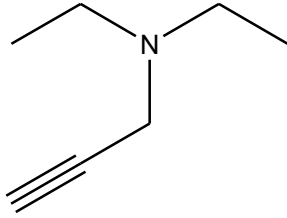
Çalışmanın ikinci aşamasında, kaplama kalitesini iyileştirmek amacıyla ortama ilave edilecek organik katkıların tayini için değişik fonksiyonel gruplara sahip organik katkıların kaplama başlangıç potansiyeli üzerindeki etkileri doğrusal voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, kaplama başlangıç potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküller varlığında en küçük taneli ve dolayısıyla en parlak kaplamaların elde edildiği ve incelenen alifatik alkoller arasında bu amaca en uygun molekülün PA olduğu tespit edilmiştir [2,5].

Bu amaçla bu tez çalışmasında Butindioletaksilat (BEO), Allil sülfat (ALS), S-karboksietilizotiüronyum (ATPN), Piridinyumhidroksilsülfobetain (PPSOH), propargil alkol (PA), propinol etoksilat (PME) gibi değişik fonksiyonel gruplara sahip organik katkıların kaplama başlangıç potansiyelleri tespit edilmesi ve daha sonra Ni kaplama banyoları için yardımcı kimyasallar açısından optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

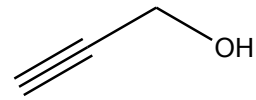
Birçok araştırmacı organik katkılar içeren Watts banyosunda elde edilen nikel elektrokaplama yüzey biçimi ve yapısı üzerine makaleler yayınlamıştır. Bu çalışmalarda sakarin ve üç çeşit diol bileşiğinin (butandiol, butendiol, butindiol), elektrokimyasal davranışları ve bu tip organiklerin Watts banyosunda elde edilen nikel elektrokaplama üzerinde iyileştirici etkisi rapor edilmiştir. Sakarin ve

butindiol ilavesiyle, sıkı ve homojen kristal yapılı nikel elektrokaplama elde edilmiştir [7-10]. Yapılan çalışmada bağ sayısının artmasının nikel elektrokaplama banyosuna etkileri incelenmiştir. Bağ sayısı arttıkça sahip olduğu π elektronları sayısı arttığından katot yüzeyine adsorbe olması kolaylaşmaktadır. Butindiol 4π elektronlarına sahip olduğu için katot yüzeyine adsorbe olması en kolay bileşiktir [8] ve nikel elektrokaplama polarizasyonunu en fazla artıran organik katkı malzemesidir. Nakamura ve arkadaşları tarafından üç çeşit alifatik alkolün (n-propil alkol, allil alkol, propargil alkol) elektrokimyasal karakteristikleri, sakarin ve alifatik alkollerin birlikte kullanıldığında, nikel elektrokaplama yüzey biçimine ve kristal yönelmesine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlara göre propargil alkol, nikel indirgenme potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran bileşiktir. Moleküldeki bağ sayısı arttıkça negatif bölgeye kayma eğilimi artmaktadır [2]. Üçlü bağ yapısına sahip moleküller düşük miktarlarda ve düşük akım yoğunluklarında etkilidirler.

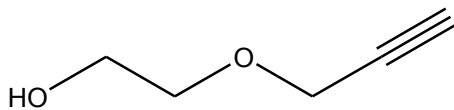
Çalışmamızın üçüncü aşamasında $C\equiv C-C-Y$ yapısına sahip moleküllerin fonksiyonel grupların (Y) değişimine göre moleküllerin nikel elektrokaplama banyolarındaki etkilerini elektrokimyasal ve yüzey inceleme yöntemleri ile araştırılmıştır. Bu amaçla $Y=OH$ (PA); $-OCH_2-CH_2-OH$ (PME); $-N(CH_2CH_3)_2$ (DEP) ve $-SO_3^-$ (PS) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir (Şekil 1.1).



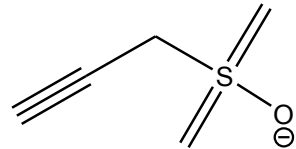
Dietilaminopropin (DEP)



Propargil alkol (PA)



Propinol etoksilat (PME)



Propargil sülfat (PS)

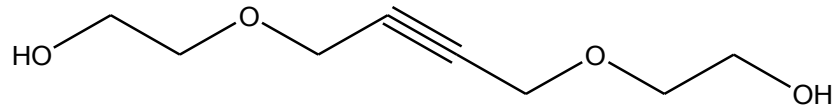
Şekil 1.1 : Nikel elektrokaplama banyosuna seviyelendirici olarak ilave edilen moleküller.

Nikel elektrokaplama malzemeler üzerinde, organik katkıların korozyon hızına etkileri ile ilgili araştırma sayısı çok sınırlıdır [11-15]. Nikel banyolarında kaplanan malzemelerin korozyon özellikleri birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Özellikle kaplama şartları ve kaplamadaki safsızlıklar kaplamanın kristal yapısını etkilediği için korozyon hızında etkilemektedir. Kaplama şartları iyi olmadığında iç gerilimi yüksek, çatlak kaplamalar elde edilebilmektedir [1].

Çalışmamızın dördüncü aşamasında, özellikle nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan katkı malzemelerinin nikel kaplanmış malzemenin korozyon hızını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bu amaçla PA, PME ve DEP kimyasalları ayrı ayrı ve farklı konsantrasyonlarda Watts nikel banyosuna ilave edilerek nikel kaplamalar elde edilmiş ve bunların 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi içinde Tafel yöntemi kullanılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Korozyon direncini artırmak için nikel elektrokaplama işleminin çoklu kaplamalar halinde kullanımı oldukça yaygındır. Sertlik ve görünüm özelliklerini iyileştirmek için nikel üzerine krom kaplama yapılmaktadır [1]. Krom kaplamaların iki tür uygulaması vardır. Bunlardan ilki krom VI uygulaması, diğeri ise krom III uygulamasıdır. Krom VI uygulaması zehirli etkiye sahip olduğu için tercih edilmemektedir [24-28]. Çalışmamızda krom III kaplaması nikel üzerine uygulanmış ve korozyon hızını ne yönde etkilediği araştırılmıştır. Ayrıca parlak nikel kaplamanın korozyon performansını artırmak için nikel kaplama tek ve çok katlı şeklinde uygulanmıştır. Çalışmamızda parlak Ni, parlak Ni-Cr, mat Ni-parlak Ni, mat Ni-parlak Ni-Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni, yarı parlak Ni-parlak Ni-Cr kaplamalar çok katlı uygulama olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamız beşinci aşamasında ise Z-C-C≡C-Y yapsına sahip moleküllerin fonksiyonel grupların (Y, Z) değişimine göre moleküllerin nikel elektrokaplama banyolarındaki etkilerini elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla Y = Z = -OH (BOZ); Y=OH , Z = -OCH₂-CH₂-CH₂-OH (BMP); ve Y = Z = -OCH₂-CH₂-OH (BEO) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir. (Şekil 1.2).

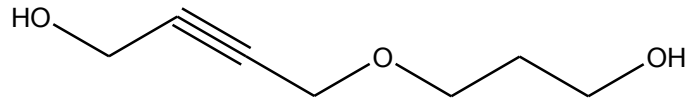
Aromatik halkalı sülfobetain bileşikler nikel elektrokaplama banyolarında parlaticı ve seviyelendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde etkin seviyelendirici özelliği mevcuttur. Ancak hafif asidik ortamda bile hidroliz olduklarından ortamda piridin bileşiği oluşturmaktadır. Oluşan piridin bileşiği de parlaticı ve seviyelendirici etki göstermektedir.



Butindiol etoksilat (BEO)



1,4 Butindiol (BOZ)



2-Butin- monopropoksilat (BMP)

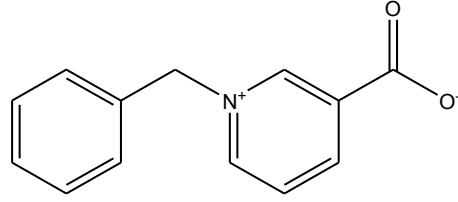
Şekil 1.2 : Nikel elektrokaplama banyosuna parlaticı olarak ilave edilen diol bileşikleri.

Fakat az miktarda piridin fazlası bile yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde kaplama iç gerilimi yükseltmektedir. Böylece kaplama kırılabilir hale gelmektedir [16-19]. PPS ve PPSOH bileşiklerinde piridin halkasındaki azot grubundan alkil sülfat bileşikler bağlanmıştır. Bu bileşikler nikel elektrokaplama banyosunda yaygın olarak kullanılmaktadır ve yukarıda belirttiğimiz dezavantajlara sahiptir. Ayrıca bu moleküllerin üretim maliyeti yüksektir. Bu sebeple çalışmamızın altıncı aşamasında daha ucuz maliyetle üretilen molekül bulunması amaçlanmıştır. Bunun için BPC molekülü seçilmiştir (Şekil 1.3) ve PPS ve PPSOH molekülleri ile elektrokimyasal karakterizasyon yöntemi kullanılarak kıyaslanmıştır.

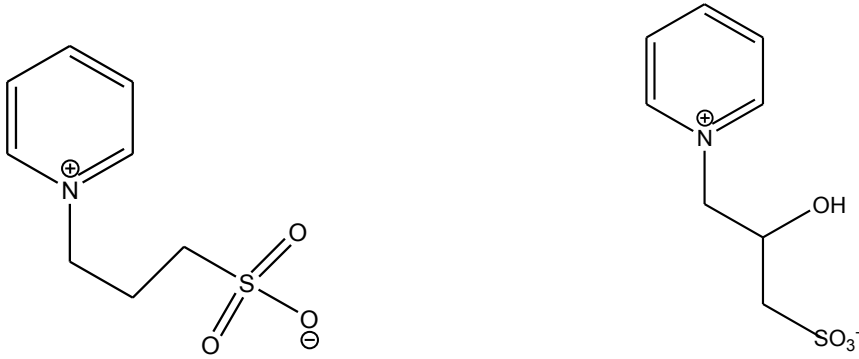
Çalışmamızın yedinci aşamasında, elde edilen elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarından parlaticı içinde kullanılabilecek organik katkıları belirlenmiş ve kendi grubunda nikel kaplama başlangıç potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküller seçilmiştir. Bunun sebebi kaplama başlangıç potansiyelini negatif bölgeye kaydıran moleküllerin aynı zamanda tanecik yapısını da incelttiği gözlenmiştir. Seviyelenme ve parlatma etkisi için tanecik yapısının küçük olması önemli bir etkidir. Ancak yalnız başına yeterli değildir [5, 20-21].

Klasik deneysel yöntemler kullanıldığı takdirde parlaticı kompozisyonu oluşturabilmek için çok sayıda deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Ancak deneysel tasarım metodları kullanılarak deney sayısının azaltılması mümkündür [22]. Deney tasarım metodları kullanılarak konsantrasyon değişiminin kalınlık, parlaklık

ve görünüm üzerinde ne yönde etkin olduğu tespit edilip, organik katkıların birbiriyle etkileşimleri araştırılmıştır.



1-Benzil piridinyum-3-karboksilat (BPC)

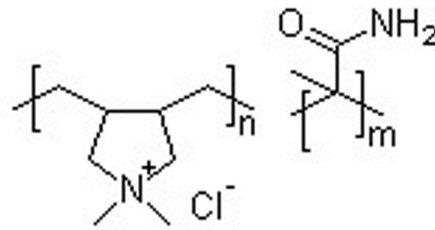


Piridinyumpropilsülfobetain (PPS) Piridinyumhidroksipropilsülfobetain (PPSOH)

Şekil 1.3 : Nikel elektrokaplama banyosuna yüksek akım yoğunluğunda seviyelendirici ve parlaticı olarak ilave edilen moleküller.

Sanayi tesislerinde banyo kompozisyonları kararlı değildir. Elektrokaplama banyosu çalışıkça içindeki miktar sürekli değişmektedir. Banyo içeriğini sabit tutabilmek için sürekli deneysel yöntemlerle içerik miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir. Birçok araştırmacı araştırmalarında Hull-Cell kullanmışlardır. Jackson ve Swalheim, Hull-Cell siz bir kaplamacı voltametresiz elektrik teknisyeni gibidir demektedir. Ancak Hull-Cell nicel olarak bilgi verememektedir [23-25]. Otomasyon sistemindeki gelişmeler sonucunda, tesislerin el ile kontrolden otomatik kontrole doğru eğilimi artmaktadır. Bu yüzden elektrokaplama banyosu içinde parlaticı miktarı nicel olarak tespit edilebilmesi gerekmektedir. Analiz edilebildiği takdirde otomatik dozajlama sisteminde kullanılabilir. Çalışmamızın sekizinci aşamasında, deneysel tasarım metodları kullanılarak, uygun kompozisyonda parlaticının, elektrokimyasal yöntemle analiz edilebilirliği araştırılmıştır. Metod olarak döngülü voltametri yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmamızın son aşamasında çalışma süresince elde edilen tecrübe ve bilgi ışığında nikel banyosunda daha önce hiç kullanılmayan PQ7 (Şekil 1.4) molekülünün nikel banyolarında etkileri elektrokimyasal ve yüzey inceleme metodları ile araştırılmış, literatürde daha önce bilinen moleküllerle performansı kıyaslanmıştır. Sonuç olarak nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan organiklerin kaplamanın kristal yapısına, görüntüsüne, kaplama verimine etkileri, elektrokimyasal ve yüzey inceleme metodları kullanılarak karakterizasyonu yapılması planlanmış ve elde edilen sonuçlar ışığında geniş akım aralığında seviyelenmesi ve parlaklık seviyesi yüksek nikel elektrokaplama banyoları oluşturulması amaçlanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilip deneysel tasarım metodu kullanılarak banyo optimizasyonu yapıp ürün grupları haline dönüştürülmüştür.



Şekil 1.4 : Nikel elektrokaplama banyosudan ilk defa kullanılan N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide (polikuaterniyum7, PQ7) molekülünün yapısı.

1.2 Literatür Özeti

Nikel elektrokaplamalar ticari öneme sahip ve çok yönlü yüzey işlem prosesleridir. Ticari önemi, elektrokaplama için bir yılda tüketilen metal ve tuz formundaki nikelin miktarından anlaşılabilir, günümüzde kabaca dünya çapında 100 bin metrik ton kadardır; çok yönlülüğü, mevcut pek çok uygulamadan ileri gelmektedir [1].

Bottger nikel kaplama üzerine ilk pratik formülasyonu nikel ve amonyum sülfat sulu çözeltilerini keşfederek 1843'te geliştirmiştir, ancak nikel kaplamaya ilişkin daha eski referanslara da rastlamak mümkündür. Bird 1837'de nikel klorür veya sülfat çözeltisinden platin elektrot üzerine nikel kaplamıştır, Shore ise 1840'ta nikel nitrat çözeltisinin patentini almıştır [29-30]. Bottger tarafından geliştirilen çözüm yetmiş yıl boyunca ticari kullanımda kalmıştır ve kendisi nikel kaplamanın babası olarak bilinir [31].

Dr. Isaac Adams Jr., Harvard Üniversitesi ve Paris Tıp Okulu'nda eğitim görmüş bir tıp doktorudur. Birleşmiş Devletler'de nikel kaplamayı ticarileştiren ilk kişidir ve patentlediği proses, şirketine ticari nikel kaplamasında 1869-1886 yılları arasında bir tekel olma yolunu açmıştır. Patenti saf nikel amonyum sülfat kullanımını içermektedir. Adams'ın çözümü Bottger'inkine yakın ise de, banyonun nötral pH'da yürütülmesi yaklaşımı kaplanan nikelin kalitesinin kontrol edilmesinde hayati önem taşımıştır. Çünkü aşırı miktardaki amonyak daha düşük katot etkinliğine neden olacak ve kaplamayı gevrekletirecekti. Adams tarafından oluşturulan yöntemin sonucu olarak, nikel kaplama dünyaca tanınmış ve 1886'da kaplama için yıllık nikel tüketimi 135 metrik tonu bulmuştur [4,32].

Remington, Boston'da yaşayan bir Amerikalı olup 1868'de nikel amonyum klorür elektrokaplama çözeltisini pazarlamaya sunmuştur. Anot olarak platin kafes içinde küçük parçalar halinde elektrolitik nikel kullanmıştır [33]. Weston borik asit kullanımını önermiş ve Bancroft ise nikel anot malzemelerinin etkili çözünmesinin sağlanmasında hayati öneme sahip olduğunu ilk farkedene kişi olmuştur [34, 35].

Profesör Oliver P. Watts Wisconsin Üniversitesi'nde görev yapmaktaydı ve bu gelişmelerin çoğundan haberdar idi; 1916 yılında nikel sülfat, nikel klorür ve borik asitten oluşan bir elektroliti üretmiş ve nikel elektrokaplama çözeltisinin bileşimini en uygun hale getirmiştir [36]. Bu formülün avantajlarının anlaşılması, nikel amonyum sülfat ve diğer özel çözeltilerin ortadan kalkmasına yol açmıştır. Günümüzde Watts çözeltisi geniş ölçüde uygulanmaktadır ve modern nikel elektrokaplama teknolojisi üzerine etkisi inkâr edilemez.

Dekoratif nikel kaplama çözeltileri, orijinal Watts formülasyonunun çeşitleridir, temel farklılık nikel elektrokaplamanın parlak bir görünüm alması ve düzgünleşmesi için organik ve belli metalik bileşiklerin çözeltide bulunmasıdır. Benzen ve naftalen di- ve trisülfonik asitler gibi organik katkı maddelerinin kullanılmasından ötürü, Schlotter'in 1934'te parlak bir nikel kaplama çözeltisi pazarlama kararı dekoratif nikel kaplamanın ticari gelişiminde bir kilometre taşı olmuştur [37].

Kumarin içeren yarı parlak nikel kaplama çözeltilerinin 1945'te DuRose tarafından piyasaya sürülmesi büyük bir katkı olmuştur, çünkü bu olay beraberinde çok gelişmiş korozyon dayanımına sahip çift ve üçlü tabaka nikel kaplamalarının elde edilmesine yol açmıştır [38].

Watts çözeltilerinin baskın konumu zaman zaman rekabete açık duruma gelmiştir, ancak ciddi ölçekte yürütülen tek rakip nikel sülfamat çözeltileri olmuştur [39]. Watts çözeltisi pek çok dekoratif nikel kaplama çözeltisi için temel oluşturmaktadır. Farklı özel dekoratif nikel proseslerin içeriğindeki klorür miktarı uygulamaya göre üretici firmalar tarafından belirlenebilmektedir. Sülfamat çözeltileri çok nadiren dekoratif kaplamada kullanılmaktadır. Watts banyoları fonksiyonel kaplama ve elektroforming için kullanılmış ise de sülfamat çözeltileri genellikle elektroforming için tercih edilir. Nikel elektrokaplamanın görünüm ve diğer özellikleri nikel banyosunun kompozisyonu ve çalışma şartları değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Bu yüzden nikel elektrokaplama birçok farklı amaç için kullanılabilir. Nikelin elektrokaplama uygulamaları üç ana kategoriye ayrılır: dekoratif, fonksiyonel ve elektroforming.

Dekoratif nikel kaplama uygulamaları daha çok krom kaplama uygulamasıyla birlikte kullanılır. Krom tabakası ilk önceleri nikel kaplamanın kararmasını önlemek için uygulanırdı ve üzerine polisajlama işlemi yapılarak ayna görüntüsünde parlaklık elde edilirdi. Ancak bugünkü dekoratif nikel uygulamalarında organik ilaveler yapılarak ayna görüntüsünde parlaklık elde edilebilmektedir. Dekoratif amaçlı nikel uygulamalar çok katmanlı kaplama şeklinde uygulanmaktadır. Ana malzemenin cinsine göre demir üzeri nikel-krom, pirinç üzeri nikel-krom gibi kaplama çeşitleri vardır. Krom kaplamalar nikel kaplamaya parlaklık, sertlik ve korozyon gibi artı özellikler sağlamaktadır. Bu yüzden günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Fonksiyonel nikel kaplamalar daha çok mühendislik uygulamalarında kullanılır ve parlaklık gerekmez. Genellikle görüntü olarak mattır ve sülfür içermez. Bu tür uygulamalarda daha çok korozyon ve aşınma özellikleri ön plana çıkmaktadır. Ayrıca manyetik özellikleri düzenlemek ve organik kaplama için yüzey hazırlığında da kullanılmaktadır. Nikel elektroforming nikel parçaları üretmek için kullanılan bir çeşit kaplamadır. Nikel elektrokaplamlarda kaplama ana malzemenin bir parçası olarak elde edilir ve ana malzemenin özelliklerini iyileştirir. Ancak nikel elektroformingde nikel ana malzemenin bir parçası değil tamamen kendisi bir üründür. Bu tür kaplamalar üretimi zor olan parçaların imalatında kullanılır. Tekstilde, havacılıkta, iletişimde elektronikte, otomotivde kullanım alanları mevcuttur [1, 28].

Elektroşekillendirme, çeşitli türde ürünlerin üretilmesine uygulanan elektrokaplama dır. Nikel bir mil üzerine biriktirilir ve sonra ondan ayrılarak tamamen nikelden oluşmuş bir parça meydana gelmiş olur. Başka bir uygulamada, birikimin ana malzemedan ayrılmadığı elektroüretim ve üretimin geleneksel milden ziyade maskeler üzerinde elektrobiriktirme yapılmaktadır. Nikel elektrokaplamanın pek çok güncel uygulaması, prosesin keşfedildiği günden beri yapılan gelişmelerin ve ilerlemelerin sonucudur [28].

Pratik olarak, kaplanan malzemelerde homojen kaplama kalınlığı olması istenir. Ancak kompleks parçalarda homojen kaplama elde edebilmek imkansızdır. Homojen kalınlıkta kaplama kalınlığı olabilmesi için katot yüzeyinde homojen akım dağılımı olması gerekir. Kaplamanın metal dağılımını ölçmek için birçok yöntem vardır. Bunlar Hull-Cell, Bent Katot, Haring Blum olarak sayılabilir. Bunlardan en çok kullanılanı Hull-Cell metodur. Hull-cell metodunda kullanılan hücre 267 ml çözelti alır ve katot alanı 1 dm² yüzey alanına sahiptir. Hull-cell çevresi 12.7 cm, 10.31 cm, 6.35 cm ve 4.76 cm kenar uzunluklarına sahiptir. Ayrıca 6.35 cm derinlik içerir. Katot yüzeyindeki akım dağılımı; $I_x = 10 i (5.1 - 5.24 \log_{10} x)$ formülüne göre hesaplanır. i , uygulan amperi, x (cm) anoda en yakın mesafe ve I_x (mA/cm²) ise bölgesel amper değerini gösterir [20, 25].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nikel Elektrokaplama

Elektrokaplama, ana malzemeye artı özellikler kazandırmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Ana malzeme kaplanarak; malzemenin korozyon dayanımı, sertliği ve aşınmaya karşı direnci artırılabilir. Elektrokaplama yöntemi kullanılarak; diğer yöntemlerden daha düşük bir maliyetle, fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilmiş malzemeler elde etmek mümkündür.

Nikel elektrokaplama, çözünebilir metal anotların kullanıldığı diğer elektrokaplama proseslerine benzemektedir. Yani; iletken özellikteki sulu nikel tuzu çözeltisi içine daldırılmış iki elektrottan doğru akım geçirilir. Doğru akım, elektrotlardan birini (anodu) çözmekte ve diğer elektrodu (katodu) nikelle kaplamaktadır. Çözeltideki nikel iki değerlikli pozitif yüklü Ni^{2+} iyonu şeklindedir. Akım geçirildiğinde, pozitif iyonlar iki elektronla reaksiyona girmekte ve metalik nikel (Ni) katot yüzeyinde birirmektedir. Anotta ise bunun tersi gerçekleşmektedir, yani metalik nikel iki değerlikli pozitif yüklü iyonlara dönüşerek çözeltiye geçmektedir. Katottan ayrılan nikel iyonları bu şekilde anottakilerle yenilenmiş olur [40-41].

2.2 Nikel Elektrokaplamanın Özellikleri

Watts çözeltilerindeki ana bileşenler elektrobiriktirilmiş nikelin özelliklerini etkiler. Nikel sülfat; iletkenliği ve metal dağılımını iyileştirir, uygulanan akım yoğunluğu aralığını belirler. Nikel klorür; anot korozyonunu, iletkenliği ve kaplama kalınlık dağılımını iyileştirir. Buna ilaveten klorürler, birikimlerin iç gerilimini artırır ve tanecik boyutunu küçültürler. Borik asit, tamponlama amacıyla ilave edilir ve kaplama görünümünü iyileştirir. Nikel kaplama düşük borik asit derişimlerinde çatlamış veya yanmış olabilir. Anyonik ıslatma araçları veya yüzey aktif maddeler, kaplanan parçalara hava ve hidrojen kabarcıkları yapışmayacak şekilde kaplama çözeltisinin yüzey gerilimini düşürürler;

İşlem koşulları; örneğin pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve klorür içeriği, Watts çözeltilerinden elde edilen kaplamanın özelliklerini etkiler [42]. Bir Watts çözeltisinde, sertlik, gerilme kuvveti ve iç gerilim pH 5,0'in üstünde artarken uzama yüzdesi düşer. Sertlik düşük akım yoğunluklarında hızla artar. Kaplama çözeltisinin sıcaklığını artırmak, yaklaşık 55 °C'de sertlik ve gerilme kuvvetinin en düşük değerler almasına neden olmaktadır. Bu arada uzama yüzdesi bu sıcaklıkta en yüksek değerdedir. Klorür iyon derişiminin artırılması Watts çözeltilerinden elde edilen kaplamaların özelliklerini etkiler; örneğin, çözeltide ağırlıkça % 25 nikel klorür varken uzama yüzdesi maksimum değerde iken sertlik ve gerilme kuvveti en düşük değerdedir. Genellikle, bir nikel birikiminin sertliğini artıran koşullar gerilme kuvvetini de artıracak ve süneklik değerini düşürecektir. Ana bileşenlerin ve uygulama şartlarının bu nedenle yakından kontrolü, bilinen ve sabit özelliklere sahip nikel birikimler elde edebilmek için gereklidir [41].

Watts ve sülfamat çözeltilerinden gelen birikimlerin özellikleri uygulama şartlarındaki değişmelerle birkaç şekilde değişir [43]. Örneğin, iç gerilim, bir Watts banyosunun sıcaklığını artırmakla belirgin şekilde değişmezken, sülfamat çözeltisi banyosunda sıcaklığın artırılması iç gerilimi belirgin oranda düşürmektedir. Katot akım yoğunluğunun bir Watts çözeltisinden gelen birikimlerin gerilme kuvveti üzerine nispeten küçük bir etkisi vardır, ancak artan akım yoğunluğu bir sülfamat çözeltisinin birikimlerinin gerilme kuvvetini düşürmektedir.

-195 °C - 870 °C arasındaki sıcaklıklarda Watts, sülfamat ve tamamı klorür olan çözeltilerde ölçülen mekanik özellikler Knapp ve Sample tarafından belirlenmiş ve dövülmüş nikelin özellikleriyle karşılaştırılmıştır [44]. -195 °C'de, klorür ve sülfamat nikel 100 kg/mm² değerinde son derece yüksek gerilme kuvveti göstermiş olup, Watts ve tavlanmış-dövülmüş nikel için bu değerler 56 kg/mm²'dir. Üç tür elektrobiriktirilmiş nikel için 450 °C'nin üzerindeki uzama yüzdesi, elektrobiriktirilmiş nikelde mevcut küçük miktardaki kükürdün varlığı ile açıklanmıştır. Wrought nikelde de karşılaştırılabilir düzeyde kükürt olsa da, küçük miktarda mangan da vardır ve bu kükürdün yüksek sıcaklıklarda tane çeperlerine göçmesini engeller, oluşan nikel sülfür yüksek sıcaklıktaki sünekliği düşürür. Nikelin yanında küçük miktarlarda manganın yan yana birikmesi sonucunda, yüksek sıcaklıktaki sünekliğin geliştiği görülmüştür [45, 46].

Elektrobiriktirilmiş nikel, nikel alaşımları ve nikel bileşik kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerine ilişkin ciddi miktarda bilgi vardır [47, 48].

2.2.1 Ana bileşenler

Nikel elektrokaplama çözeltilerinin düzenli olarak kontrol edilen ana bileşenleri nikel metal içeriği, klorür derişimi, borik asit seviyesi ve bütün katkı maddelerinin derişimleridir. Nikel metal derişimi pek çok ticari uygulamada 60-80 g/L arasında tutulur. Çözeltide en az 25 g/L nikel klorür anot korozyonunu artırmak için kullanılır, ancak kükürtle aktifleşmiş elektrolitik nikel anot malzemeleri kullanılıyorsa nikel klorür banyoya konmaz. Borik asit nikel kaplama banyoları için en yaygın şekilde kullanılan tamponlama aracıdır. Borik asit katot filmindeki pH'ı stabilize etmekte etkilidir, pH değerleri, en iyi kaplama performansı için normalde istenen aralıkta kalır. Borik asit saf bir şekilde bulunur ve ucuzdur. Organik kaplama maddeleri özel prosesleri sağlayan firmalar tarafından belirtilen sınırlar dahilinde kontrol edilmeli ve sürüklenmeden, elektrolitik tükenme ve karbon süzme (veya seri muamele) etkilerinden gelen kayıplar nedeniyle yenilenmelidir[1, 41].

Nikel, klorür, borik asit ve organik katkı maddelerinin nikel elektrokaplama çözeltilerinde kimyasal analizi için geleneksel prosedürler mevcut olup bunlar titrasyon, çöktürme ve diğer ıslak kimyasal tekniklere dayanır, ancak bu prosedürler hızlı ve kesin sonuçlar veren enstrümental teknikler tarafından devre dışı bırakılmaktadır. Dekoratif nikel elektrokaplama çözeltilerini sağlayan firmalar genellikle proseslerindeki özgün organik katkı maddelerini analiz ve kontrol etmek için yöntemler sunar. Sıvı kromatografisi organik katkı maddelerinin kontrol edilmesinde popüler olmuştur ve elektroanalitik yöntemler, örneğin polarografi, elektrokaplama çözeltilerinin kontrolüne uygulanmaktadır [48, 49]. pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve su kalitesinin kontrolü. Nikel kaplama çözeltisinin pH değeri, banyonun normal çalışması sırasında artacak ve pH değerini önerilen sınırlar dahilinde tutmayı sağlayacak düzenli ilaveler yapılması gerekmektedir. pH değerinde bir azalma oluyorsa ve aynı zamanda nikel iyon derişimi azalıyorsa proses düzgün işlemiyor demektir.

Watts çözeltilerinde, sülfürik asit pH ayarlaması için ilave edilir; nikel sülfamat çözeltilerinde pH kontrolü için sülfamik asit tercih edilir. Nikel kaplama

çözeltilerinin pH değeri sıkça ölçülmelidir, bu çoğunlukla bir cam elektrot ve doymuş kalomel referans elektrodu ile olmaktadır.

Çizelge 2.1 : Elektrokaplama da kullanılan birimler ve dönüşüm faktörleri.

Nicelik	A Geleneksel birim	B SI Birim	A'dan B'ye dönüşüm katsayısı	B'dan A'ye dönüşüm katsayısı
Kaplama kalınlığı	mil	μm	25.4	0.0394
	inc	mm	25.4	0.0394
Kaplama ağırlığı	mg in^{-2}	g m^{-2}	1.55	0.645
	mg in^{-2}	mg cm^{-2}	0.155	6.45
	oz in^{-2}	kg m^{-2}	43.9	0.0228
	oz ft^{-2}	kg m^{-2}	0.305	3.28
Akım yoğunluğu	A ft^{-2}	A m^{-2}	10.76	0.0929
	A ft^{-2}	A dm^{-2}	0.1076	9.29
	A in^{-2}	A m^{-2}	1550	6.45×10^{-4}
	A in^{-2}	A cm^{-2}	0.155	6.45
Kaplama hızı	$\text{A-hft}^{-2}\text{-mil}$	$\text{A-s m}^{-2}\text{-mm}$	1530	6.55×10^{-4}
hacim	gal	m^3	0.00379	264
	gal	liter	3.79	0.264
	gal fl oz	ml	29.6	0.0338
Ağırlıkça konsantrasyon	oz gal^{-1}	g liter^{-1}	7.49	0.134
		kg m^{-3}	7.49	0.134
Hacimce konsantrasyon	fl oz gal^{-1}	ml liter^{-1}	7.81	0.128
		$\text{cm}^3 \text{ liter}^{-1}$	7.81	0.128
Kuvvet (iç gerilim)	1000 psi	Mpa (Mn m^{-2})	6.89	0.145

Çalışma sıcaklığı kaplamanın özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve tavsiye edilen değerin belirlenen sınırları içinde ($\pm 2^\circ\text{C}$) tutulmalıdır. Genelde, çoğu ticari nikel kaplama banyosu $40\text{-}60^\circ\text{C}$ arasında çalıştırılır.

Nikel kaplama prosesinde kaplanacak parçaların, yüzey alanını ve belirli akım yoğunluğunda nikelin belli bir kalınlığını biriktirmek için gerekli amper-saat değerini tahmin ederek kontrol edilmelidir. Prosesin sabit bir voltajda yürütülmesi tavsiye edilmez. Katot akım yoğunluğunun kontrolü minimum kaplama kalınlığı gereksiniminin sağlanması, kararlı ve tahmin edilebilir özelliklere sahip kaplamalar oluşturulması için önemlidir.

Akım yoğunluğu kaplama hızını belirlediği için her tarafında aynı kalınlığa sahip nikel kaplamalar elde edebilmek için, katot yüzeyinde akım dağılımının mümkün

olduğu kadar homojen olması gerekmektedir. Akım yoğunluğu uygun kafes tasarımı ve kafesler üzerine bileşenlerin düzgün yerleştirilmesi, iletken olmayan kalkanların ve bölmelerin kullanılmasıyla, ve gerektiğinde yardımcı anotların kullanılmasıyla sağlanır. Dikkatli bir çalışmayla nispeten iyi kalınlık dağılımına ulaşılabilir.

Banyonun oluşturulmasında kullanılan suyun kalitesi ve buharlaşmayla kaybolan suyun yerine yenisinin konması önemlidir. Demineralize su kullanılmalıdır, özellikle yerel musluk suyunda 200 ppm'den fazla kalsiyum var ise bu önerilmez. Kaplama tankına ilave edilmeden önce suyun süzülmesi, kaba birikimlere neden olabilecek parçaları gidermesi açısından faydalıdır [1].

2.2.2 Ortalama kaplama kalınlığı

Nikel kalınlığının hesaplanması için kullanılan ifade, S mikrometre olarak ortalama kalınlık değerini vermektedir. Eşitlik 2.1 de ifade edilen $d = 8.907 \text{ g/cm}^3$ nikelin yoğunluğunu, I sistemden geçen akımı, A kaplanan parçanın yüzey alanını ve (I) / (A) oranı akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

$$S = (M) (100) / (d) (A) = (109.5) (a) (I) (t) / (8,097) (A) \quad (2.1)$$
$$= (12.294) (a) (I) (t) / (A)$$

Yukarıdaki ifade, kaplama kalınlığının akım yoğunluğu ve süreye bağlı olduğunu gösterir, buna karşılık kaplanan nikelin kütlesi veya miktarı Eşitlik (2.1) uyarınca akım ve zamana bağlıdır. Eşitlik (2.1) ve Çizelge 2.2, ortalama kaplama kalınlığının tahmin edilmesine yarar.

Çizelge 2.2 : Nikel elektrokaplama verileri (Elektrokaplama banyosunun % 95.5 katot veriminde olduğu varsayılmıştır).

K.lık (μm)	Her Birim Alan için Ağırlık (g/dm^2)	Her Birim Alan için Amp.Saat	Farklı Akım Yoğunluklarında Elde Edilen Kaplama Kalınlığında Zaman Değişimi									
			0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	8	10
2	0.18	0.17	20	10	6.8	5.1	3.4	2.6	2	1.7	1.3	1
4	0.36	0.34	41	20	14	10	6.8	5.1	4.1	3.4	2.6	2
6	0.53	0.51	61	31	20	15	10	7.7	6.1	5.1	3.8	3.1
8	0.71	0.68	82	41	27	20	13	10	8.2	6.8	5.1	4.1
10	0.89	0.85	100	51	34	26	17	13	10	8.5	6.4	5.1
12	1.10	1.00	120	61	41	31	20	15	12	10	7.7	6.1
14	1.20	1.20	140	71	48	36	24	18	14	12	8.9	7.1
16	1.40	1.40	160	82	54	41	27	20	16	14	10	8.2
18	1.60	1.50	180	92	61	46	31	23	18	15	11	9.2
20	1.80	1.70	200	100	68	51	34	26	20	17	13	10
40	3.60	3.40	410	200	140	100	68	51	41	34	26	20

2.2.3 Akım ve metal dağılımı

Şekli bir malzeme için, yüzeyin herhangi bir noktasındaki gerçek kalınlık, o noktadaki akım yoğunluğuna bağlıdır. Herhangi bir noktadaki akım yoğunluğu elektrokaplama yapılan malzemenin yüzeyine akımın nasıl dağıldığının belirlenmesiyle bulunur. Nikel kaplamada, akım dağılımı büyük ölçüde geometrik faktörlerle belirlenir, yani parçanın şekli, anoda göre parçanın göreceli yerleşimi, kaplama banyosuna parçaların nasıl yerleştirildiği ve sistemin boyutları önemlidir. Elektrokaplanacak en basit nesneler dışında neredeyse her nesnenin anoda daha yakın olan çıkıntılı yüzeyleri vardır, bu sebeple her tarafında aynı kalınlığa sahip bir nikel kaplamanın oluşturulması zordur. Çıkıntılardaki akım yoğunluğu anoda daha yakın olduğundan ve beraberinde elektron akışına daha düşük direnç gösterdiğinden dolayı daha büyüktür. Buna karşılık, gömülü alanlar anottan daha uzaktır ve elektron akımına daha büyük direnç göstermektedir. Dolayısıyla daha düşük akım yoğunluğuna sahip olacaktır. Kuşkusuz bunun anlamı, çıkıntılı alanlar gömülü alanlara göre daha kalın kaplamalar göstermektedir.

Elektrokaplama banyosunda kaplanan parçaların geometrisi akım dağılımına en büyük etkiyi yaptığı için, metal dağılımı ile eşdeğerdir. Bu sebeple kalkanlar ve yardımcı anotlar kabul edilebilir kalınlık eşdağılımını elde etmek için kullanılmaktadır. Kalkanlar iletken olmayan malzemelerden yapılır ve anodun, katodun veya elektrotlar arasına elektron akışını engellemek veya kontrol etmek için yerleştirilir. Yardımcı anotlar çözünebilir veya çözünmez malzemelerden olabilir ve birinci anotlara göre katoda daha yakın tutulur böylelikle elektron akımını gömülü veya katottaki nispeten küçük bir alan üzerine yönlendirmek mümkün olur. Bilgisayar modellemesi ile geometrik etkilerin analizi ilgi çekmeye başlamıştır [50].

2.2.4 Dağıtma gücü

Geometrik faktörlere ilave olarak metal dağılımı, katot polarizasyonu, katot verimi-yük yoğunluğu ve çözeltinin elektriksel iletkenliği gibi faktörlerden etkilenir [51]. Akım dağılımına etki eden faktörler arasındaki karmaşık ilişki ve dolayısıyla metal dağılımı “dağıtma gücü” olarak isimlendirilir. Yüksek bir dağıtma gücüne sahip bir çözelti, gömülü ve çıkıntılı alanlara neredeyse eşit kalınlıkta metal biriktirme gücüne sahiptir. Örneğin, bakır siyanür çözeltilerinde, yüksek katot polarizasyonu ve uygun katot etkinliği-akım yoğunluğu ilişkisi (katot etkinliği düşük akım yoğunluğunda daha düşüktür) mükemmel bir dağıtma gücüne sahip bir çözelti ile sonuçlanır. Daha önce de bahsedildiği gibi, katot polarizasyonu ve akım etkinliği basit tuzlarla formüle edilmiş asidik nikel kaplama çözeltilerinin dağıtma gücüne belirgin bir etkide bulunmaz. Katot polarizasyonu düşüktür, katot etkinliği yüksektir ve nispeten 1 A/dm² üzerinde sabittir.

Dağıtma gücü relatif değerler vermek üzere ölçülebilir [52]. Ölçümler, nikel elektrokaplama çözeltilerinin dağıtma gücünün bir dereceye kadar akım yoğunluğunu düşürerek, çözeltinin elektriksel iletkenliğini ve anot-katot arasındaki uzaklığı artırarak ve pH ile sıcaklığı yükselterek geliştirilebileceğini göstermektedir. En iyi dağıtma gücüne sahip nikel kaplama çözeltisi yüksek bir derişimde susuz sodyum sülfat içermektedir; ayrıca akım yoğunluğu arttıkça dağıtma gücünün düştüğü görülmektedir [53].

2.2.5 Seviyeleme ve mikro dağıtma gücü

Bir elektrokaplama çözeltisinin tercihen yüzeydeki hataları ve çizikleri kapatma yeteneği seviyeleme olarak bilinir. Kaplama hataları ve ince çatlakları doldurur,

sonuç olarak onları çevreler ve birikimin kalınlığı arttıkça yüzey daha yumuşak hale gelir.

Mikro-dağıtma gücü, bir elektrokaplama çözeltisinin küçük yarıkları hiçbir seviyeleme etkisi göstermeksizin bir hatanın veya çatlağın çevresini takip edebilme yeteneğidir [54]. Katkısız nikel kaplama çözeltilerinin mükemmel mikro-dağıtma gücü vardır, ancak seviyeleme yeteneği düşüktür. Özel olarak adsorplanan organik katkı maddeleri olmadığında, mikropiklerde ve mikro-oyuklarda yük yoğunluğu her yönde eşittir, bunun sebebi pek çok nikel elektrokaplama çözeltisinin düşük polarizasyonu ve yüksek katot etkinliğidir.

2.2.6 İç gerilim

İç gerilim, elektrokristallendirme prosesinin bir sonucu olarak kaplama içinde oluşan kuvvetlere ve/veya hidrojen, kükürt ve diğer elementler gibi safsızlıkların da beraberce birikmesine karşılık gelmektedir [55]. İç gerilim gerilmeli (büzülebilir) veya baskılı (genleşebilir) tabiattadır. Gerilmeli gerilim içeren kaplamalarda, örgüdeki nikel atomları arasında ortalama uzaklık denge değerinden daha büyük olduğu için atomları birbirine daha yakın hale getirmek üzere bir güç oluşturur. Gergin gerilimli kaplama ana malzemedan ayrıldığı zaman büzülmeye uğrar. Buna ilave olarak, ince bir katot levha tek bir tarafından elektrokaplama uğratılırsa (arka kısmı boyanarak ve sadece ön tarafı anoda karşı bırakılarak), gerilimden dolayı levha anoda doğru kıvrılıp bükülecektir. Baskı gerilimli birikimlerde, atomlar birbirine daha yakındır ve bir kuvvet bunları birbirinden uzaklaştırmaya çalışır. Ana malzemedan ayrıldığı zaman, baskı gerilimli birikimler uzamaya başlar ve tek bir tarafı boyanmış ince bir levha anottan uzağa doğru bükülür. Yer değiştirme teorisi, elektro-birikmelerde iç gerilimin başlangıç noktasına mantıklı bir açıklama getirmektedir [56, 23].

2.2.7 Yapışma

Elektro-oluşum hariç, birikim ve ana malzeme arasındaki yüksek düzeydeki yapışma bütün uygulamalarda kritik öneme sahiptir. Uygun koşullar altında, ana malzemenin kristal örgüsü birikim içine uzar (epitaksi). Epitaksiyel gelişim ticari elektrokaplama nadiren gerçekleşir; ancak, yapışma metal atomları arasındaki itme kuvvetlerinden dolayıdır. Elektrokaplanmış metal atomları ana malzemenin atomlarına karşı olacak şekilde kendilerini yerleştirir ve metalik, kovalent, iyonik,

polar veya diğ er tür bağların oluşmasıyla sonuçlanan atomlar arası kuvvetlerle yüzeye tutunur. Elektrokaplama m kemm l yapışma, bağ kuvveti zayıf bileşenin gerilim kuvvetinden daha büyük olduğu durumlarda gerçekleşir; yani, kantitatif bir test ile yapışmanın ölçülmesinde hata arayüzeyde değil, birikim içinde veya ana malzeme içinde gerçekleşir [57, 58].

2.3 Nikel Elektrokaplamanın Tarihçesi

Dr. Isaac Adams Jr., Harvard  niversitesi ve Paris Tıp Okulu'nda eğitim görmüş bir tıp doktorudur. Birleşmiş Devletler'de nikel kaplamayı ticarileştiren ilk kişidir ve patentlediği proses, şirketine ticari nikel kaplamasında 1869-1886 yılları arasında bir tekel olma yolunu açmıştır. Patenti saf nikel amonyum sülfat kullanımını içermekteydi.

Remington, Boston'da yaşayan bir Amerikalı olup 1868'de nikel amonyum klorür elektrokaplama çözeltisini pazarlamaya sunmuştur. Weston borik asit kullanımını önermiş ve Bancroft ise nikel anot malzemelerinin etkili çözünmesinin sağlanması  hayati öneme sahip olduğunu ilk farked en kişi olmuştur [34, 35].

Profesör Oliver P. Watts Wisconsin  niversitesi'nde görev yapmaktaydı ve bu gelişmelerin çoğundan haberdar idi; 1916 yılında nikel sülfat, nikel klorür ve borik asitten oluşan bir elektroliti üretmiş ve nikel elektrokaplama çözeltisinin bileşimini en uygun hale getirmiştir [36]. Bu formülün avantajlarının anlaşılması, nikel amonyum sülfat ve diğer özel çözeltilerin ortadan kalkmasına yol açmıştır. Günümüzde Watts   zeltisi geniş ölçüde uygulanmaktadır ve modern nikel elektrokaplama teknolojisi üzerine etkisi inkâr edilemez.

2.4 Nikel Elektrokaplama Prosesi

2.4.1 Kaplama  ncesi hazırlık

Nikel pek çok metal, alaşım, plastik ve diğer malzemeler üzerine biriktirilebilir, bunun için standart hazırlık ve aktifleştirme yöntemleri takip edilir, siyanürlü bakır, asitli bakır ve asitli (Wood asidi) nikel klorür gibi ara kaplamaların doğru kullanımı gözetilir. Elektrokaplama n önce malzemelerin hazırlanması için standart prosedürler elkitablarında ve ASTM standartlarında mevcuttur [57, 58].

2.4.2 Kaplanmış nikel miktarının hesabı

Katotta biriken nikelin miktarı ve anotta çözünen miktar, akım ve zaman çarpımı ile orantılı olup aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir:

$$m = 1.095 (a) (I) (t) \quad (2.1)$$

Burada m katotta biriken (veya anotta çözünen) nikel miktarı (gram), I kaplama tankından geçen akım (amper), t akımın geçtiği süre (saat) ve (a) akım etkinlik oranıdır. Orantı sabiti olan 1.095 g/amper-saat M/nF 'ye eşittir, M nikelin atomik ağırlığı (58.69), n elektrokimyasal reaksiyondaki elektron sayısı (2) ve F Faraday sabitidir (26799 amper-saat veya daha yaygın şekilde 96500 Coulomb).

Orantı sabiti, kesin değerler gerekiyor ise gerçek elektrot etkinliği oranı ile çarpılmalıdır. Nikel çözünmesi için anot etkinliği pratik elektrokaplama şartları altında hemen hemen her zaman %100'dür; yani, anot ağırlık oranı hesaplanırken a = 1 alınır. Çözeltinin pH değeri çok yüksekse ve/veya klorür iyon derişimi çok düşükse, hidroksil iyonları nikelin çözünmesinde devreye girebilir ve oksijen açığa çıkabilir. Bu beklenmedik koşullar altında nikel anodu pasifleşir ve anot çözünmesinin etkinliği sıfıra yaklaşır.

Farklı nikel kaplama çözeltilerinin katot etkinlikleri %90-97 arasında olabilir ve buna uygun şekilde, a değeri de 0.90-0.97 arasında olur. Akımın küçük bir yüzdesi katot yüzeyinde hidrojen gazı çıkışına harcanır ve katkısız bir nikel elektrokaplama çözeltisinde nikel birikiminin katot etkinliği %100'den yaklaşık %96'ya düşer. Yüksek derecede seviyeli, ayna benzeri kaplamalar vermek üzere formüle edilmiş bazı parlak nikel kaplama çözeltilerinde kaplama verimi % 90' a kadar düşmektedir [59]. Ortalama katot verimi %95.5 dir, kesin değerlerin gerekli olmadığı zamanlarda bir fikir vermesi için sıklıkla kullanılır.

Anot ve katot verimleri birbirine tam eşit olmadığı için, nikel iyon derişimi ve çözeltinin pH değeri kaplama devam ederken yavaşça artacaktır. Nikel iyon derişimindeki artış hızı katot ve anot verimleri arasındaki farka bağlıdır. Katot verimi %90-97 arasında , ve anot verimi yaklaşık %100 olduğu için, nikel iyon derişimindeki artış hızı katot verimine ve kaplama çözeltisinin tabiatına bağlıdır. Kullanılan çözünür nikel anot malzemesinin bir etkisi yoktur. Çözünür anotlarla birlikte kullanılmak üzere devreye sokulan çözünmeyen özel anot varlığında nikel iyon derişiminin artış hızı kontrol edilebilmektedir [60].

2.4.3 Nikel elektrokaplamanın amacı

Bakırla elektroooluşum, St. Petersburg, Rusya'daki Bilimler Akademisi'nden Jacobi tarafından 1838 yılında keşfedilmiştir [61]. Bottger 1843 yılında nikel elektroooluşuma tabi tuttuğunu bildirmiştir. Günümüzde nikel kaplama, korozyona ve aşınmaya karşı dayanıklı olmasından ötürü çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır. Bunun bir başka sebebi de mekanik özelliklerin,  z lti bileşimini ve çalışma şartlarını değiştirerek, alaşım yaparak ve elektrobiriktirilmiş nikel matrisi içine parçacıklar ve lifler ekleyerek değiştirilebilmesi ve kontrol edilebilmesidir

2.4.4 Elektrokristallendirme

Nikel elektrokaplama mekanizması katot filmi içinde oluşan türlerin yüzeyde adsorpsiyonu ve beraberinde belirli kristal yüzlerinin gelişmesinin engellenmesi şeklinde yürümektedir. Organik katkı maddelerinin yokluğunda, H_2 , H_{ads} ve $Ni(OH)_2$ hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle oluşan türler olup nikel birikiminin mikro-yapısal özelliklerinin çoğunu belirlemektedir [62-67].

Doymamış organik katkı maddelerinin ayna parlaklığında yüzeyler vermek üzere elektrokristallendirme prosesini değişirme mekanizması da adsorpsiyon, hidrojenlenme ve desorpsiyon kademelerini içerir. Organik molekül yüzeyde doymamış bir bağ yardımıyla tutulur, nikel kafesindeki belli bölgeler engellenir ve böylelikle farklı kristal yüzlerinin büyüme hızları değişir. Doymamış bağ katot filmindeki hidrojenle reaksiyona girer ve oluşan indirgenme ürünleri yüzeyden desorbe olur ve/veya birikime katılır. Bu proseslerin hızları doymamışlık derecesinden, organik molekülün boyutu ve şeklinden, mevcut fonksiyonel gruplardan, aromatik halkalardan ve diğer stereokimyasal faktörlerden etkilenir.

Bu genel mekanizma onaylanmış ve bireysel katkı maddeleriyle çalışmak suretiyle aydınlatılmıştır [49]. Örneğin, sodyum benzens lfonat gibi bir taşıyıcıdaki aktif grup $=C-S'$ 'dir. $=C-S$ bağlarının hidrojenolizi sonucunda (110) kristallenme yönünde adsorplanan kükürt anyonları oluştırmakta ve [100] deseninin baskın olmasına neden olmaktadır. Kükürt birikime sülfür şeklinde katılır. $25 A/dm^2$ altında sakarindeki aktif gruplar olan $=C-S$ ve $S=O$ grupları hidrojenle reaksiyona girerek kükürt anyonları oluştırur ve bunlar beraberce birikir ve (110) yönünde büyümeyi baskılar, böylece [100] deseninin oluşması kolaylaşır ve birikimlerin yüzeyinde [100] düzlemi uzar, ancak bu akım yoğunluğundan sonra, adsorplanmış $C=C$ ve $C\equiv C$ bağları da

hidrojenlenir. Bu hidrojen iyonlarının indirgenmesini hızlandırır ve katot filmindeki pH'yi artırır, aynı zamanda kolloidal bir nikel hidroksit süspansiyonu oluşur. Kolloidal nikel hidroksitin seçimli adsorpsiyonu (100) yönünde büyümeyi azaltır, [211], [211] + [111] ve [111] desenlerinin oluşmasını kolaylaştırır. Kükürtsüz parlatıcıların aktif grupları arasında C=C, C≡C, C≡N ve diğerleri bulunmakta olup bunların kristal büyümesini değiştirme mekanizmasında da hidrojenlenme, katot filminde artan alkalilik, çökme ve kolloidal nikel hidroksit tarafından kristal büyümesinin azaltılması ve [211] ile [111] desenlerinin kristalografik özelliklerinin baskın hale gelmesi söz konusudur. Kükürt içeren ve kükürtsüz organik katkı araçlarının kristal büyümesini etkilemeyi içeren iki mekanizma bu sebeple birbirinden oldukça farklıdır, ve karmaşık kükürtlü bileşikler, örneğin sakarin, her iki özelliği de sergilemektedir. Organik katkı maddeleri varlığında atımlı ters çevrilmiş akımın etkisi de çalışılmıştır [68, 69].

Parlaklık, yüzeydeki mikroyapısal bileşenler ışığın dalgaboyundan daha büyük mesafelerde değişmeyen bir düzlem oluşturur ise ortaya çıkmaktadır [52, 53]. Parlaklık için gerekli kriter bu sebeple basit düşünüldüğünde sadece ince taneli birikimlerin oluşturulması değildir, esas kriter düz kristallerin oluşturulmasıdır. Kompleks bir taşıyıcı, parlatıcı ve yardımcı parlatıcı karışımının beraberce nasıl hareket ederek bu kriterleri yerine getirdiğini anlamak daha ileri aydınlatmaya gerek duyabilir, ancak Edwards'ın klasik çalışmasında ilk kez tarif edilen sinerjik etkiler muhtemelen burada görev almıştır [70].

2.4.5 Kükürdün nikel elektrokaplama içindeki etkileri

Kükürdün ilave edilmesinin pek çok önemli etkisi vardır. Kükürt, kükürtsüz nikelle karşılaştırıldığında parlak nikelin elektrokimyasal reaktifliğini artırır ve bu etki korozyon performansını artırmak için çok tabakalı kaplamalarda uygulanır. Kükürdün yan yana biriktirilmesi, elektro-biriktirilmiş nikelin iç gerilimini gergin (büzülebilir) halden baskılı (genleşebilir) hale çevirir ve nikel atomundan ciddi ölçüde daha büyük olan sülfür anyonunun ilavesi nikel atomlarını kristal örgüsünde baskılıyor olmalıdır. Taşıyıcılar iç gerilimi kontrol etmekte bu sebeple faydalıdırlar. Buna ilave olarak, kükürt sertliği artırır ve elektro-biriktirilmiş nikelin uzama yüzdesini düşürür [1,71].

2.5 Nikel Elektrokaplama Karakterizasyonu

2.5.1 Kalite kontrolü

Proses kalite kontrolü ana bileşenlerin derişimlerini belirlenen sınırlar içinde tutmak, pH, sıcaklık ve akım yoğunluğunu kontrol etmek ve nikel elektrokaplama çözeltilerinin saflığını korumak olarak özetlenebilir. Ürün kalite kontrolü kavramının içinde kaplama hatalarının giderilmesi, elektrokaplama önce substratların düzgün hazırlanması ve belirlenen ürün gereksinimlerinin karşılandığını doğrulamak amacıyla testler yürütmek te vardır. Çizelge 2.3'deki temel nikel elektrokaplama faktörleri kalite kontrolle ilgili hesaplamalarda sıklıkla ihtiyaç duyulan unsurlardır.

Çizelge 2.3 : Nikel elektrokaplama faktörleri.

	Sembol	Ni
	Atom ağırlığı	58.69
	Valans değeri	2
	özkütle	8.9
Nikel	% 100 katot veriminde kaplama hızı	1.095 gr.Am-h ⁻¹
Nikel sülfat	NiSO ₄ .6H ₂ O	% 22.3 nikel
Nikel klorür	NiCl ₂ .6H ₂ O	% 24.7 nikel
Nikel sülfamat	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂	% 23.2 nikel
Nikel karbonat	NiCO ₃	% 46 nikel (yaklaşık)

2.5.2 Proses kontrolü

Kaplama banyosunun bileşimini kontrol etmek, elektro-biriktirilmiş nikelin kalitesine katkıda bulunan en önemli faktörlerden biridir. Başlangıçta banyo, belirlenen bileşimde hazırlanmalı, uygun pH'ye ayarlanmalı ve kullanımdan önce saflaştırılmalıdır. Bu sebeple çözeltinin bileşimi ve pH değeri belirlenen sınırlar içinde tutulmalı metalik, organik ve gaz maddelerle kirlilik önlenmelidir.

2.5.3 Safsızlıkların kontrolü

Anorganik, organik ve gaz safsızlıklar normal işleyiş boyunca nikel kaplama çözeltilerine girebilir. Bu safsızlıkların kaynaklarını bertaraf etmek kaplamaların kalitesini artırdığı kadar, üretkenliği ve kâr marjını da yükseltir. Anorganik kirleticiler pek çok kaynaktan gelebilir, bunlar arasında teknik kalitede nikel tuzları, sert su, asit daldırma tanklarından bulaşmalar, havada uçan tozlar, metalik daldırılmalı ısıtıcıların çift kutuplu saldırısı, sırdaki çatlaklardan tank malzemesinin korozyonu,

anot çubuklarının korozyonu, tankın üstündeki yapılardan gelen kirlilik ve çözeltiye düşen ve kaldırılmayan parçalardan gelen kirlilik sayılabilir.

Çizelge 2.4’de nikel kaplama banyolarındaki anorganik, metalik safsızlıklar için maksimum sınırlar verilmiştir. Pek çok anorganik malzeme tarafından kirlenme derecesi sürekli süzme ve 0,2-0,5 A/dm² düşük akım yoğunluklu elektrolizle kontrol edilebilir. Filtreden gelen çözelti kompartmanın dibine pompalanır, oluklu katot levhalara gelir, barajdan geçer ve tankın elektrokaplama bölgesine gelir. Tankın uzak ucunda, dipte bulunan bir çıkıştan çıkar ve filtreye geri döner. Katı parçacıklar ve çözünebilir metalik safsızlıklar (örneğin bakır, çinko ve kurşun) bu prosedürle aynı anda giderilir. Krom, bakır, demir, çinko ve kurşun safsızlıklarının nikel birikimlerinin bazı özellikleri üzerine etkileri çok sene önce incelenmiştir ve buradaki bilgi hâlâ faydalıdır [72, 73].

Çizelge 2.4 : Nikel kaplama çözeltilerinde safsızlıklar için maksimum derişimler.

Safsızlık	Maksimum konsantrasyon (ppm)
Krom	10
Bakır	30
Demir	50
Kuşun	2
Çinko	20
Kalsiyum	^a

Not: Çözelti formülasyonunda kompleksleşme araçları bulunduğu takdirde pek çok kirlletici bir arada bulunuyorsa bu sınırlar farklı olacaktır.

^aKalsiyum yaklaşık 0,5 g/L doyma noktasında çökecektir, ancak kesin doyma noktası çözelti pH değerine bağlıdır.

Organik kirlleticiler pek çok kaynaktan ortaya çıkabilir, örneğin cilalama bileşikleri, başüstü konumda bulunan teçhizattan damlayan yağ, anot torbalarından gelen apre, plastik anot torbalarındaki dalgalı yağlayıcılar, terbiye edilmemiş kafes kaplamaları veya konaklayıcı lakeler, çeşitli tür maskeleyme bandı üzerindeki yapıştırıcılar, ıslatıcı araçlardan gelen bozunma ürünleri, hidrojen peroksitteki organik kararlılaştırıcılar, sprey boya, ve yeni veya yamalanmış kauçuk tank contaları sayılabilir.

Pek çok organik bileşik nikel kaplama çözeltilerinden etkin bir şekilde giderilebilir, bu ister yığınsal, ister sürekli bir tarzda olabilir. Yığınsal temelde, çözelti boş bir tanka aktarılır, 60-70°C’ye ısıtılır, en az 6 g/L aktif karbon içeren bir bulamaçla

birçok saat karıştırılır, durulması beklenir ve kaplama tankının içine süzülür. Genellikle bu tür bir işlemden sonra tam bir kimyasal analiz yapmak ve çözeltinin bileşimini ayarlamak gerekir.

Organik kirliliğin tekrarlayan bir sorun olduğu çözeltiler için, küçük miktarlarda taze aktif karbonla sıklıkla kaplanan bir filtre üzerinde çözeltinin sürekli devrettirilmesi tavsiye edilir. Sürekli karbon filtrelemesi kullanıldığında, çözeltideki ıslatma aracı yenilenmeli ve nikel birikimlerinin oyulmasını önlemek için daha dikkatle kontrol edilmelidir. Şiddetli organik kirlilik durumunda, çözeltiyi karbon ile muamele etmeden önce hidrojen peroksit ile reaksiyona sokmak gerekli olabilir [74].

Nikel kaplama çözeltilerinin gazlarla kirlenmesi çoğunlukla hava ve karbondioksit ile olur. Küçük miktarlarda çözünmüş hava, damla deseniyle karakterize edilen bir oyulmaya neden olabilir. Kaplama çözeltisinde çözünmüş hava genellikle, çözelti devrettiriliyorsa, pompalama sistemindeki havanın yüklenmesi takip edilebilir. Bu olursa, devrettirme pompası ve vanalar kontrol edilmeli ve gerekiyorsa değiştirilebilir. Nikel kaplama çözeltileri, normal çalışma sıcaklığından en az 6 °C daha yukarı bir sıcaklığa birkaç saat ısıtıldığı takdirde çözünmüş havadan temizlenebilir. Kaplamaya devam etmeden önce çözelti çalışma sıcaklığına soğutulur. Bir nikel kaplama çözeltisindeki çözünmüş karbon dioksit genellikle pH'yi artırmak için ortama nikel karbonat ilave edildikten sonra bulunur, giderilmesi sıcak nikel kaplama çözeltilerinden birçok saat boyunca olur. Karbon dioksit içeren çözeltiler derhal kullanılmak üzere zamanlanmışsa, normal kaplama sıcaklığının 6°C veya daha üstünde 1 saat kadar ısıtma ve havayla çalkalama yapılarak kullanılmalıdır.

Parlak nikel kaplama üzerine safsızlıkların etkileri: Metalik ve organik safsızlıklar parlak nikel elektrobirikmesini aşağıdaki şekillerde etkiler [75-77]:

- Demir özellikle yüksek pH'de sertlik oluşturabilir.
- Kalsiyum, çözeltideki konsantrasyonu 60 °C'de 0,5 g/L değerini aştığı zaman kalsiyum sülfat şeklinde çökmesinin sonucu olarak iğnemsı sertliğe neden olur.
- Krom, kromat şeklinde koyu damarlara sebep olur, ayrıca yüksek akım yoğunluklu gazlama ve soyulma etkileri de verir. Organik türlerle çözeltide

veya katotta üç değerlikli formuna indirgendikten sonra, krom demir, silisyum veya alüminyum ile gözlenen pus ve sertlik etkilerini oluşturabilir.

- Bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun düşük akım yoğunluğu alanlarına etki eder, pus ve koyu-siyah birikimler oluşturur.
- Organik kirleticiler parlak bir birikim üzerinde pus veya bulut etkisi oluşturabilir veya mekanik özelliklerin azalmasına sebep olabilir. Pus bozuklukları geniş veya dar akım yoğunluk aralığında oluşabilir.
- Mekanik bozukluklar makro-çatlama olarak bilinen saç teli görünümündeki çatlaklar oluşturur ve kaplama çözeltideki kirlilikten dolayı yeterli gerilim altında kalırsa ortaya çıkabilir. Bu çatlaklar genellikle daha ağır kalınlıklarının bulunduğu alanlarda ortaya çıkar, ancak sadece bu alanlarla sınırlı değildir.

Çinko ve bakırla kirlilik çoğu zaman çinko esaslı kalıp dökümlerinin kafeslerden kaplama tankına düşerek çözünmesi ve orada kalmasına göz yumulmasıyla ortaya çıkmaktadır. Nikel kaplamadan önce yapılan yetersiz yıkama/durulama işlemi metalik malzemelerin sürüklenmesini hızlandırır. Kadmiyum ve kurşun varlığı birkaç kaynakla açıklanabilir, bunlar arasında kurşun sırlı teçhizat ve tanklar, saf olmayan tuzlar ve zayıf yıkanmış kafesler üzerinde diğer kaplama çözeltilerinin bulaşması söylenebilir. Krom, kromu alınmamış kafes uçları üzerine nikel çözeltisinin gelmesi ile taşınır veya krom tankında kullanılmış zayıf bakımlı kafeslerde bulunabilir, bunlar kafes kaplamasının boşluklarına, ceplerine ve yırtıklarına krom kaplama çözeltisi hapsetmiş durumdadır.

2.6 Saflaştırma Teknikleri ve Yenibir Banyo Oluşturma

Saflaştırma teknikleri ve yeni bir banyo oluşturma: Aşağıdaki prosedürler teker teker veya birlikte kullanılarak nikel elektrokaplama çözeltilerinin saflaştırılmasında kullanılabilir:

Yüksek pH muamelesi, pH 5-5,5 elde edilene kadar sıcak çözeltiye nikel karbonat ilave etmekle yapılır. Bu, demir, alüminyum ve silisyum gibi metallerin hidroksitlerini çöktürür ve diğer safsızlıkları absorplar. Hidrojen peroksit ilavesi demiri üç değerliğe yükseltir ve yüksek pH'ta daha kolay çökmesini sağlar, ayrıca

organik safsızlıkları çabucak yok eder. Aktif karbonla muamele organik safsızlıkları giderir. Elektrolitik saflaştırma pek çok zararlı metalik ve organik safsızlığı giderir.

Taze hazırlanmış bir çözelti için tam bir saflaştırma prosedürü aşağıdaki adımları içerir:

- Nikel sülfat ve nikel klorürü sıcak suda, 38-49 °C'de istenen hacmin yaklaşık % 80'inde çözmek için ayrı bir muamele tankı kullanın (kaplama tankını kullanmayın).
- %30 hidrojen peroksitten litre başına 1-2 mL koyun, hafifçe çalkalayın ve 1 saat kendi haline bırakın.
- Litre başına 1,2-2,5 g aktif karbon ilave edin ve iyice karıştırın.
- 66 °C'ye ısıtın, sonra çözeltiye karıştırarak 1.2-2.5 g/L nikel karbonat ilave edin ve pH'yi 5.2-5.5'e ayarlayın. Daha fazla nikel karbonata ihtiyaç duyulabilir ve karışım karbonatın çözünmesine yardımcı olmak için karıştırılmalıdır. Kendi haline 8-16 saat bırakın.
- Kaplama tankına süzün.
- Borik asidi ilave edip çözün; su ekleyerek banyoyu istenen hacme getirin.
- Katot olarak yüzey alanı büyük, nikel kaplanmış oluklu çelik levhalar kullanın ve elektrolitik olarak saflaştırın. Ortalama katot akım yoğunluğu 0.5 A/dm² olmalı ve muamele litre başına 0.5-1.5 A-h çözeltiden geçene kadar devam ettirilmelidir. Çözelti karıştırılmalı ve sıcaklık 49-60 °C'de tutulmalıdır. Normal akım yoğunluğunda birikim hazırlayın ve görünüş, gerilim ve kükürt içeriğini kontrol edin; uygun değilse, elektrolitik saflaştırma işlemini değerler kabul edilene dek sürdürün.
- Yalancı katotları çıkarın ve çözeltinin pH değerini istenen değere ayarlayın.

2.7 Ürün Kontrolü

Başarısız şekilde elektrokaplanmış parçalarda kaplama hatalarının tabiatı, kalite sorunlarının kaynağını gösterebilir. Ürün kalitesinin diğer yönleri elektrokaplamadan ve nikel elektrobirikimlerinin test edilmesinden önce metallerin hazırlanmasını içermektedir.

2.7.1 Kaplama Hataları

Yaygın hatalar arasında sertlik, oyulma, kabarma, yüksek gerilim ve düşük süneklik, renk kayması, yüksek akım yoğunluk alanlarında yanma ve kalınlık özelliklerini karşılayamama sayılabilir [74-77].

- Sertlik genellikle birikimdeki çözünmeyen parçacıkların girişinden ortaya çıkar. Parlak nikel banyolarında, katoda yakın olan yardımcı anotta oluşmuş klor organik katkı maddeleriyle reaksiyona girerek çözünmeyen parçacıklar oluşturabilir. Çözünmeyen parçacıklar, temel metalin tam olmayan cilalanmasından ortaya çıkabilir. Böylece metalin çıkıntıları yüzeyden çıkıntı yapar, yüzeyin tam olmayan temizlenmesi sonucunda yüzeyde toprak parçaları kalır, düzgün temizlenmemiş kafeslerden düşen ince levhalar şeklindeki birikimler olabilir, metal cilalama işlemlerinden ve diğer aktivitelerden tanka toz gelebilir, çözünmeyen tuzlar taşınabilir ve anot malzemesinden metalik kalıntılar gelebilir.
- Tam olmayan cilalama, temizlemeden gelen sertlik ve yetersiz kafes bakımından iyi ev bakımı, düzenli inceleme ve kontrolle kaçınmak mümkündür. Tozlardan kaynaklanan sertlik yüzey hazırlama ve metal cilalama işlemlerinden izole ederek, temiz hava kaynağı oluşturarak, ve tankların yakınında ve üstündeki kirleri gidererek kontrol edilebilir. Kalsiyum sülfatın çökmesinden kaynaklanan sertlik demineralize su kullanarak giderilebilir. Çözeltinin saatte en az bir kere devrettirilmesi suretiyle sürekli süzme işlemi sertlik sorunlarını azaltmak için önemlidir. Anot kalıntıları anot torbaları içinde kalmalıdır, torbaların zarar görmesi engellenmeli ve çözelti seviyesinin torbaları aşması önlenmelidir.
- Oyulma, hava veya hidrojen kabarcıklarının kaplanan parçalara yapışması dahil olmak üzere pek çok faktörden ileri gelir. Hava, daha önce bahsedildiği gibi dışarı atılmalıdır. Yapışan hidrojen kabarcıklarından ileri gelen oyulma, kimyasal olarak dengesiz olan bir çözeltiden, pH çok düşük olduğu için veya yetersiz çalkalama yapıldığı için ortaya çıkabilir. Karmaşık bileşenlerin yanlış bir şekilde kafese yerleştirilmesi, ıslatma veya oyulma önleme araçlarının derişimlerinin çok düşük olması, uyumsuz ıslatma araçlarının kullanılması, organik kirleticilerin bulunması, bakır iyonları ve diğer anorganik safsızlıkların var olması, temel malzemenin yetersiz bir şekilde temizlenmesi,

yağlı damlacıklar oluşturabilecek organik katkı maddelerinin yetersiz çözünmesi oyulma olayına yol açar. Bu sebeplerle noktacıklanma olayından kaplama çözeltisinin bileşimini belirlenen sınırlarda tutarak, pH ve sıcaklığı kontrol ederek ve her tür safsızlığın çözeltiye girmesini önleyerek kaçınmak mümkündür.

- Kabarma genellikle kaplamadan önce kötü veya yanlış yüzey hazırlamanın sonucu olarak zayıf bir yapışmadan ileri gelir. Kabarma, yağ, kir veya oksitlerden tam olmayan giderme ile, cilalama bileşiklerinden metal sabunlarının oluşmasıyla veya temizleme çözeltilerinden silika filmlerinin gelmesiyle de ilişkilidir. Çinko esaslı kalıp dökme veya alüminyum dökme kullanıldığı zaman, kaplama sırasında veya hemen sonrasındaki kabarma yüzey gözenekliliği ve kaplama çözeltisini kaplamanın altına iten hatalı oluşumlardan dolayı olabilir.
- Yüksek gerilim ve düşük süneklik, genellikle organik katkı maddeleri dengesiz olduğunda ve safsızlıklardan dolayı oluşur.
- Düşük akım yoğunluklu alanlarda renk kayması çoğunlukla kaplama çözeltisindeki metalik kirlenmenin bir sonucudur. Etkiler sistematik olarak, bir Hull hücre katodunda tekrarlanabilir akım yoğunluklarında kaplama yaparak değerlendirilebilir. Hull hücreleri, kaplama tedarikçilerinde mevcuttur ve nikel tahmin edilebilir akım yoğunlukları boyunca standart bir panel üzerine biriktirilebilecek şekilde şekillendirilebilir. Panelin yüzü boyunca akım yoğunluğundaki değişimler paneli anoda belirli bir açıyla tutarak elde edilebilir.

L şeklini alacak şekilde bükülmüş paneller ve anoda bakan gömülü alanı kaplanmış olan paneller de düşük akım yoğunluğu alanlarında renk kaymasını değerlendirmek için kullanılabilir ve bunlar sertlik sorunları hakkında bilgi verebilir.

- Yüksek akım yoğunluklarında yanma, tankın içine indirildiği için, kafes üzerindeki en düşük parçalara redresör üzerindeki tam yükü uygulamaktan oluşabilir. Bu durum azaltılmış bir yükleme yaparak veya kafesin daldırılması sırasında akımın rampalar şeklinde artırılması ile kontrol altına alınabilir. Yanma bazen, kirlenmiş aktif karbonla çözeltiye giren fosfatların varlığı ile

ilgilidir. Organik katkı maddelerinin yanlış olan düzeyleri yanmaya yol açabilir.

- Kalınlık spesifikasyonlarını karşılamadaki hatalar en çok, uygulanan akımın çok düşük ve/veya kaplama süresinin çok kısa olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan kaçınmak için kaplanacak parçaların alanları ölçülür, belirlenen akım yoğunluğu için gerekli toplam akım hesaplanır ve uygun bir zaman belirlenerek kaplama yapılır. Kalınlık gereksinimlerini karşılayamama için bir başka büyük sebep düşük akım yoğunluklu alanlarda yetersiz birikimlere yol açan, her tarafta eşit olmayan akım dağılımıdır. Zayıf elektrik temasları ve kaçak akımlar da ince birikimlere yol açabilir. Anot ve katot çubukları, kancaları ve temas alanları temiz tutulmalıdır.

2.7.2 Nikel kaplamaların özelliklerini kontrol ve test etme

Elektro-biriktirilmiş nikel kaplamalarının test edilmesi için gereksinimler uygulamaya göre değişiklik gösterir. Dekoratif uygulamalarda birikimin görünüşü ve kalınlığı düzenli aralıklarla kontrol edilip gözlenmelidir. Kaplanmış yüzey kabarma, sertlik, oyuk, çatlak, renk kayması, lekeler ve kaplanmamış alanlar gibi hatalardan uzak olmalıdır. Yüzeyin aynı zamanda gerekli son kata da sahip olması gerekir, bunlar parlak, saten veya yarı parlak olabilir. Dekoratif çok tabakalı kaplamalarda, birikimlerin kükürt içerikleri, tekil tabakaların görelî kalınlıkları, yarı parlak nikel tabakanın sünekliği ve tekil tabakalar arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkı kontrol edilmelidir. Korozyon performansı ve yapışma gereksinimleri de belirlenebilir ve bunlar ilave testlere gerek duyabilir.

Fonksiyonel ve elektrokaplama uygulamalarında, sertlik, süneklik ve iç gerilimin gözlenmesi gerekebilir, buna ilave olarak kalınlık ve görünüm de önemlidir. Bazı test yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır:

2.7.2.1 Kalınlık

ISO Standart 2177 [23] kaynağında belirtilen kulometrik yöntem ve ASTM Standart B 504 [57] yöntemi krom ve nikel kalınlıklarını ve varsa bakır kaplama altının kalınlığını ölçmek için kullanılabilir. Kulometrik yöntem, test edilen bileşenin küçük, dikkatle tanımlanmış bir alanının kaplamasını kaldırmak için gerekli elektrik enerjisinin miktarını ölçer. Bir hücre test yüzeyine yapıştırılır ve uygun bir

elektrolitle doldurulur; sonra bir katot sokulur. Bileşen anot yapılır ve devre bir elektronik kulometre üzerinden güç kaynağına bağlanır. Elektronik kulometre doğrudan coulomb olarak okuma yapabilir ve modern cihazlarda doğrudan kalınlık ölçülebilmektedir. Kaplamanın kaldırılmasında sona yaklaşma, uygulanan gerilimde ciddi bir değişimin olmasıyla gösterilir. Üretimin rutin kontrolü için, nikel kalınlığının tahripsiz olarak bir manyetik sayaç yoluyla gözlenmesi ve aralarda sayacın standart örneklerle kalibre edilmesi uygundur. Beta geri saçılma, X-ışını spektrometri ve eddy akımı için cihazlar mevcuttur. Kalınlığın ölçülmesi için hâlâ kullanılan geleneksel bir yöntemde, kaplanan kısmın metalografiksel olarak hazırlanmış kesitin mikroskopik olarak incelenmesi kullanılır, ancak zaman alıcı, pahalı ve tahrip edicidir. ASTM standart B 659 [57], farklı substratlar üzerinde elektro-biriktirilmiş kaplamaların kalınlığını ölçmek için genel bir yöntem sunmaktadır.

2.7.2.2 Korozyon testi

Korozyon performansı belirtilmiş olduğu zaman, elektrokaplamacının belirli sayıda üretim parçası üzerinde hızlı korozyon testleri gerçekleştirmesi beklenebilir. Üç hızlı korozyon testi uluslararası camiada kabul görmüştür. Bunlar, bakırla hızlandırılmış asetik asit tuz püskürtmesi (CASS), Corrodokote ve asetik asit tuz püskürtme testi. CASS ve Corrodokote testleri geleneksel kromun tek tür krom kaynağı olduğu zamanlarda geliştirilmiştir; mikrodiskontinü krom kaplamaların değerlendirilmesinde kullanıldığında, yüzeyin görünüşü gerçek çevrelere oranla daha hızlı bozunmaktadır. Bu üç test için ayrıntılar ISO Standart 1456 ve ASTM Standart B 368 (CASS) ve B 380 (Corrodokote) [57] yöntemlerinde verilmiştir.

CASS ve diğer korozyon test gereksinimleri ASTM standart spesifikasyon B 456 [57] içinde çelik, çinko alaşımları veya bakır alaşımlarına uygulanan nikel ve krom kaplamaları belirtilmiştir. Plastikler üzerine yapılan nikel ve krom kaplaması için benzer bilgiler ASTM Standart spesifikasyon B 604'te verilmiştir [57].

2.7.2.3 Çevre kirliliğini önleme

Çevre kirliliğinin önlenmesi, işyerinde sağlığın ve güvenliğin korunması üzerine yönetmelikler nikel ve krom elektrokaplama teknik ve ticari olarak etkilemiştir. Teknik olarak, son 25 yılda ciddi miktarda araştırma gayreti gösterilerek zararlı maddeler için alternatifler bulunmuş ve hükümetin çıkardığı yönetmeliklere uyacak

proses değişiklikleri yapılmıştır. Örneğin, üç değerlikli krom altı değerlikli kromun yerini almış, kadmiyumun yerine çinko-nikel alaşım birikimleri geçmiş, plastiklerin üretiminde kromatlar yerine permanganatlar kullanılmış, nikel elektrokaplama proseslerinde kumarin kullanımından kaçınılmış ve alkali siyanürsüz bakır elektrolitler geliştirilmiştir, böylelikle kirlilik önleme düşünceleri büyük yol almıştır. Ticari olarak, kirlilik kontrolü elektrokaplama maliyetlerini artırmış ve sadece marjinal olarak kâr elde eden bazı tesisler piyasadan çekilmiştir. Birleşik Devletler'de nikel elektrokaplama işiyle uğraşan tesislerin sayısı günümüzde 2800 iken bu sayı 1970'te 3500 civarında idi [55].

1970'lerin başlarında kaplama kirlilik önlenmesi ve kontrolü üzerine büyük bir direnç varsa da, Birleşik Devletler'deki pek çok elektrokaplamacı ve dünyadaki diğerleri mevcut yönetmeliklere uymaktadır. Bazı hallerde tuzların ve metallerin geri kazanımı ve yeniden dönüşümü, su ve enerjinin korunması ile birleştirildiğinde uyum masrafını kısmen karşılayan ekonomilere yol açmıştır. Bir elektrokaplama tesisinde atık üretimini en aza indirmeye çalışma çabaları iyi ev bakımına ve çalışma pratiklerine gereksinim duyar ve bunlar da ortalama kaliteyi artırma eğilimi gösterir.

Sıkı çevresel yönetmelikler elektrokaplama endüstrisinde uygulamaya konularak, tesis çıktıları yoluyla çevreye nikel ve diğer metal iyonlarının girmesi önlenmiştir. Atık su muamelesi için geleneksel prosesler arasında nikel ve diğer metallerin hidroksitler veya sülfürler şeklinde çöktürülmesi de bulunmaktadır. Altı değerlikli krom mevcut ise, çöktürülmeden önce üç değerlikli haline indirgenmelidir.

Siyanürler, sodyum hipoklorit kullanarak alkali klorlama yapılmak suretiyle genellikle gideriliyor olsa da ozonlama, elektrokimyasal, termal ve çöktürme yöntemleri de bilinmektedir. Atık su islahı için geleneksel proseslerde üretilmiş katı atıklar katı atık depolama bölgelerine aktarılır. Katı atığın atılması pahalı ve israf edici olduğundan, ters osmoz, iyon değiştirme, elektro-kazanım ve diğer yöntemlerle değerli metallerin geri kazanımı giderek önemli ve ekonomik açıdan değerli olmaktadır [79]. Nikel üreticileri nikel içeren çamurları özel tesisler yardımıyla yeniden dönüştürülmesini kabul etmektedir, elektrokaplama atıklarını toplayan ve yeniden dönüştüren şirketlerin sayısı artmaktadır.

Sıkı çevresel yönetmeliklerin kabul edilmesi ve uygulanması, metal kirleticilerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerinin düşünülmesiyle ortaya çıkmıştır. Genel kanı bu sağlık etkilerinin tamamen anlaşıldığı yönünde ise de, gerçekte bilgi

birikimimizin son derece sınırlı olduğunu söylemek gerekir. Metaller ancak yüksek derişimlerde ve çok özel biçimlerde bulunması halinde zehirli özellik gösterir.

Bir nikel elektrokaplama tesisinde, üç tür sakınca söz konusudur: nikel ve bileşikleri yanlışlıkla yutulabilir, nikel içeren bileşikler cilt üzerinde uzun süreler kalabilir ve nikel ile bileşikleri solunum ile vücuda alınabilir [80]. Nikel ve anorganik bileşikleri çok zehirli maddeler değildir, bunlara küçük miktarlarda maruz kalmak ciddi sağlık riski oluşturmaz. Yine de, bu maddelerden küçücük miktarlarda bile olsa almamak için bazı basit önlemlerin işyerinde alınması tavsiye edilir – iş eldiveni kullanmak, yemek yemeden önce ellerin yıkanması ve işyerinde yemek yememek gibi. Sadece bir madde, yani gaz haldeki nikel karbonil, akut zehirliliğe neden olmaktadır. Bu bileşik bazı özel şartlar altında yüksek saflıkta nikel üreten az sayıda nikel rafinerisinde oluşmaktadır ve elektrokaplama tesisinde mevcut değildir ve oluşmaz.

Ciltlerinde hassasiyet gelişen kişilerin nikel ve bileşikleriyle temastan kaçınmaları gerekir. Hassasiyetten kaçınmak için, nikel ve bileşikleriyle teması sınırlamak lazımdır. Elektrokaplama, bunun anlamı iş eldiveni giymek ve nikel elektrokaplama çözeltisiyle temasa geldikten hemen sonra ellerin yıkanmasıdır. Belirli nikel rafinerilerinde, daha önce mevcut koşullar altında nikel alt-sülfürlerin ve oksitlerin yüksek derişimlerinin teneffüs edilmesinde kanser riski sınırlıdır. Nikelin bulunduğu elektrokaplama ve diğer çalışma alanlarında benzer sağlık sorunlarına rastlanmamıştır. Havada dolaşan nikel tozunun düzeyinin yönetmeliklerde belirlenen sınırların ve diğer maruziyet sınırlarının altında tutulması gerekir.

2.8 Uygulama Alanları

2.8.1 Dekoratif elektrokaplama

Dekoratif nikel elektrokaplama teknolojisi parlak ve yarı-parlak nikel kaplama çözeltilerinin, çok tabakalı nikel kaplamaların ve mikroçatlaklı kromun gelişiminden ötürü yıllar boyunca sürekli gelişme göstermiştir. Temel etki, dekoratif elektrokaplanan nikel ve krom kaplamaların korozyon direncinde bir artış olmuştur. Buna ilaveten, yeni ve gelişmiş tekniklerle plastik, alüminyum alaşımları ve paslanmaz çelik üzerine kaplama yapmak dekoratif uygulamaların uygulama alanlarını artırmıştır.

2.8.2 Parlak nikel çözeltileri

Günümüzdeki parlak nikel elektrokaplama çözeltileri geniş bir akım yoğunluğu boyunca parlak kaplamalar oluşturmak üzere dikkatlice formüle edilmiş katkı maddelerinin kombinasyonlarından oluşmaktadır. Kaplamaların mükemmel seviyeleme veya çizik doldurma karakteristikleri, iyi süneklik ve düşük iç gerilim özellikleri vardır. Modern proseslerde düşük akım yoğunluğu alanlarında parlak kaplamalar elde etmek mümkündür. Ayrıca bu tür proseslerde yüksek akım ve sıcaklıklarda çalışılması mümkün olabilmektedir. İlk olarak ticarileşen çözeltilerin bazılarına göre, metalik kirleticilere karşı daha az hassastır. Nikel çözeltisi, aktif karbondan süzülerek, elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşmuş organik safsızlıklardan arındırılabilir. Parlak nikel elektrokaplama çözeltilerinin içeriği, Watts nikel elektroliti ile benzerdir. Ticari proseslerde kullanılan formülasyonların kesin içeriğine ulaşmak mümkün olmadığından, dekoratif nikel kaplama proseslerini sunan firmaların tavsiyelerine uyulmalıdır.

Parlak nikel elektrokaplama için kullanılan katkı maddeleri kabaca üç kategoriye ayrılır: taşıyıcılar, parlaticılar ve yardımcı parlaticılar. Bunlar, elektrokaplamacılar tarafından tercih edilen terimlerdir ve terminoloji standard halde değildir. Karışıklığa neden olmamak için, parantez içinde, literatürde bahsedilen alternatif terimler de verilecektir [27, 4].

Taşıyıcılar (Birinci sınıf parlaticılar, ikincil parlaticılar, kontrol araçları). Bunlar genellikle aromatik organik bileşiklerdir. Örnek olarak benzensülfonik asit, 1,3,6-naftalensülfonik asit (sodyum tuzu), p-toluensülfanamid, sakkarin (o-benzoiksülfonamid); tiyofen-2-sülfanik asit; benzensülfonik asit ve allilsülfonik asit verilebilir. Taşıyıcılar, nikelle yan yana biriken kükürdün birincil kaynaklarıdır. Bunların temel işlevi tanecik boyutunu küçültmek ve katkısız banyolardan elde edilen mat veya donuk kaplamalarla karşılaştırıldığı zaman daha parlak kaplamalar vermektir. Tek başlarına kullanıldığında, taşıyıcılar ayna parlaklığında birikimler oluşturmaz. Taşıyıcılar 1-25 g/L derişimlerde kullanılır ve kesin derişim, kullanılan bileşiğe bağlıdır. Taşıyıcılar elektrolizle hızlıca tükenmez ve tükenme temelde sürüklenme ve aktif karbon muamelesindeki kayıplarla olur. Taşıyıcıların gerilim azaltıcı özellikleri amido veya imido azotu içeriyorsa artar. Örneğin, sakkarin en etkili gerilim düşürücüdür ve çoğunlukla pus azaltmak veya gidermek için kullanılır.

Parlatıcılar (İkinci sınıf parlatıcılar, birincil parlatıcılar, seviyeleme araçları). Taşıyıcılar ve yardımcı parlatıcılarla birlikte, parlatıcılar geniş bir akım yoğunluğu boyunca iyi süneklik ve seviyeleme karakteristiğine sahip mükemmel birikimler oluşturur. Bu bileşiklerin bazıları arasında formaldehit kloral hidrat, o-sülfobenzaldehit, allilsülfonik asit, kumarin, o-hidroksisinnamik asit, dietilmaleat, 2-butin-1,4-diol, 2-butin-1,4-disülfonik asit, etil siyanohidrin, p-aminoazobenzen, tiyoüre, allil tiyoüre ve çeşitli polietilen glikoller sayılabilir. Bu sınıfta en iyi bilinen örnek kumarin (1,2-benzopiron) olabilir; bu madde bir seviyeleme aracı olup DuRose tarafından literatüre kazandırılmış ve yarı parlak nikel birikimleri oluşturmak için kullanılmıştır[1]. İç gerilimi ve nikel birikimlerinin kırılma direncini artırdıkları için parlatıcı derişimleri düşük tutulur ve dikkatle kontrol edilir. Genellikle 0.005-0.2 g/L derişimler kullanılır. Bu maddelerin tüketim hızları geniş sınırlar içinde bulunabilir.

Yardımcı parlatıcılar, taşıyıcılar ve parlatıcılar ile elde edilebilecek parlaklığı artırır ve parlama ve seviyeleme hızlarını yükseltir. Bazı örnekler olarak sodyum allilsülfonat, çinko, kobalt, kadmiyum ve 1,4-butin-2-diol verilebilir. Bu katkı maddelerinin derişimleri 0.1-4 g/L arasında olabilir. Sülfobetainler, örneğin piridinyum propilsülfonat, nikel birikimlerinde seviyeleme üzerine kuvvetli bir etkisi olan oldukça aktif kükürtlü organik bileşiklerden biridir. Ancak, birikim içine kükürt verdikleri için yarı parlak nikel kaplamada kullanılamazlar [4].

Düşük ve dikkatle kontrol edilen derişimlerde parlak nikel kaplama çözeltilerine ilave edildiği zaman oldukça etkili olabilmektedir. Anorganik metal iyonları (çinko, kobalt, kadmiyum) artık yardımcı parlatıcı olarak kullanılmamaktadır.

2.8.3 Dekoratif uygulamalar ve piyasa boyutu

Dekoratif uygulamalar otomotiv ve otomotiv olmayan olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Otomotiv uygulamaları için 1980'lerde yaşanan dekoratif kaplamada düşüş, hafif kamyonlar ve eğlence taşıtlarının, nikel krom kaplı çelik ve alüminyum stilli tekerleklerin popülerliği ve giderek artan üretimlerinden ve kaplanmış plastiklerin otomotiv uygulamalarında kullanılma sayısından dolayı azalmıştır [78,81-82]. Otomotiv olmayan dekoratif uygulamalar arasında çok sayıda tüketici ürünü yer almaktadır, örneğin mobilya ve yapı teçhizatları, su tesisat bağlantıları, ev eşyaları, el eşyaları, önemli aletler, telli ürünler, bisikletler, mopedler, motorlu bisikletler ve diğerleri sayılabilir. Bunlar küresel ekonominin büyümesiyle

artmaktadır. Elektrokaplama için bir yılda tüketilen nikelin yaklaşık %80'i dekoratif amaçlar içindir. Geri kalan %20'lik kısım fonksiyonel elektrokaplama ve elektro-oluşum için kullanılır.

2.9 Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi

Son 10 yılda nikel elektrokaplama alanında geniş çaplı çalışma yapılmıştır. Özellikle nikel kaplamanın mekanik özellikleri ve çeşitli endüstri uygulamalarında bu çalışma yoğunlaşmıştır. Çekirdek oluşumu ve kristal büyümesi ile ilgili yeni modeller geliştirilmiştir. Akım-zaman ilişkisi teorik olarak türetilmiştir. Nikel elektrokaplama daha çok demir parçaların korozyon dayanımını artırmak için kullanılmıştır. Watts elektrolitinden elde edilen nikel elektrokaplama mekanizması ilgili birçok araştırmacı çalışma yapmıştır. Çalışmalar sonucunda nikel kaplama esnasında iki temel faradaik reaksiyonun olduğu belirtilmiştir. Bunlardan birincisi nikelin indirgenmesi sonucu oluşan faradaik akım diğeri ise H^+ iyonunun katot yüzeyinde indirgenerek (H_{ads}) yüzeye adsorbe olmasıdır [40].

2.9.1 Organik katkıların etkileri

Modern kaplama uygulamalarında küçük miktarlarda katkı kimyasallarının kaplama banyosuna ilavesi ile elde edilen kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde şaşırtıcı değişiklikler meydana gelmektedir. Kaplama içine katılan katkı kimyasalları genellikle küçük miktarda kullanılmakta ve belirli kaplamaya özel etkileri bulunmaktadır.

Organik katkıları üzerinde son yıllarda geniş çaplı çalışmalar yapılmaktadır. Wang ve arkadaşları 2008 yılında Co-Ni alaşım banyosunda BOZ (2-Butyne-1,4-Diol) kimyasalının etkilerini lineer tarama yöntemiyle araştırmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre BOZ molekülü Co-Ni kaplamasını önlemektedir ve kaplama içinde nikel miktarını artırmaktadır. Ayrıca yüzeyin pürüzlülüğünü azalttığını ve tanecik boyutunu küçülttüğünü ifade etmişlerdir [5, 8].

Carlos ve Arkadaşları 2006 yılında mannitol, gliserol ve sorbitol bileşiklerinin Watts nikel elektrokaplama banyosu içinde etkilerini araştırmışlar. Ayrıca kaplama yüzey morfolojisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda polialkol bileşiklerinin borik asitle reaksiyon vererek polialkol-kompleks bileşiği verdiğini ifade etmişlerdir. Katkı malzemesi ihtiva eden nikel kaplama banyolarında negatif potansiyel aralığı -1.40 ila

-1.60 V aralığında değişmektedir. SEM ölçümlerinde katkı malzemelerinin çatlakları azalttığını belirtmişlerdir. En pürüzsüz yüzey 0.3 M konsantrasyon değerinde gliserol varlığında elde etmişlerdir [3].

2.9.2 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon

Katkı kimyasalları katot yüzeyinde kristal gelişmesi ve kaplamayı adsorbant olarak etkiler. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbant ve katot yüzeyi arasında kimyasal bağ meydana gelir (genellikle kovalent bağ). Oluşan kimyasal bağda elektron paylaşımı veya transferi söz konusudur. Elektron paylaşımı sebebiyle yeni bir elektronik konfigürasyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda meydana gelen fiziksel kuvvetler, van der Waals veya saf elektrostatik kuvvetlerdir. Katot yüzeyi ile adsorbant arasında elektron paylaşımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel fiziksel adsorpsiyon enerjisinden daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi yaklaşık 20-100 kcal/mol iken fiziksel adsorpsiyon enerjisi yaklaşık 5 kcal/mol civarındadır [21].

Metal kaplama kinetik çalışmalarındaki gelişmelere rağmen seviyelendirici ve parlaticı olarak kullanılan katkı kimyasalların mekanizmasında bilinmeyen birçok aşama mevcuttur. Elektrokaplama banyosunda kullanılan katkı kimyasallarının miktarı çok fazla olmasından dolayı sınıflandırmak oldukça güçtür. Fakat Çizelge 5 de gösterildiği gibi kabaca bir sınıflandırma yapılabilir [83]. İlk olarak Thomas [84] tarafından seviyelenme, elektrokaplama banyolarının çukur bölgelerde daha fazla, çıkıntı bölgelerde ise daha az kaplama yapabilme yeteneği olarak açıklamıştır. Bu davranış kaplama yüzeyinde mevcut olan pürüzlülük seviyesini düşürmektedir. Seviyelenmeyi iki şekilde incelemek mümkündür. Birincisi geometrik diğeri ise true seviyelenmedir. Geometrik seviyelenme homojen akım dağılımıyla elde edilir. True seviyelenme ise organik katkıların çıkıntı bölgelerde (yüksek akım bölgelerinde) adsorbe olarak çukur bölgelerin daha fazla kaplama almasıyla elde edilir [85].

Parlaticı terimi, elektrokaplama banyosunun görünür dalga boyundan daha küçük boyutta ve yönlendirilmiş tanecik yapısı üretebilme yeteneği olarak tanımlanabilir [1,5]. Küçük tanecik yapısı gerekli fakat yeterli değildir. Aksi halde tüm küçük tanecik yapısına sahip kaplamalar parlak olurdu. Parlaklık derecesinin, elektrokaplanmış yüzeydeki yapıların aynı düzlemde olmasına bağlı olduğu bulunmuştur [86].

Çizelge 2.5 : Metal elektrokaplamada kullanılan katkıların sınıflandırılması.

Özellikler	Sınıflandırma
Kimyasal yapı	Organik bileşikler İnorganik bileşikler
Arayüzey aktivitesi	Yüzey aktifler Anyonik Kasyonik Yüksüz Yüzey gerilim aktifler
Tanecik boyutu	Moleküler çözeltiler Kolloidler
Katot yüzeyind adsorpsiyon mekanizması	Hızlı adsorpsiyon-desorpsiyon Sınıf I parlaticılar (Taşıyıcılar, Kontrol Ajanları) Sipesifik adsorpsiyon Sınıf II Parlaticılar (Seviyelendiriciler, Polarize ediciler)
Kaplama yüzeyindeki etkiler	Seviyelendirici ajanlar Parlaticı ajanlar

Watts-tipi nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan tiyoüre gibi katkılar hem seviyelendirici hemde parlaticı olarak etki gösterebilirler [87]. Watson ve Edwards [88] nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan kumarinin 0.00034 M konsantrasyon değerinde maksimum seviyelenme ve sütümsü parlaklık, 0,001 M değerinde daha az seviyelenme, yüksek parlaklık ve 0.005 M değerinde ise tamamen mat ve yalnızca geometrik seviyelenme etkisi gösterdiğini ifade etmiştir. Bu durumun sebebi henüz açıklanabilmiş değildir. Çoğu durumda, her iki şartıda sağlamak için elektrokaplama banyosunda seviyelendirici ve parlaticı ajanlar birlikte kullanılır.

Organik katkıların, kullanılan elektrokaplama banyosuna göre etkileri değişmektedir. Her organik kullanıldığı elektrokaplama banyosuna göre spesifik etki göstermektedir. Bunun sebebini açıklamak oldukça güçtür. Organik katkı olarak kullanılan kimyasalların yapısındaki küçük farklılık, parlaticı özelliğinin tamamen yok

olmasına sebep olabilmektedir. Farklı banyolarda kullanılabilen organik katkı sayısı oldukça sınırlıdır [5].

Polarizasyon özellikleriyle organik bileşiklerin yapısı arasında bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Kurşunun elektrosafıştırma işleminde flavon ve flavonon bileşikleri seviyelendirici ajan olarak kullanılmaktadır. Güçlü polarizasyon özellikleri için bileşik yapısı içinde aromatik ketonik gruba bağlı hidroksil gurubu içermesi gerekmektedir [5]. İlişkiyi sadece yapıyla sınırlandırmak mümkün değildir. Mesela p-benzokinon ve antrakınon seviyelendirici etkiye sahip değilken naftakinon molekülü sahiptir. Burada üç yapıda aynı fonksiyonel gruplar olmasına rağmen molekül geometrisi sebebiyle p-benzokinon ve antrakınon moleküllerinde dipol moment mevcut değildir. Ancak antrakınon bileşiği dipol momente sahiptir. Dipol momentin yokluğu metal çözelti arayüzünde homojen olmayan elektrik alanıyla etkileşimi zorlaştırmaktadır.

Aynı şekilde organik bileşiklerin elektronik konfigürasyonu ile elektroadsorpsiyon özellikleri arasında ilişki olduğu tespit edilmiştir. Organik katkının elektroadsorpsiyon özellikleri metal iyonunun indirgenmesini zorlaştıran etki göstermektedir. Çinko elektrokaplama, maksimum seviyelendirici ve elektroadsorpsiyon özellikleri gösteren organik molekülün ~9.4 eV değerinde iyonlaşma enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir [5]. Bu sonuçlara göre yüzey gerilim düşürücü organik bileşiklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve ıslatma etkileri moleküllerin boyutlarından ve yapısından bağımsızdır. Fakat birinci iyonlaşma enerjisi değerini belirleyen elektronik konfigürasyon yapısına bağlıdır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Teknik saflıkta nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel klorür ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve analitik kalitede borik asit (H_3BO_3), etilheksilsülfat (EHS) kimyasalları kullanılarak çizelge 3.1 de bileşimi verilen Temel Nikel Banyosu (A) çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm ölçümlerde temel nikel banyosu (A) aşağıdaki değerlerde sabit tutulmuştur. A banyosuna 2 gr/l sakarin ilave edilerek B banyosu elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 : Banyo formülasyonu.

Temel Nikel Banyosu (A)	
Kimyasal Adı	Miktar
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 gr/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 gr/l
H_3BO_3	45 gr/l
EHS (Etil heksil sülfat)	1 ml/l

Daha sonra banyodaki metalik safsızlıkların giderilmesi için düşük akım yoğunluğunda kaplama ve peroksit uygulaması yapılmıştır.

İnorganik katkı olarak magnezyum sülfat (MgSO_4), sodyum hipofosfit (NaPO_2H_2) kimyasalları teknik kalitede olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Organik katkı olarak sakarin, propargil alkol (PA), propinol etoksilat (PME), dietilaminopropin (DEP), propargil sülfat (PS), butindioletoksilat (BEO), 2-butin-1,4-diolpropoksilat (BMP), 2-Butin-1,4-diol (BOZ), allil sülfat (ALS), S-karboksietilizotiüronyum (ATPN), piridinyumhikroksilpropilsülfobetain (PPSOH), piridinyumpropilsülfobetain (PPS), 1-benzil-3-karboksilpiridinyum (BPC), N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminyum klorür-2-propenamid (polikuaterniyum-7) (PQ7) kimyasalları BASF firmasından temin edilmiştir. Daha ileri bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

3.2 Nikel Banyosunun Hazırlanışı

Çizelge 3.1 deki kimyasallar, belirtilen miktarlarda 100 litre nikel elektrokaplama banyosu hazırlanmış ve metalik kirlilikler AAS cihazı ile ölçülmüştür (Çizelge 3.2). Metalik safsızlıkları gidermek için 25 dm² yüzey alanına sahip nikel kaplanmış katot yüzeyine 0.5 A/dm² değerinde akım uygulayarak 24 saat boyunca seçici kaplama işlemi yapılmıştır. Seçici kaplama, metalik safsızlıkları gidermek için nikelin kaplama potansiyeline ulaşmadan düşük akım yoğunluğunda gerçekleştirilen bir kaplama çeşididir. Seçici kaplama sonucunda bakır değerinin 1 ppm'e düştüğü çinko değerinin ise 17 ppm'e düştüğü gözlenmiştir. Ancak seçici kaplama işlemi sonucunda demir miktarında herhangi bir azalma olmamıştır. Bunun üzerine demir miktarını azaltmak için peroksit uygulaması yapılmıştır. Peroksit uygulamasında demir II metalinin demir III değerine yükseltgeyerek demirin çökmesi sağlanmıştır. Hidrojen peroksiti uzaklaştırmak için banyo sıcaklığı yaklaşık 70 °C ye kadar çıkartılıp 4 saat süreyle karıştırılmıştır.

Çizelge 3.2 : Nikel banyosu içindeki metalik safsızlıklar işlem öncesi ve sonrası değerleri.

Fe (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	
40.7	30.4	23.5	İşlem öncesi
41.8	17	1	Seçici kaplama sonrası
5	10	0.5	Peroksitleme sonrası

Karıştırma süresince süzme işlemi de gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra banyo suyu çizelge 3.1 değerlerine getirilmiştir. Tüm saflaştırma işlemlerinden sonra nikel elektrokaplama banyosundaki metalik safsızlıklar (Fe, Zn, Cu) sırasıyla 5, 10, 0.5 ppm değerlerine düşmüştür. Nikel elektrokaplama banyosunun yüzey gerilimini düşürmek için tüm işlemlerden sonra 1 ml/l EHS yüzey aktif malzemesi ilave edilmiş ve yüzey gerilimi stalagmometre cihazı ile ölçülmüştür. EHS malzemesi ilave edilmeden önce banyonun yüzey gerilimi 140 dyn/cm iken EHS ilave edildikten sonra 101 dyn/cm değerine düşmüştür. Hazırlanan bu banyo Temel Nikel Banyosu (A) olarak isimlendirilmiştir.

3.3 Kullanılan Cihazlar

Nikel banyosundaki metalik safsızlıklar Varian AA240 model Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazı kullanılarak ölçülmüştür. OEM PRT 446 1617 model doğru akım üretici ile nikel elektrokaplamlar yapılmıştır. Kalınlık ölçümleri için FISCHERSCOPE X-RAY XDL-B model X-ray cihazı kullanılmıştır. Parlaklık ölçümleri ise NOVO-GLOSS TRIO model glosmetre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde PAR VersaSTAT 4, PAR 363 ve Gamry Referans 600 model potansiyostat/galvanostat cihazları kullanılmıştır. SEM ölçümleri HITACHI TABLETOP MICROSCOPE TM-1000 ve JEOL 5410 model cihazlarla, XRD ölçümleri ise Philips PW 3710 model cihazla gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin geometrik optimizasyonu, HOMO-LUMO enerjileri, ve dipol momentleri Gaussian 98 programı ile çalışılmıştır.

3.4 Kullanılan Yöntemler

Nikel elektrokaplama banyosundaki metalik safsızlıkları ölçmek için nikel banyosu içinden 1 ml banyo numunesi alınarak 100 ml lik balon jöjeye aktarılmıştır. Üzerine 5 ml HCl ve 3 ml HNO₃ ilavesi yapılarak 100 ml'ye saf suyla tamamlanmıştır. Demir ölçümü için 5, 10, 20 ppm, çinko için 0.5, 1, 2 ppm, bakır için 1, 2, 4 ppm standart çözeltiler hazırlanarak banyo içindeki metalik safsızlıklar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazı ile ölçülmüştür.

Parlaklık, kalınlık ve verim ölçümülerinde kullanılan nikel kaplamalar 30 ml lik hücrede, 55 ± 1 °C'ta ve 5 A/dm^2 sabit akımda 5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Katot olarak 100 cm^2 yüzey alanına sahip pirinç plakalar, anot olarak 10 cm^2 yüzey alanına sahip nikel plakalar (Jungdo Testing Intrument Co.) kullanılmıştır.

Korozyon ölçümlerinde organik katkıların korozyon hızına etkilerini incelemek üzere nikel ve Ni/Cr kaplı demir katotlar kullanılmıştır. Korozif ortam olarak 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi seçilmiştir. Mat Ni, yarı parlak Ni ve parlak Ni kaplamalar 3 A 10 dakika, Cr kaplama ise 4 A 5 dakika süreyle uygulanmıştır. Korozyon ölçümlerinde parlak Ni kaplama, tek ve çok katlı olarak uygulanmıştır

Nikel elektrokaplamlar 250 ml lik hull hücrede, 55 ± 1 °C'ta ve 1 A/dm^2 sabit akımda 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. XRD ve SEM ölçümlerinde kullanılan nikel elektrokaplamlar 2 A/dm^2 sabit akımda gerçekleştirilmiştir. Katot olarak 100

cm² yüzey alanına sahip pirinç plakalar, anot olarak nikel levha (Jungdo Testing Intrument Co.) kullanılmıştır.

Parlaklık ölçümleri, parlak yüzeyler için 60 derecede gerçekleştirilmiştir. 60 derecedeki parlaklık ölçümü universal bir ölçüm olup 85 derecedeki ölçümler mat yüzeyler için kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal ölçümler için kullanılan hücreler 10 ml hacme sahiptir. Çalışma elektrodu (0.5 cm²) olarak bakır, yardımcı elektrot olarak platin kullanılmıştır. Potansiyel kontrollü akım-potansiyel eğrileri bakır çalışma elektrodu üzerine alınmıştır. Doğrusal taramalı voltametri ölçümleri 0- (-1,5) V aralığında 20 mV/s hızla gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri ölçümleri 0- (-1) V aralığında 10 mV/s hızla gerçekleştirilmiştir. Kronoamperometrik çalışma için 0-20 saniye arası RE-WE (Referans Elektrot-Çalışma Elektrodu) 0 V, 20-50 saniye arası RE-WE 1V, 50-80 saniye arası RE-WE arası 0,0 V uygulaması yapılmıştır. Polarizasyon ölçümünde tarama aralığı -0.25 ve 0.25 V ve tarama hızı 2.5 mV/s olarak seçilmiştir. Aynı şekilde kronopotansiyometrik çalışma için 0-20 saniye arası 0 A, 20-50 saniye arası -10 mA, 50-80 saniye arası 0.0 A uygulaması yapılmıştır. Kare dalga voltametri (SWV) ölçümlerinde başlangıç potansiyeli 0 V, bitiş potansiyeli ise -1 V dur. Adım yüksekliği 5 mV, puls yüksekliği ise 25 mV olarak belirlenmiştir. Empedans ölçümleri -1.0 V DC potansiyel altında 100 mHz ile 100000 Hz frekans aralığında, 10 mV AC sinüzoidal genliğe sahip potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Empedans verileri VersaSTAT 4 cihazı ile toplanmıştır. Değerlendirmeler Nyquist diagramı verileri kullanılarak ZSimpWin 3.22 simulasyon programı ile yapılmıştır. Moleküllerin geometrik optimizasyonunda, HOMO-LUMO enerjileri, ve dipol momentleri RHF (Restricted Hartree-Fock) metodu kullanılmıştır.

3.5 Temizleme İşlemi

Ön temizleme işlemi aşamasında katot plaka, 60 saniye süreyle alkali çözeltide (Surtec Co., No.195, 100 gr/dm³) 6 A/dm² sabit akım uygulaması yapılarak katodik yağ alma işlemi yapılmıştır. Destile su ile yıkandıktan sonra %5 lik H₂SO₄ (Merck) çözeltisinde aktivasyon işlemi yapılmıştır ve tekrar destile su ile yıkanmıştır.

3.6 ASTM B117 Standart Testi

ASTM B117 standartında, 38 °C sıcaklıkta, 1 atm kabin basıncında ve % 5 NaCl çözeltisi kabin içine homojen şekilde püskürtülerek uygulama yapılır. Kaplanmış parça, kabin içine 20° açıyla konur. Tuz testi, kaplanmış parçaların korozyon direncini ölçmek için uygulanır. Kaplanmış nikel parçası korozyona uğradığında korozyon baz metale (demir) ulaştığında kırmızı pas başlar. Çalışmalarda kırmızı pas başlangıcı ve % 5'e kadar büyüme hızı alınmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Çalışmanın ilk aşamasında nikel kaplama banyolarında, metal dağılımını iyileştirici malzeme olarak kullanılan magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfitin kaplanmış parçanın korozyon dayanımına, metal dağılımına ve görünümüne etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla temel nikel kaplama banyosuna magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfitin ayrı ayrı ve birlikte ilaveleri yapılarak kaplamaların korozyona karşı dirençleri test edilmiştir. Ayrıca yüksek ve düşük akım yoğunluğunda kalınlıkları ölçülerek metal dağılımı incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, kaplama banyosuna ilave edilecek uygun organik katkıların belirlenmesi amacıyla değişik fonksiyonel gruplara sahip, butindioletaksilat (BEO), allil sülfat (ALS), s-karboksietilzotriyonyum (ATPN), piridinyum hidroksil sülfobetain (PPSOH), propargil alkol (PA), propinol etoksilat (PME) gibi bazı organik katkıların elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Organik maddelerin voltamogramları alınarak kaplama başlangıç potansiyelleri tespit edilerek karşılaştırılmıştır.

Bir önceki aşamada incelen ve etkin olduğu gözlenen organik katkılar fonksiyonel gruplarına göre sınıflanmış ve bir sistematik oluşturarak üç farklı grupta incelenmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında, $C\equiv C-C-Y$ ana iskeletine sahip moleküllerin fonksiyonel grupların (Y) değişimine göre nikel elektrokaplama banyolarındaki etkileri elektrokimyasal ve yüzey inceleme yöntemleri ile araştırılmıştır. Ayrıca düşük akım yoğunluğunda kaplanmış parçaların, seviyelenme özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla $Y = -OH$ (PA); $-OCH_2-CH_2-OH$ (PME); $-N(CH_2CH_3)_2$ (DEP) ve $-SO_3^-$ (PS) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir.

Çalışmamızın dördüncü aşamasında, özellikle nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan üçüncü aşamadaki katkı malzemelerinin nikel kaplanmış malzemenin korozyon hızını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bu amaçla PA, PME ve DEP kimyasalları farklı konsantrasyonlarda Watts nikel banyosuna ilave edilerek nikel

kaplamalar elde edilmiş ve bunların 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi içinde Tafel yöntemi kullanılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca korozyon direncini artırmak çalışmamızda parlak Ni, parlak Ni-Cr, mat Ni-parlak Ni, mat Ni-parlak Ni-Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni, yarı parlak Ni-parlak Ni-Cr kaplamalar çok katlı uygulama olarak gerçekleştirilmiştir ve bu kaplamaların korozyon hızları belirlenmiştir.

Çalışmanın beşinci aşamasında, Z-C-C≡C-C-Y ana iskeletine sahip moleküllerde fonksiyonel grupların (Y, Z) değişimine göre moleküllerin nikel elektrokaplama banyolarındaki etkileri elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla Y = Z = -OH (BOZ); Y = -OH, Z = -OCH₂-CH₂-CH₂-OH (BMP); ve Y = Z = -OCH₂-CH₂-OH (BEO) fonksiyonel gruplarına sahip, moleküller seçilmiştir.

Çalışmanın altıncı aşamasında, kaplamada yüksek seviyelenme etkisi sağlayan PPS, PPSOH, BPC gibi organik kimyasalların kaplama içinde etkileri elektrokimyasal yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu tür moleküller iç tuz yapısına sahiptir ve iyonik olarak suda çözünürler.

Çalışmanın yedinci aşamasında A banyosuna kaplamanın iç stresini düşürmek ve seviyelenmeyi artırmak için 4 ml/l ALS ve 2 gr/l sakarin ilavesi yapılmıştır. Elektrokimyasal incelemeler sonucunda her gruptan, nikel indirgenme potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküller (PA, BEO, PPS) seçilmiştir. Parlaticı içinde kullanılan BEO, PPS, PA kimyasallarının, optimum konsantrasyon değerlerini tespit için üç seviyeli deney tasarımı düzenlenmiştir. Kalite olarak parlaklık, kalınlık ve görünüm değişkenleri belirlenmiştir.

Çalışmamızın sekizinci aşamasında, deneysel tasarım metodları kullanılarak uygun kompozisyonda parlaticı karışımı oluşturulmuştur. Elde edilen parlaticı, nikel elektrokaplama banyosuna farklı konsantrasyon değerlerinde katılarak elektroaktif özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca parlaticı dışında diğer malzemelerin konsantrasyon değişiminin etkileri elektrokimyasal yöntemle incelenmiştir.

Çalışmamızın son aşamasında çalışma süresince elde edilen tecrübe ve bilgi ışığında nikel banyosunda daha önce hiç kullanılmayan yeni bir polimerik molekülün (PQ7) nikel banyolarında etkileri elektrokimyasal ve yüzey inceleme metodları ile araştırılmış, literatürde daha önce bilinen moleküllerle performansı kıyaslanmıştır. Çalışma detayları aşağıda anlatılmıştır.

4.1 Watts Nikel Elektrokaplama Banyosunda Magnezyum Sülfat ve Sodyum Hipofosfitin Metal Dağılımına Etkisi

Watts nikel kaplama banyosuna metal dağılımını arttırmak amacıyla magnezyum sülfat, sodyum hipofosfit ilaveleri yapılmış ve korozyon direnci öncelikli olarak araştırılmıştır. Korozyon direnci ASTM B117 standardına göre yapılmıştır.

4.1.1 Magnezyum sülfat ilavesi

Bu amaçla A banyosuna 10 gr/l, 20 gr/l, 40 gr/l, 80 gr/l konsantrasyonlarında $MgSO_4$ ilave edilerek dört ayrı çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 55 °C ve pH= 4.2'deki bu çözeltilerde 10 dakika süre ile 1 amper akım uygulanarak nikel kaplamalar yapılmıştır. Her çözeltide 2 adet pirinç ve bir adet demir plaka kaplanmıştır. Plakalar Mg1 (A+10 gr/l $MgSO_4$), Mg2 (A+20 gr/l $MgSO_4$), Mg3 (A+40 gr/l $MgSO_4$), Mg4 (A+80 gr/l $MgSO_4$) olarak isimlendirilmiştir.

4.1.2 Sodyum hipofosfit ilavesi

A banyosuna 0 gr/l, 1gr/l, 5 gr/l, 10 gr/l konsantrasyonlarında sodyum hipofosfit ilaveleri yapılmış ve magnezyum sülfat ilavesinde belirtildiği şartlarda nikel kaplamalar elde edilmiştir. Plakalar SH1 (A+0 gr/l sodyum hipofosfit) , SH2 (A+1 gr/l sodyum hipofosfit), SH3 (A+5 gr/l sodyum hipofosfit), SH4 (A+10 gr/l sodyum hipofosfit) olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 4.1 : A banyosunda kaplanmış plaka.



Şekil 4.2 : A + 10 gr/l sodyum hipofosfit banyosunda kaplanmış plaka.



Şekil 4.3 : A + 80 gr/l magnezyum sülfat banyosunda kaplanmış plaka.

SH1 (A banyosu), Mg4 ve SH4 plakaları ASTM B117 standartına göre 5 saat süreyle korozyon testine tabii tutulmuştur. Nikel kaplı plakaların hepsinde 5 saatte kırmızı pas gözlenmiştir (Şekil 4.1, 4.2, ve 4.3.) En düşük korozyon SH1’de, en yüksek korozyon ise SH4 nolu plakada görülmüştür. Sodyum hipofosfit ve magnezyum sülfat ilaveleri tek başlarına korozyon direncini düşürdüğü için magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit aynı banyo içine iyonik şiddet aynı kalacak şekilde ilave edilerek etkileri test edilmiştir.

4.1.3 Sodyum hipofosfit ile magnezyum sülfatın beraber ilavesi

Sodyum hipofosfit ve magnezyum sülfat aynı banyo içine belirtilen konsantrasyonlarda ilave edilerek hem pirinç üzerine, hem de demir plakalar üzerine nikel kaplamalar yapılmıştır. Pirinç üzerine gerçekleştirilen kaplamalarda metal dağılımı, demir üzerine kaplanan plakalarda ise korozyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen değerler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de özetlenmiştir.

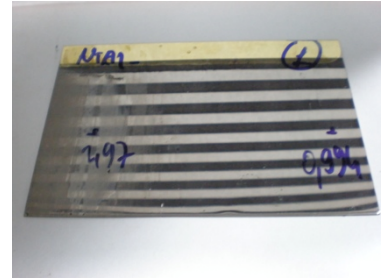
Ni-1

22 gr/l NiSO_4
270 gr/l MgSO_4
50 gr/l NaCl
45 gr/l H_3BO_3
20 gr/l Sodyum hipofosfit



Ni-2

45 gr/l NiSO_4
249 gr/l MgSO_4
50 gr/l NaCl
45 gr/l H_3BO_3
20 gr/l Sodyum hipofosfit



Ni-3

89 gr/l NiSO_4
207 gr/l MgSO_4
50 gr/l NaCl
45 gr/l H_3BO_3
20 gr/l Sodyum hipofosfit



Şekil 4.4 : Sodyum hipofosfit ve magnezyum sülfat ilaveli banyolarda nikel kaplanan pirinç plakalar.

Kaplama banyosundaki iyon konsantrasyonu sabit tutulmuştur. MgSO_4 mol miktarındaki azalma oranında, NiSO_4 ilavesi yapılmıştır. Çözeltideki magnezyum miktarının düşmesi ve nikel miktarının artması kaplama kalınlığının yükselmesine sebep olmuştur. Beraberinde metal dağılımı bozulmuştur (Şekil 4.4).

Demir plaka üzerine aynı şartlarda kaplanan parçalar tuz püskürtme testine tabii tutulmuştur. Tuz püskürtme testinde 72 saatte kırmızı pas gözlenmemiştir (Şekil 4.5). Kırmızı pas gözlenen kısımlar kaplamada çatlak olan bölgelerdir.

Magnezyum sülfat ve sodyum hipofosfit ilaveli nikel kaplama çözeltisinde kaplanan parçaların korozyon direncinde artış gözlenmesine rağmen, kaplamadaki iç gerilimin aşırı şekilde arttığı, kaplama veriminin düştüğü ve kaplamada

çatlakların meydana geldiği gözlenmiştir. Kaplamada elde edilen sonuçlar yukarıda bahsedilen bazı avantajlarına rağmen, bu haliyle sanayide uygulanabilir olmadığından, alkali ve toprak alkali metal katkılı nikel kaplama çözeltileri uygulamasından vazgeçilmiştir.



Ni-1



Ni-2



Ni-3

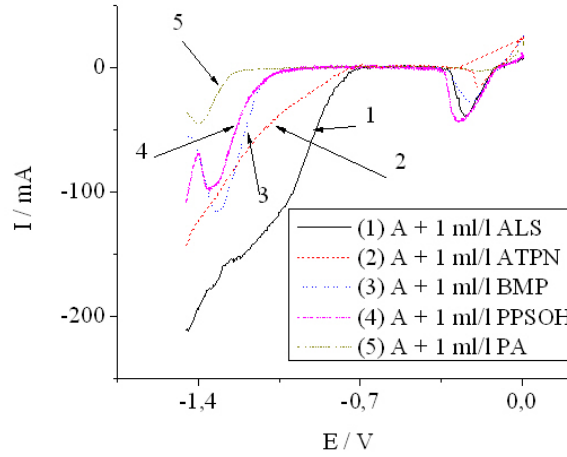
Şekil 4.5 : 72 saat tuz testine tabii tutulan plakalar.

4.2 Nikel Banyosunda Kullanılan Organik Katkıların Kaplama Başlangıç Potansiyellerinin Doğrusal Voltametri Yöntemi ile Belirlenmesi

Çalışmanın ikinci aşamasında kaplama banyolarında kullanılan organik katkıların etkileri elektrokimyasal ve yüzey analiz yöntemleriyle irdelenmiştir. Voltamogramlar PAR VersaSTAT 4 marka potansiyostat cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Üçlü elektrod sistemi ile çalışılmış, çalışma elektrodu olarak Cu, , yardımcı elektrod olarak Ni ve referans elektrod olarak Ag/AgCl kullanılarak voltamogramları alınmıştır. Tarama hızı 50 mV/s, potansiyel aralığı ise 0 mV – (- 1500) mV) olarak seçilmiştir.

4.2.1 Voltametrik analizde kullanılan banyolar

Temel nikel banyosuna (A) 1 ml/l konsantrasyonlarında sanayide kullanılan organiklerden; Allil sülfat (ALS), S-karboksietilizotiüronyum (ATPN), 2-Butinmonopropoksilat (BMP), piridinyum hidroksil sülfobetain (PPSOH) ve propargil alkol (PA) gibi malzemeler ilave edilmiştir. Önce temel nikel kaplama banyosunun voltamogramı alınmış, organik katkıların ilavesinden sonra voltamogramdaki değişimler kıyaslanmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Organik katkı A banyosunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

Bütün voltamogramlarda ~ 1.5 V'ta gözlenen ve hidrojen gazı çıkışına ait olan pik şiddetinin organik madde ilaveleri durumunda azaldığı, en fazla azalmanın PA ilavesinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Organik katkıların nikel elektrokaplama banyosunda kaplama başlangıç potansiyelleri.

Kimyasallar	Kaplama Başlangıç Potansiyeli (V)
ALS	-0.70
ATPN	-0.75
BMP	-1.07
PPSOH	-1.15
PA	-1.26

Çizelge 4.1 deki tabloyu incelediğimizde kaplama başlangıç potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran molekül PA'dır. Ayrıca maksimum akım değerinde en fazla düşüren moleküldür. PA molekülü katot yüzeyine en yüksek oranda adsorplanabilen molekül olduğundan, nikelin kaplanmasını en fazla yavaşlatmakta böylece daha homojen ve kararlı kaplamaların eldesine olanak vermektedir. Bu sebeple çalışmaların bundan sonraki aşamalarında bu molekül ve türevleri tercih edilmiştir.

4.2.2 Organik katkıların seviyelenmeye etkileri

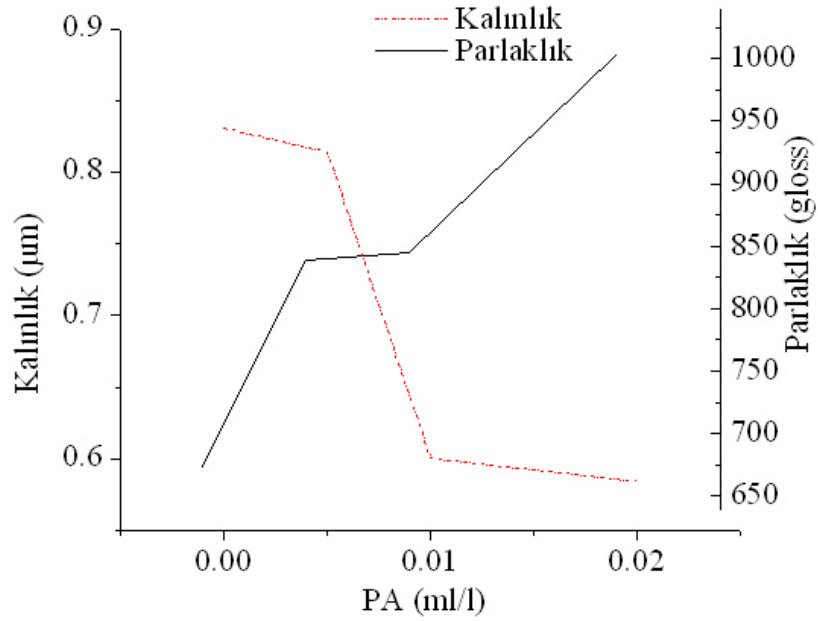
Yukarıda voltamogramları verilen tüm banyolardan 1A ve 10 dakikada 55 °C de pirinç plaka üzerine Ni kaplama yapılmıştır. Plakalarda düşük akım yoğunluğu bölgesinde ($\sim 0.1 \text{ A/dm}^2$) en iyi seviyelenme etkisi yapan banyonun PA (propargil alkol) molekülü içeren nikel kaplama banyosu olduğu gözlenmiştir. PA içeren nikel kaplama banyosunda kaplanmış parçaların düşük akım yoğunluğunda siyahlaşma görülmektedir. Bunu gidermek için kaplama banyosu içine ATPN molekülü ilavesi yapılmıştır.

4.3 Temel Ni (A) Banyosuna Sakarin İlavesi

Seviyelenme testleri sonuçlarına göre seçilen PA, ATPN moleküllerinin yanısıra kaplamaya parlaklık sağlamak amacı ile birinci grup parlaticılardan olan sakarin ilave edilmiştir [30]. PA molekülü yalnız başına kullanıldığında kaplamanın iç gerilimini aşırı şekilde yükseltmektedir. Ancak sakarin ile birlikte kullanıldığında iç gerilim çok daha düşük olmaktadır. Bu amaçla B (A + 2gr/l sakarin) banyosuna 0.000 ml/l, 0.005 ml/l, 0.010 ml/l, 0.020 ml/l konsantrasyon değerlerinde PA molekülü ilaveli 4 adet nikel elektrokaplama banyosu hazırlanmıştır. Bu banyoların her biri hull hücresi düzeneğinde 1 dm^2 yüzey alanına sahip pirinç plakalar üzerine 1 amper 10 dakika ortalama akım uygulayarak nikel kaplamalar yapılmış ve 0.1 A/dm^2 akım yoğunluğu bölgelerinde parlaklık ve kalınlık değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.7).

4.3.1 PA molekülünün parlaklık ve kalınlığa etkileri

Plaka yüzeyinde 0.1 A/dm^2 akım yoğunluğu bölgesinde PA yokken parlaklık değeri 673.1 gloss dur. 0.020 ml/l PA ilave edilerek yapılan kaplamada ölçülen parlaklık değeri 1004 gloss dur. PA konsantrasyonu artmasıyla parlaklık artışı 330.9 gloss olmuştur. Kalınlık değerlerini incelediğimizde aynı akım yoğunluğu bölgesinde PA yokken $0.831 \mu\text{m}$ iken 0.020 ml/l PA ilaveli banyodan elde edilen kaplama kalınlığı $0.584 \mu\text{m}$ değerinde gözlenmiştir.



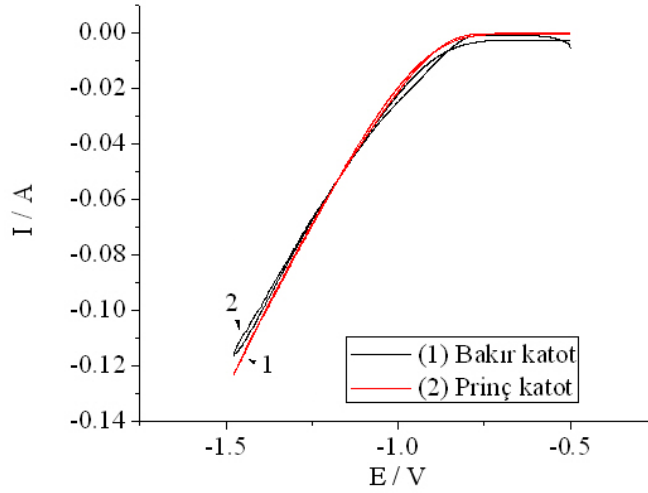
Şekil 4.7 : A + 2gr/l sakarin (B) banyo içeriğine PA ilave edildiğinde 0.1 A/dm^2 akım yoğunluğu bölgesindeki parlaklık ve kalınlık değerleri.

Düşük akım yoğunluğu bölgesinde kaplama verimi düşmektedir. Bunun nedeni, PA'nın Ni'in indirgemesini güçleştirmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7).

4.3.2 Pirinç ve bakır katotların döngülü voltametri yöntemi ile incelenmesi

Sanayi şartlarında nikel uygulamalar daha çok bakır kaplama üzerine yapılmaktadır. Ancak pirinç malzemeler üzerine nikel uygulamada yapılmaktadır. Bu yüzden çalışmalarda kullanacağımız bakır elektrot ile pirinç elektrot arasındaki farkı görmek için deneysel çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışmalar döngülü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Döngülü voltametri yönteminde, çözelti olarak A banyosu, yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır. 20 mV/s tarama hızında, $-0.5 - (-1.5) \text{ V}$ potansiyel tarama aralığında

çalışılmıştır. Şekil 4.8'i incelediğimizde bakır elektrot ile pirinç elektrot arasında önemli bir fark olmadığı gözlenmiştir. Her iki elektrotta da adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri bir birine çok yakındır. Bu nedenle çalışmalarımızın bundan sonraki aşamalarında bakır elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 4.8 : Bakır ve pirinç elektrot kullanılarak elde edilen voltamogram.

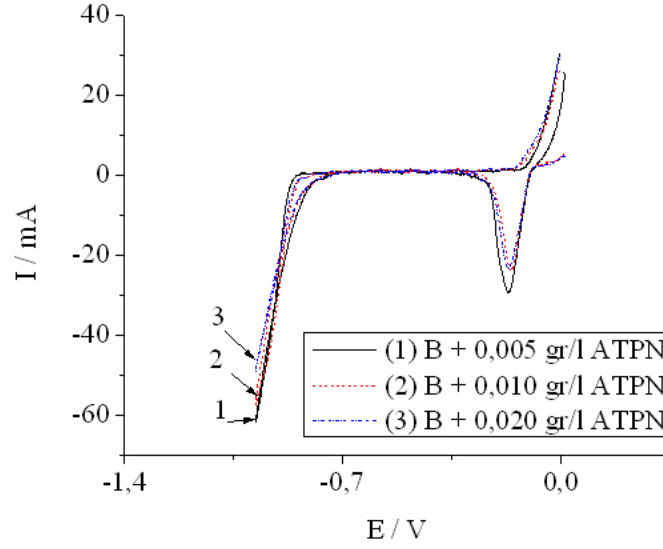
4.3.3 ATPN ve PA molekülünün döngülü voltametri ölçümleri

B banyosuna ilave edilen ATPN ve PA molekülleri, 20 mV/sn tarama hızında 0.0 - (-1.0 V) potansiyel aralığında elde edilen akım-potansiyel grafikleri Şekil 4.9-4.11'de verilmiştir. Şekil 4.9'dan görüleceği gibi, -1.0 V'ta gözlenen akım şiddetlerinin ATPN miktarı arttıkça düştüğü gözlenmektedir.

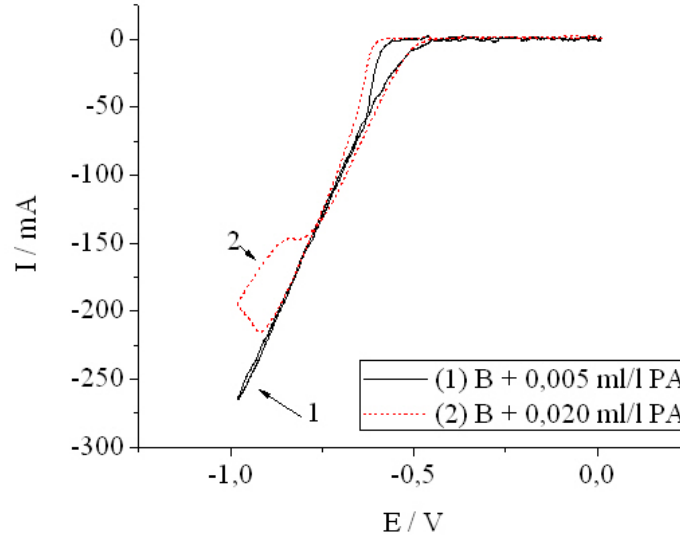
ATPN'ye benzer şekilde bakır katot elektrot ile temel nikel banyosuna değişik oranlarda PA ilavesi durumunda elde edilen potansiyel-akım değişimleri Şekil 4.10 da verilmiştir. Görüldüğü gibi PA konsantrasyonu arttığında -1.0 volttaki akımlar azalmaktadır. PA molekülünün yüzeyde adsorbe olarak aktif yüzey alanını düşürdüğü ve böylece akım değerinin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

PA molekülünün tek başına elektrokimyasal davranışını anlayabilmek amacıyla 0.1 N Na₂SO₄ ortamına PA ilave edilerek, pirinç çalışma elektrotu ile belirtilen potansiyel aralığında elde edilen akım değişimleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde, PA ilave edildiğinde akım şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebini araştırmak için pirinç malzemenin yapısında çinko ve

bakır mevcut olduğu göz önüne alınarak çinko ve bakır kaplama yapılmış elektrotlar ile elektrokimyasal ölçümler elde edilmiştir.

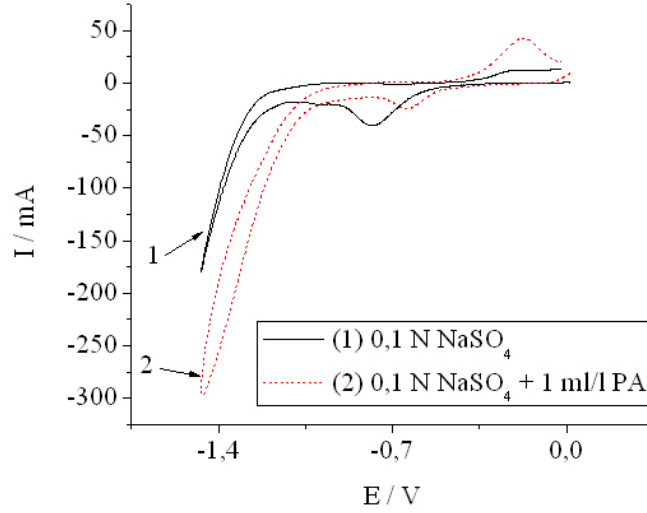


Şekil 4.9 : (B banyosu + ATPN) varlığında elde edilen akım değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.10 : B banyosuna ilave edilen PA konsantrasyonunun artan potansiyele göre elde edilen akım değerlerine etkisi.

Çinko ve bakır kaplı elektrotlar durumunda PA varlığında elde edilen akım değerlerinde yükselme gözlenmemiştir. Pirinç malzemeler az miktarda Pb ve Sn içermektedir.



Şekil 4.11 : 0.1 N Na₂SO₄ çözeltisi içinde ve 1ml/l PA ilavesi ile elde edilen döngülü voltamogramlar.

Bu nedenle kalay ve kurşun kaplı elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar ile yapılan ölçümlerde PA yokken akım değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Akım değerleri hidrojen çıkışı ile ilgili olduğundan akımlardaki düşme suyun hidroliz aşırı geriliminin artması ile ilgilidir. Aynı zamanda kurşunun, Na₂SO₄ ortamında kurşun sülfat şeklinde yüzeyde çökelti oluşturduğu ve yüzeyi pasifleştirdiği düşünülmektedir. Ancak az miktarda PA molekülü kattığımızda bu oluşuma izin vermediğinden akımın şiddetleri yükselmektedir. Pirinç elektrot için PA varlığında akımlardaki artma da bu nedenle olmaktadır (Şekil 4.11).

4.4 PA, PME, PS, DEP Bileşiklerinin Nikel Elektrokaplama Üzerindeki Etkileri

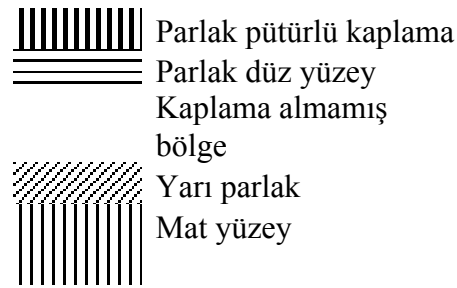
Bu çalışmada, propargil alkol (PA) molekülü, aynı ana yapıya sahip propinol etoksilat (PME), propargil sülfat (PS), dietilaminopropin (DEP) moleküllerinin Watts nikel banyosunda (A) parlaticı ve seviyelendirici olarak etkileri fonksiyonel gruplarına göre optik, XRF, elektrokimyasal (voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri, empedans spektroskopisi) ve yüzey inceleme metotları ile parlaklık, kaplama verimi, kaplama hızı ve kalınlık kriterlerine göre kıyaslanmıştır.

Ayrıca teorik olarak PA, PME, PS ve DEP moleküllerinin (Restricted Hartree Fock) RHF metodu ve 6-31+G(d) basis seti kullanılarak geometrik optimizasyonu yapılmış ve en düşük enerjili geometrilerinin HOMO, LUMO enerjileri ve dipol momentleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için A banyosuna ayrı ayrı 1ml/l PA, 1ml/l PME, 1ml/l PS ve 1ml/l DEP organik kimyasallar ilave edilerek A1, A2, A3, A4 banyoları hazırlanmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları.

	PA	PME	PS	DEP
	(ml/l)	(ml/l)	(ml/l)	(ml/l)
A	0	0	0	0
A1	1	0	0	0
A2	0	1	0	0
A3	0	0	1	0
A4	0	0	0	1

Kaplanmış yüzeylerin yüzey görüntüsünü tanımlamak için Şekil 4.12 deki semboller kullanılmıştır.



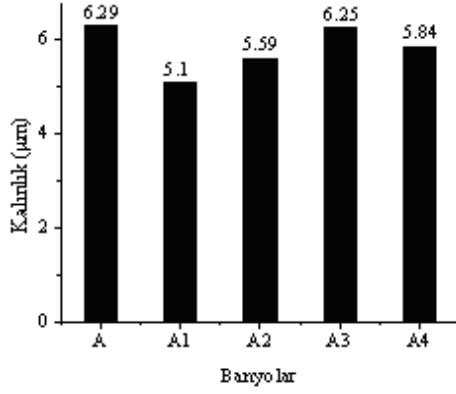
Şekil 4.12 : Nikel elektrokaplanmış yüzeyleri tanımlamak için kullanılan sembolik ifadeler.

4.4.1 PA, PME, PS ve DEP moleküllerinin parlaklığa, kalınlığa ve verime etkileri

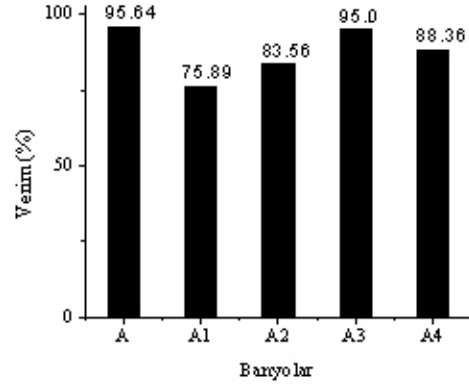
Temel Watts nikel banyosunda (A) ve organik katkılı (A1, A2, A3, A4) nikel banyolarında kaplanmış plakaların kalınlık değerleri, kaplama verimi, parlaklık değerleri sırasıyla Şekil 4.13a, 4.13b, 4.13c de gösterilmiştir.

Şekil 4.13a'dan görüldüğü gibi A banyosuna organik molekül (PA, PME, PS, DEP) ilavesi yapıldıkça kaplamanın kalınlığı, verimi ve parlaklığı değişim göstermektedir. PS molekülü varlığında kaplama kalınlığı çok az değişirken,

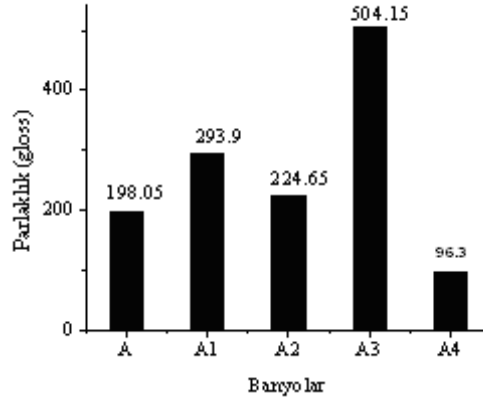
PA,PME ve DEP molekülleri varlığında önemli ölçüde azalmıştır. Kaplama kalınlığındaki düşüş, kaplama veriminde de düşmeye sebep olmuştur. PS molekülü varlığında kaplama verimi % 95 iken diğer moleküller varlığında % 20 kadar azalma gözlenmiştir (Şekil 4.13b).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.13 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları ile nikel kaplanmış plakaların (a) kalınlık ölçümleri (mikron) (b) kaplama verimi (%) (c) parlaklık ölçümleri.

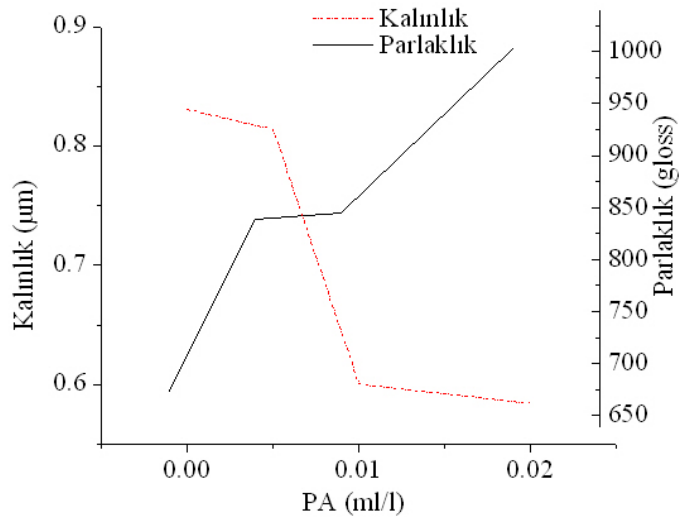
Kalınlıktaki ve kaplama verimindeki azalma organik moleküllerin kaplama yüzeyine adsorplanarak nikel birikmesini önlemesinden kaynaklanmaktadır. En parlak yüzey PS molekülü varlığında yapılan kaplama durumunda elde edilmiştir (Şekil 4.13c). PS molekülü varlığında elde edilen nikel kaplamanın yüzeyi pürüzsüz iken diğer moleküllerin varlığında yüzeyde pürüzlenme meydana gelmiştir ve en fazla pürüzlenme PA molekülü varlığında gözlenmiştir (Şekil 4.14). PS molekülü daha geniş konsantrasyon aralığında ve geniş akım yoğunluğunda

parlaklık etkisi sağlarken diğer moleküller bu etkiyi gösterememiştir. Organik katkının konsantrasyonu yüksek olduğunda, nikelin indirgenmesi daha da güçleştiğinden kaplama yüzeyinde pürüzlenme artmaktadır.

Kaplama Banyosu	Yüzey biçimi
A	
A1	
A2	
A3	
A4	

Şekil 4.14 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel banyoları ile nikel kaplanmış plakaların yüzey görüntüleri.

Bu etkiyi azaltabilmek için düşük konsantrasyonlarda çalışma yoluna gidilmiştir. İndirgenme potansiyeli en yüksek olan molekül PA olduğundan kaplama verimi PA durumunda en fazla düşmekte ve konsantrasyon artışında yüzeydeki pürüzlenme artmaktadır. Bu nedenle molekülün düşük konsantrasyonlarının (0.000 ml/l, 0.005 ml/l, 0.010 ml/l, 0.020 ml/l) B banyosuna ilavesiyle ve düşük akım yoğunluğu (0.1 A/dm^2) kullanılarak kaplamalar elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.15 de özetlenmiştir.



Şekil 4.15 : B banyosuna PA ilave edildiğinde 0.1 A/dm^2 akım yoğunluğu bölgesindeki parlaklık ve kalınlık değerleri.

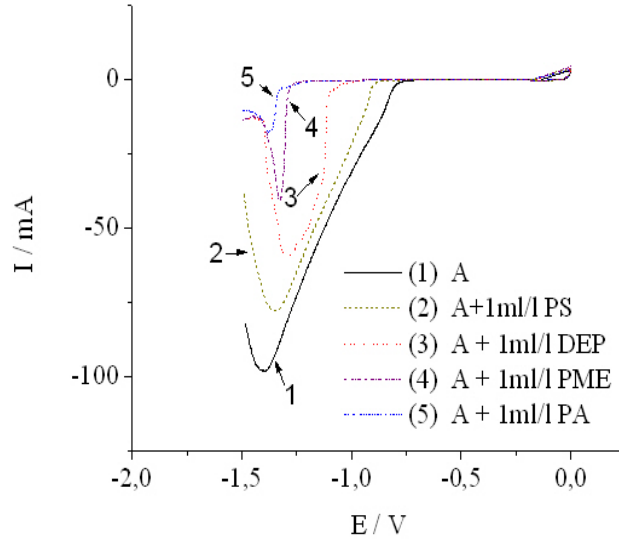
PA molekülü içermeyen banyoda elde edilen nikel kaplamanın parlaklık değeri 673.1 gloss iken, kalınlık değeri 0.831 µm dir. B banyosuna ilave edilen PA

molekölünün konsantrasyonu arttıkça nikel kaplı yüzeyin parlaklık değeri % 49 oranında artarak 1004 gloss değerine , kalınlık ise yaklaşık % 30 azalarak 0.584 μm değerine düşmüştür. PA konsantrasyonu artışıyla parlaklık değerinin yükselmesi ve kalınlığın azalması, nikel iyonlarının katot yüzeyinde indirgenmesinin güçleşmesinden kaynaklandığı doğrulamaktadır.

4.4.2 Organik katkılı (A1,A2, A3, A4) ve katkısız (A) nikel kaplama banyolarında voltametrik çalışmalar

Temel Watts nikel banyosuna (A) ayrı ayrı ilave edilen organik moleküllerin (PA, PME, PS, DEP) doğrusal voltametri, kronoamperometri ve kronopotansiyometri ölçümleri alınarak birbiriyle kıyaslanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 ve 4.17 de gösterilmiştir ve şekillerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 de özetlenmiştir. PS molekülünü PA, PME ve DEP molekülleri ile kıyasladığımızda, A banyosuna göre akım değerlerinde en az düşüş ve nikel indirgenme potansiyelinde en katodik bölgeye an az kayma PS molekülü varlığında gözlemlendiğinden, PS molekülü varlığında yapılan kaplamaların daha yüksek kaplama verimine ve kalınlığına sahip olması beklenir (Şekil 4). PA ve PME molekülleri pik akımını (I_p) ve kaplama başlangıç potansiyelini ($E_{\text{başlangıç}}$) önemli derecede düşürmüştür. I_p 'nın düşüşü, indirgenen nikel iyonlarının miktarının azaldığını göstermekte ve bu sonuç A banyosunda PA ve PME molekülleri varlığında kaplama kalınlığının ve veriminin neden düştüğünü açıklamaktadır (Şekil 4.13a ve 4.13b).

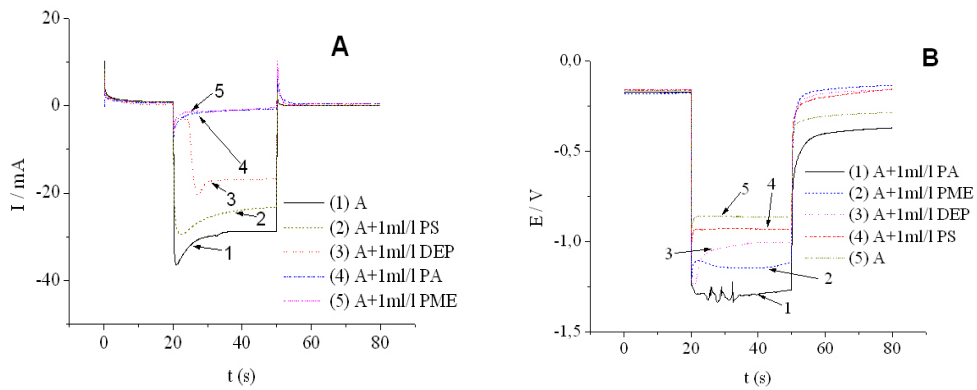
Kronoamperometrik ve kronopotansiyometrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrusal voltametri sonuçları ile uyumludur. PS molekülü varlığında, hücreden geçen akım miktarı en yüksek iken, PA ve PME molekülü varlığında en düşüktür (Şekil 4.17a). Bu durum doğrusal voltametri de olduğu gibi nikel iyonlarının indirgenmesindeki güçlükten kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.17b'de, sistemden 10 mA lik akım geçişi için gerekli potansiyel PS molekülü varlığında en düşük, PA ve PME molekülleri varlığında ise en yüksektir. Bu sonuç PS molekülü varlığında daha düşük enerjiyle nikel kaplamanın mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel kaplama banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

Çizelge 4.3 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel kaplama banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametreleri.

Banyolar	$E_{\text{başlangıç}}$ (V)	I_p (mA)	E_p (V)
A	-0.79	98.30	-1.39
A1	-1.32	17.91	-1.38
A2	-1.28	40.41	-1.33
A3	-0.88	77.04	-1.35
A4	-1.08	60.82	-1.29

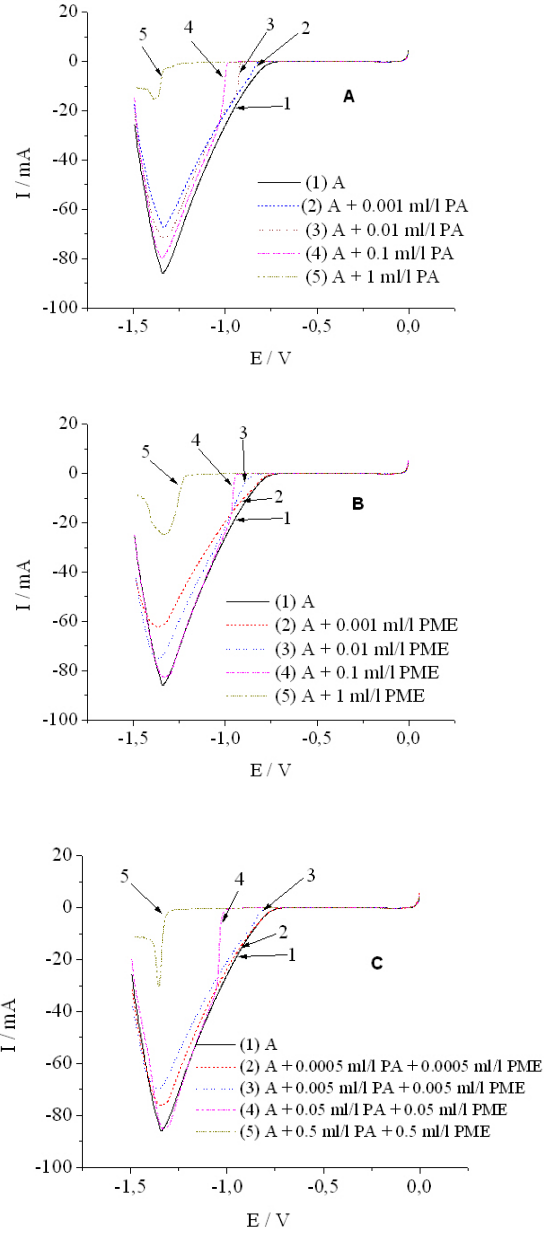


Şekil 4.17 : Organik katkılı (A1, A2, A3, A4) ve katkısız (A) Watts nikel kaplama banyoları ile **A.** Kronoamperometrik **B.** Kronopotansiyometrik çalışma.

4.4.3 PA ve PME moleküllerinin konsantrasyonlarının kaplama üzerindeki etkisi

Nikel kaplama banyosunda düşük akım yoğunluğunda ve konsantrasyonda kullanıldığında parlaklığı yüksek kaplamalar verebilen PA molekülünün konsantrasyon değişiminin kaplama üzerindeki etkisi doğrusal voltametri yöntemi kullanılarak PME molekülü ile karşılaştırmalı olarak kıyaslanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 de gösterilmiştir.

A banyosuna PA ve PME molekülleri ayrı ayrı ilave edilerek alınan voltamogramlarda nikelin indirgenme potansiyelini PA molekülünün (Şekil 4.18A) PME molekülünden (Şekil 4.18B) daha fazla negatif bölgeye kaydırıldığı ve bu moleküllerin konsantrasyonları arttıkça benzer davranışlar gösterdiği gözlenmiştir. PA ve PME molekülü birlikte ilave edildiklerinde (Şekil 4.18C) elde edilen doğrusal voltamogramlar, PME molekülü tek başına ilave edildiğinde elde edilen voltamogramlara benzemektedir. A banyosundaki Ebaşlangıç değeri PA ve PME moleküllerinin en yüksek konsantrasyonlarının (1 ml/l) ilavesi durumunda yaklaşık % 60 kadar katodik bölgeye kaymıştır. Konsantrasyon yükseldikçe potansiyel değişimi çok fazla olduğundan kaplama verimin düşmemesi için PA ve PME moleküllerinin düşük konsantrasyonlarının kullanılması daha uygun olacaktır.

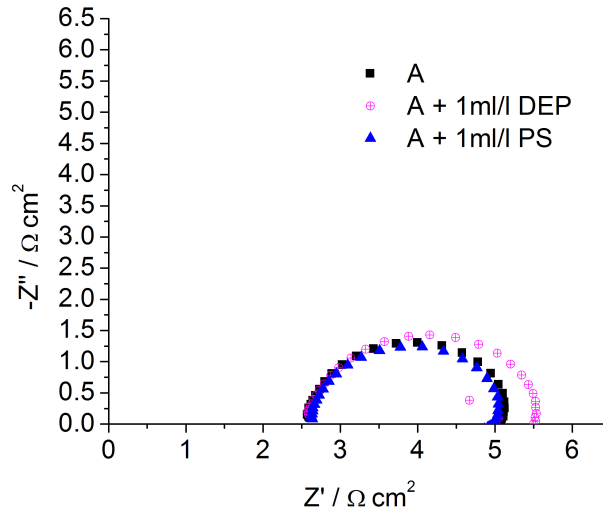


Şekil 4.18 : A. PA B. PME C. PA ve PME molekülü içeren nikel kaplama banyolarından elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

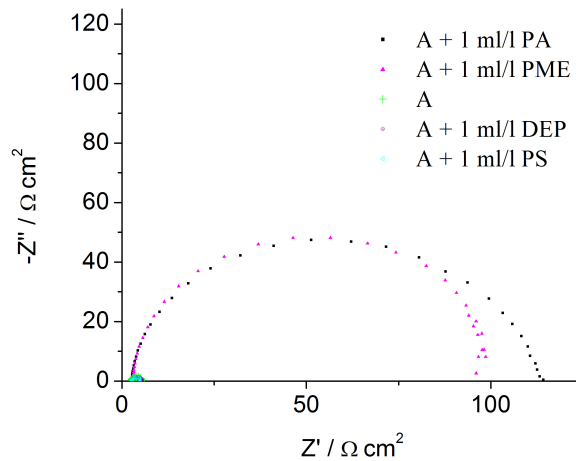
4.4.4 PA, PME, PS ve DEP moleküllerinin nikel kaplama üzerindeki etkilerinin EIS ile incelenmesi

A banyosuna PA, PME, PS ve DEP molekülleri ilave edilerek hazırlanan banyoların elektrokimyasal parametreleri ZSimWin programı ile değerlendirilmiştir. Elde edilen empedans ölçümlerinden, X^2 değeri 10^{-4} ün altında olan eşdeğer devre modeli Şekil 4.21’de gösterilmiştir. X^2 değeri, elde edilen deneysel verilerle beklenen veriler arasındaki farkı ifade etmektedir. Katot

yüzeyinde meydana gelen arafazı simüle etmek için bu eşdeğer devre modeli kullanılmıştır. Bu modelde R_s çözelti direncini, C_{dl} çift tabaka kapasitansını, R_{ct} yük transfer direncini göstermektedir. Tablo 4 de verilen simülasyon sonuçları, eşdeğer devre modeli ile deneysel sonuçlar arasında çok yüksek uyum olduğunu göstermiştir. Uygulanan -1 V sabit potansiyel, gerçek kaplama şartlarını simüle etmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.19 : Temel Watts nikel banyosu, A+1ml/l DEP ve A+1ml/l PS ilaveli nikel ilaveli nikel banyosu Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.

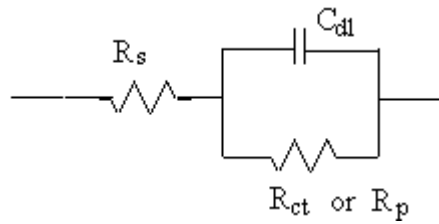


Şekil 4.20 : A+1ml/l PA ve A+1ml/l PME banyosu Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.

Çizelge 4.4 Farklı nikel banyolarında elde edilen empedans parametreleri.

Banyolar	R_s (ohm)	C_{dl} (μF)	R_{ct} (ohm)
A	2.6	26.9	2.5
A1	2.8	3.9	104.5
A2	3.0	3.4	96.3
A3	2.5	26.5	2.4
A4	2.9	23.5	2.7

Çözelti dirençleri (R_s) beklendiği gibi birbirlerine yakın değerler vermiştir. En düşük yük transfer direnci PS (26.5) molekülü varlığında yapılan kaplamalar durumunda elde edilmiştir (Çizelge 4.4). Yük transfer direncinin düşük olması nikel indirgenmesini kolaylaştırdığından kaplama veriminde yüksek olması beklenmektedir. Bu sonuç PS durumunda kaplamanın veriminin yüksek olmasını açıklamaktadır (Şekil 4.13b). PA ve PME molekülleri varlığında R_{ct} değerinin yüksek olması nikelin indirgenmesinin zorlaştığını gösterir ve bu sebeple bu moleküller varlığında kaplama verimi düşmektedir (Şekil 4.20). PA ve PME durumunda adsorpsiyonun fazla ve moleküllerin iyonize olmamasından dolayı kapasitans değerleri düşük iken PS molekülü iyonize olabilmesinden dolayı kapasitans değeri daha yüksek elde edilmiştir. DEP durumunda kapasitans değerinin yüksek olması molekülün büyüklüğünden dolayı sterik engellemeleri molekülün yüzey adsorpsiyonunu zorlaştırmasından olabilir.



Şekil 4.21 : Nikel kaplama banyosunun eşdeğer devre modeli.

4.4.5 PA ve PS moleküllerinin adsorplama özelliğinin adsorpsiyon izotermi ile incelenmesi

R_{ct} değerini kullanarak katot yüzeyini karakterize edebilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yeni bir yöntem sunmaktadır. Katot yüzeyindeki adsorplanma sadece organik molekülün ve katodun yapısına bağlı olmayıp

adsorbanın konsantrasyonuna ve daldırma süresinde bağlı olduğu birçok literatürden bilinmektedir[5-10]. Adsorpsiyon izotermi metal yüzey ve adsorbant arasındaki arafaz hakkında temel bilgiler sunmaktadır. En sık kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Frumkin'dir. Kaplamada adsorpsiyon çalışmalarında daha çok Langmuir izotermi kullanıldığından bizde çalışmamızda bu izotermi kullandık. Elde edilen sonuçlar katot yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterminde uyduğunu göstermektedir. Moleküllerin katot yüzeyinde adsorbe olmasının nikel indirgenmesini zorlaştırdığı düşünüldüğünden, doğrusal voltametri sonuçlarına göre nikel indirgenmesini en fazla güçleştiren PA molekülü ile en az güçleştiren PS molekülü seçilmiş ve bu moleküllerin yüzeyde adsorbe yetenekleri empdans ölçümleri ile incelenmiştir. Literatürde Bu amaçla Langmuir izoterminden elde edilen teta ve % adsorpsiyon değerleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.5 ve 4.6 da özetlenmiştir.

$$\theta = N_{occ} / N$$

N_{occ} : Adsorbe olmuş yer sayısı

N : Toplam adsorpsiyon yer sayısı

θ = Adsorpsiyon gücü

$$\theta = \frac{R_{ct}(ads) - R_{ct}}{R_{ct}(ads)}$$

Eşitlik 1

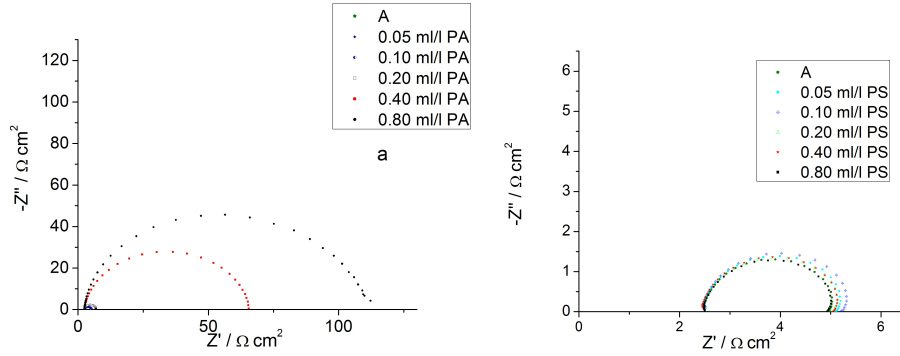
R_{ct} : Yük transfer direnci (organik katkısız)

$R_{ct}(ads)$: Yük transfer direnci (organik katkılı)

PA ve PS moleküllerinin değişik konsantrasyonlarında A banyosuna ilavesiyle elde edilen çözeltileri hazırlanmış ve empedans ölçümleri -1.0 V sabit potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist diagramları Şekil 4.22 a-b de gösterilmiş ve bu diagramlardan elde edilen, yük transfer dirençleri (R_{ct}) Çizelge 4.5 ve 4.6 da özetlenmiştir.

PS molekülünün konsantrasyon değişimi ile R_{ct} değerleri hemen hemen sabit kalmıştır ve bu sebeple adsorplanma yüzdeleri arasında da çok önemli farklar gözlenmemiştir. A banyosunda elde edilen kaplamanın R_{ct} değeri 2.5 ohm iken, A

banyosuna 0.4 ve 0.8 ml/l PA ilave edildiğinde R_{ct} değerleri sırasıyla 60.2 ve 101.2 ohm değerine, adsorplama yüzdeleri ise % 95.8'den % 97.5'e yükselmiştir.



Şekil 4.22 : a) PA b) PS moleküllerinin nikel kaplama banyosunda farklı konsantrasyonlarının empedans ölçümleri.

Çizelge 4.5 : PA molekülünün empedans parametreleri.

PA (ml/l)	R_{ct} (ohm)	θ	% Ads
A	2.5		
A + 0.05	2.5	0.0051	0.5
A + 0.1	2.6	0.0152	1.5
A + 0.2	4.3	0.4191	41.9
A + 0.4	60.2	0.9581	95.8
A + 0.8	101.2	0.9751	97.5

Çizelge 4.6 : PS molekülünün empedans parametreleri.

PS (ml/l)	R_{ct} (ohm)	θ	% Ads
A	2.5		
A + 0.05	2.7	0.0597	5.9
A + 0.1	2.8	0.0945	9.5
A + 0.2	2.6	0.0307	3.1
A + 0.4	2.6	0.0436	4.4
A + 0.8	2.5	-	-

Adsorpsiyon yüzdesi çok yüksek olduğundan daha önce voltametri ve empedans sonuçlarından da görüldüğü gibi PA molekülü varlığında nikel iyonunun katot yüzeyinde indirgenmesi zorlaşmaktadır. Her iki molekülde üçlü bağ yapısına sahip olmasına rağmen OH grubu içeren PA molekülünün adsorplama yeteneği daha fazladır. PS molekülünün adsorplama yüzdesinin düşük olmasının nedeninin çözeltide iyonik olarak çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İyonik olarak çözünen PS molekülü anyonik yapıya sahip olduğundan, nikel iyonlarının

yoğun olduğu pozitif yüklü yüksek akım yoğunluğu bölgelerine yönelmekte ve negatif yüklü katot yüzeyinde adsorpsiyonu zayıf olmaktadır. Ayrıca PS molekülünün LUMO enerji seviyesi çok yüksek olduğundan katot yüzeyinden elektron almaya istekli değildir, dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon oluşturmaları mümkün olmadığından çok daha zayıf olan fiziksel adsorpsiyon yapabilmektedir.

4.4.6 PA, PME, PS ve DEP molekülleri üzerine hesapsal çalışma

PA, PME, DEP ve PS moleküllerinin RHF metodu ve 6-31+G(d) basis seti kullanılarak geometrik optimizasyonu yapılmış ve en düşük enerjili geometrilerinin HOMO, LUMO enerjileri ve dipol momentleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.7’de özetlenmiştir. Çalıştığımız tüm moleküller singlet yapıya sahiptir ve dolayısıyla HOMO enerji seviyelerinde çiftleşmemiş elektrona sahip değildir. Çizelge 4.7’den dipol momentleri incelediğimizde en yüksek dipol momente sahip molekül PS molekülüdür. PS molekülünün HOMO enerjisi düşük LUMO enerjisi yüksek olduğundan elektron vermeye daha istekli, almaya ise isteksizdir. Dolayısıyla LUMO orbitaline katot yüzeyinden gelen elektron çok kararsız olacağından adsorpsiyon zayıf olacaktır. Adsorpsiyonun zayıf olması katot yüzeyinde etkinliğini azaltmaktadır. Elektron alışverişinin zayıf olduğu adsorpsiyonlar fiziksel adsorpsiyonlardır. Fiziksel adsorpsiyonun enerjisi kimyasal adsorpsiyona göre çok daha düşüktür. Dolayısıyla katot yüzeyinde etkinliğinin düşük olması beklenebilmektedir. Nitekim deneysel olarakda düşük akım yoğunluğundan PS molekülünün parlaklığa ve seviyelenmeye etkisi düşüktür. Yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde ise daha etkindir. Özellikle yüksek akım yoğunluğunda etkin olmasının sebebi dipol momentinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmamızın amacı, kaplanan parçaların düşük akım yoğunluğunu iyileştiren molekülleri karakterize etmektir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda düşük akım yoğunluğunda yüzey parlaklığını ve seviyelenmeyi en fazla iyileştiren moleküllerin PA ve PME olduğu gözlenmiştir. PA ve PME moleküllerinin düşük akım yoğunluğunda neden daha etkin olduğu hesapsal çalışma ile açıklanmaya çalışılmıştır. PA ve PME molekülü deneysel olarak gerçekleştirilen ölçümlerde birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca hesapsal olarak da benzer sonuçlar elde edilmiştir. PA ve PME molekülü HOMO enerjileri birbirine çok yakındır ve diğer moleküllere göre daha düşük enerjilidir. PME molekülünün LUMO enerjisi daha yüksektir. PA molekülünün sahip oldukları

LUMO orbital enerjisi daha düşük olduğundan elektron aldığında daha kararlı yapıya ulaşabilecektir.

Çizelge 4.7 : PA, PME, DEP ve PS moleküllerinin teorik hesap sonuçları.

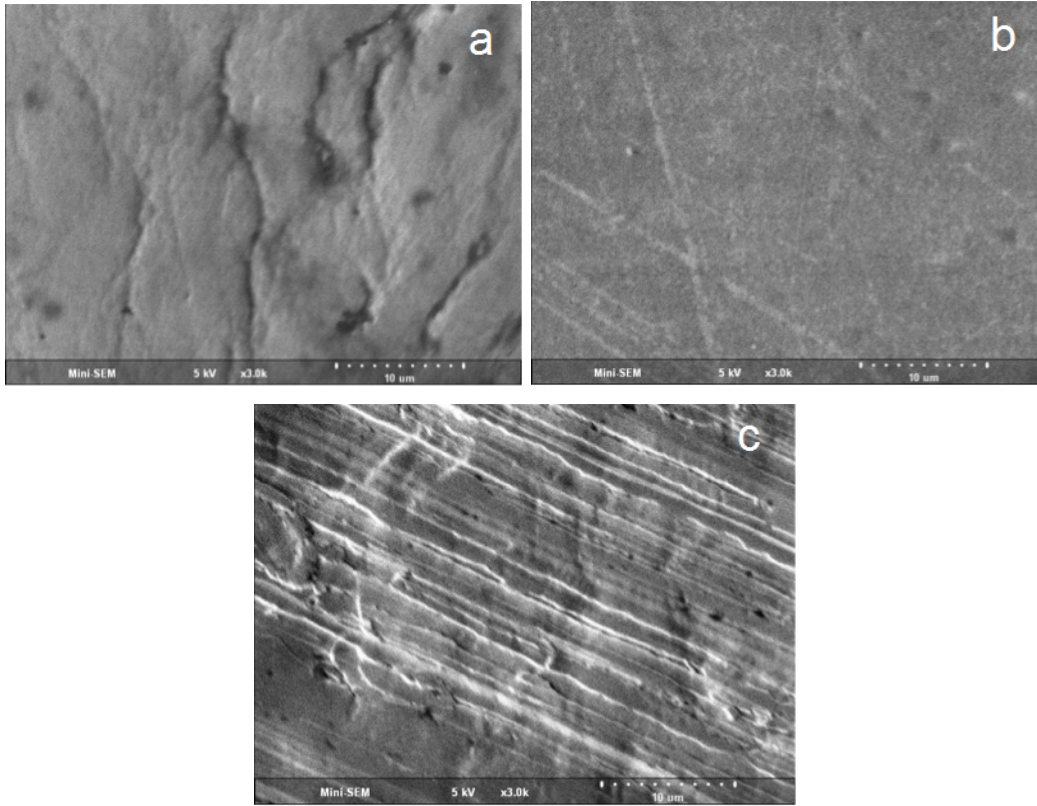
Kimyasallar	Dipol (depye)	HOMO	LUMO
PA	2.17	-0.391	0.061
PME	2.12	-0.393	0.077
DEP	1.27	-0.355	0.075
PS	5.87	-0.243	0.158

Bu durum katot yüzeyinde yeni bir elektronik konfigürasyonun oluşmasına sebep olacaktır. Oluşan kovalent karakterli bağ sonucu kimyasal adsorpsiyon oluşacaktır. Kimyasal adsorpsiyon yapmasından dolayı çok düşük konsantrasyon değerlerinde bile düşük akım yoğunluğu bölgelerinde yüzey parlaklığını ve seviyelenme özelliğini artırmaktadır. Bu moleküllerin dipol momentlerinin PS'ye göre düşük olması daha düşük akım yoğunluğu bölgelerine yanaşabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca molekül boyutunun küçüklüğü, katot yüzeyine daha fazla yanaşabilmesine imkan tanımaktadır, buda kimyasal adsorpsiyon enerjisini artırmaktadır. DEP molekülü daha büyük moleküllü yapıya sahip olmasından ve dipol momentinin çok daha düşük olmasından dolayı katot yüzeyinde etkinliği PA ve PME ye göre daha düşüktür. Gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde PA molekülü nikelin indirgenme potansiyelini en fazla yükselten moleküldür. Bu durum çekirdekleşme sayısının artmasına ve tanecik boyutunun küçülmesine sebep olmaktadır. Yaptığımız hesapsal çalışmalar, deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar vermiştir.

4.4.7 PME ilaveli nikel banyosunda elde edilen kaplamaların yüzey özellikleri

Nakamura ve arkadaşları nikel banyolarında PA molekülünün kaplama üzerine etkisini doğrusal voltametri ve SEM ölçümleri ile incelemiştir [2]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Nakamura'nın yaptığı çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyumludur., Voltametri ve empedans sonuçlarına göre PA ve PME moleküllerinin kaplama üzerindeki etkileri birbirine yakın olduğundan, PME molekülünün daha önce yüzey özellikleri literatürde incelenmediğinden bu çalışmada düşük ve yüksek konsantrasyonlarda PME ilaveli banyolarda düşük akım yoğunluğunda yapılan kaplamaların SEM görüntüleri alınmış, sonuçlar Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

B banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsünde, derin yarıklar ve çizgiler görülmektedir (Şekil 4.23a). B banyosuna 0.1 ml/l PME ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın SEM görüntüsünü incelediğimizde yüzeydeki yarıklar ve çizikler kaybolduğu gözlenmektedir (Şekil 4.23b). 0.3 ml/l PME ilaveli B banyosundan elde edilen nikel kaplamada belirli yöne doğru sütun şeklinde çok daha sık derin yarıklar gözlenmiştir (Şekil 4.23c). Bu sonuç PME molekülünün iyileştirme etkisinin konsantrasyona bağlı olduğunu göstermekte ve konsantrasyon 0.1 ml/l değerinde olduğunda iyi bir seviyelenme etkisine sahip olduğunu göstermektedir. PME molekülü, nikelin indirgenmesini zorlaştırdığından fazla ilave edildiğinde nikelin kaplamasını önlemektedir. Belirli konsantrasyonda PME ilave edilen banyolardan elde edilen kaplamaların SEM görüntülerinin homojen ve pürüzsüz olması, bu şartlarda daha parlak yüzey elde edilmesini açıklamaktadır. SEM görüntülerini Nakamura ve ekibinin PA molekülü için elde ettiği görüntülerle kıyaslandığında fonksiyonel grupları birbirine yakın olduğundan PA ve PME molekülü birbirine benzer etkiler gösterdiği anlaşılmaktadır.

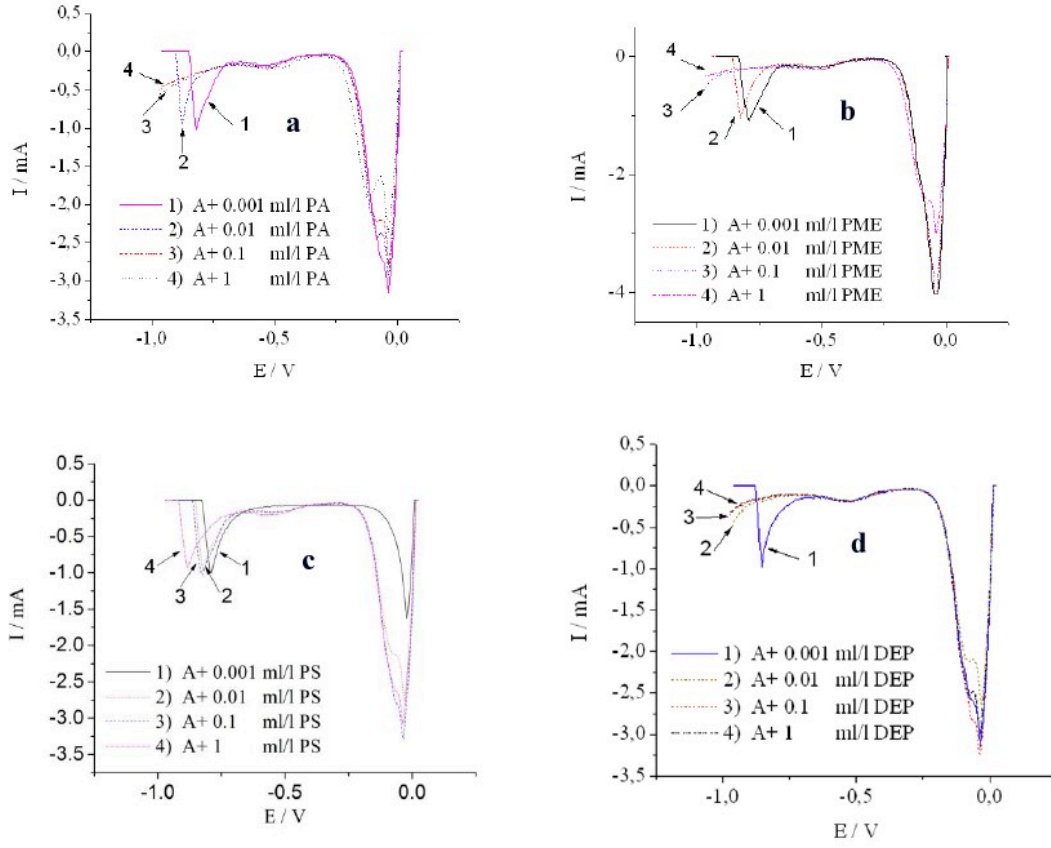


Şekil 4.23 : a) B banyosu b) B banyosu + 0.1 ml/l PME c) B banyosu + 0.3 ml/l PME ilaveli nikel kaplanmış plakaların SEM görüntüsü.

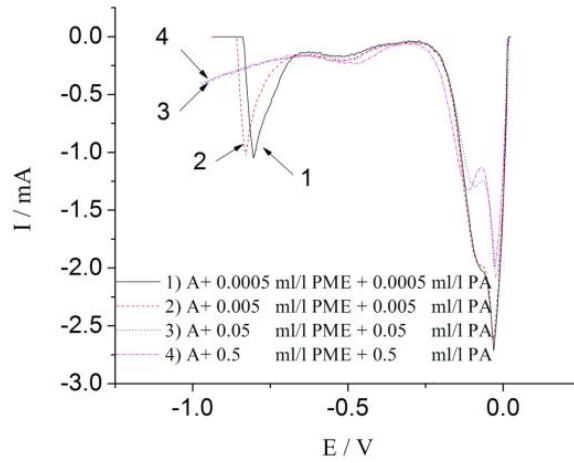
4.4.8 PA, PME, DEP ve PS malzemelerinin nikel elektrokaplama prosesi üzerindeki etkileri kare dalga voltametri metodu ile incelenmesi

SWV ölçümleri için A banyosu kullanılmıştır. A banyosuna farklı konsantrasyonlarda PA, PME, PA-PME karışımı, DEP ve PS ilave edilerek voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.24) .

Nikel banyosuna 0.001 ml/l DEP molekülü ilave edildiğinde maksimum pik potansiyeli -854 mV dur. 0.01 ml/l DEP ve daha yüksek konsantrasyon değerlerinde bu pik kaybolmaktadır. PA ve PME banyo içine ayrı ayrı 0.001 ml/l ilave edildiğinde maksimum pik potansiyelleri sırası ile -819 ve -794 mV değerlerindedir. Maksium net pik akım değerleri birbirine çok yakındır. PA ve PME miktarı 0.01 değerine çıktığında maksimum pik potansiyeli sırası ile -879 ve -819 mV değerlerine kaymıştır. Maksimum pik potansiyelinin negatif bölgeye kayması nikel indirgenme potansiyelini daha netatif bölgeye kaydırmasıyla ilgilidir. PA ve PME moleküllerinin daha yüksek konsantrasyon değerlerinde DEP molekülünde olduğu gibi pikler kaybolmuştur. Piklerin kaybolması ise net akım yoğunluğunun düşmesinden kaynaklanmaktadır. PA ve PME molekülü birlikte etkisi ile ayrı ayrı etkisi hemen hemen aynıdır (Şekil 4.25). PS molekülünü incelediğimizde çalışılan konsantrasyon aralığında pik kaybolması gözlenmemiş sadece maksimum net akım piki daha negatif bölgeye kaymıştır. DEP, PA ve PME moleküllerinin konsantrasyon değeri arttıkça net akım değeri sifıra yaklaşmaktadır.



Şekil 4.24 : a) PA b) PME c) PS d) DEP molekülü içeren nikel elektrokaplama banyolarından elde edilen SWV eğrileri.



Şekil 4.25 : PA ve PME molekülü içeren nikel elektrokaplama banyolarından elde edilen SWV eğrileri.

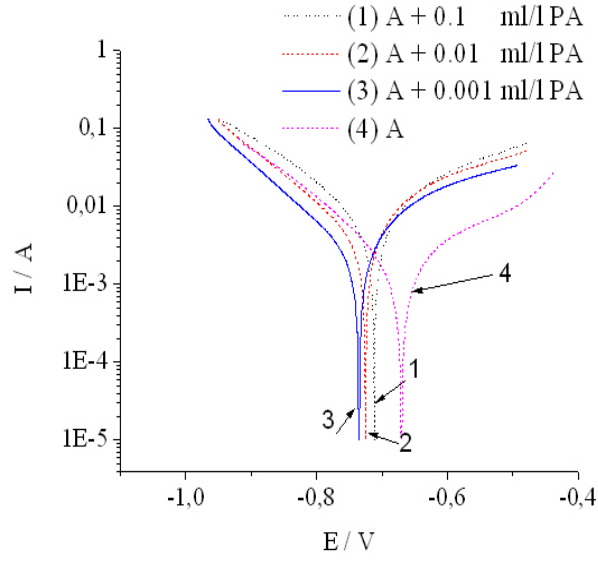
4.5 PA, PME, DEP molekülleri varlığında elde edilen nikel kaplamaların korozyon davranışları

PA, PME ve DEP molekülleri nikel banyosuna üç farklı konsantrasyonda ilave edilerek kaplamalar gerçekleştirilmiş ve korozyon davranışları incelenmiştir. Korozyon performansını iyileştirmek üzere parlak Ni –Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni, mat Ni-parlak Ni şeklinde çift ve mat Ni-parlak Ni-Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni-Cr şeklinde üç katlı kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Uygulanan kaplama türlerinin korozyon hızına etkileri 4 gün süresince 0.1 N H₂SO₄ korozyon ortamında polarizasyon ve elektrokimyasal empedans ölçümleri kullanılarak izlenmiştir.

4.5.1 PA, PME, DEP moleküllerinin nikel kaplamanın korozyon davranışı üzerindeki etkileri

A banyosuna 0.1, 0.01, 0.001 ml/l PA, PME ve DEP molekülleri ayrı ayrı katılarak elde edilen kaplamaların korozyon özellikleri, 0.1N H₂SO₄ korozyon ortamında, polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.26-4.28 de gösterilmiştir. Bu eğrilerden doğrusal polarizasyon yöntemi kullanılarak polarizasyon direnci ve Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımları ve potansiyel değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8-4.10 da özetlenmiştir.

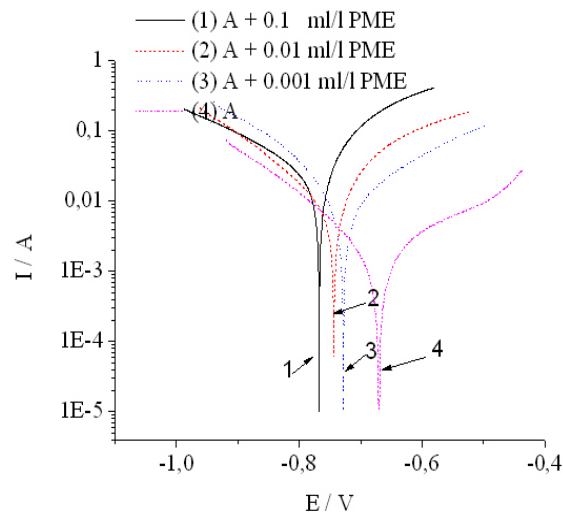
Organik katkı maddesinin konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direnci düşmekte ve korozyon akımı yükselmektedir. PA ve PME varlığında bu artış daha fazla, DEP varlığında en azdır. Daha önceki çalışmamızda PA ve PME molekülünün birbirine benzer tepki verdiği gözlenmiş ve korozyon ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.26 : PA ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

Çizelge 4.8 : PA ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.

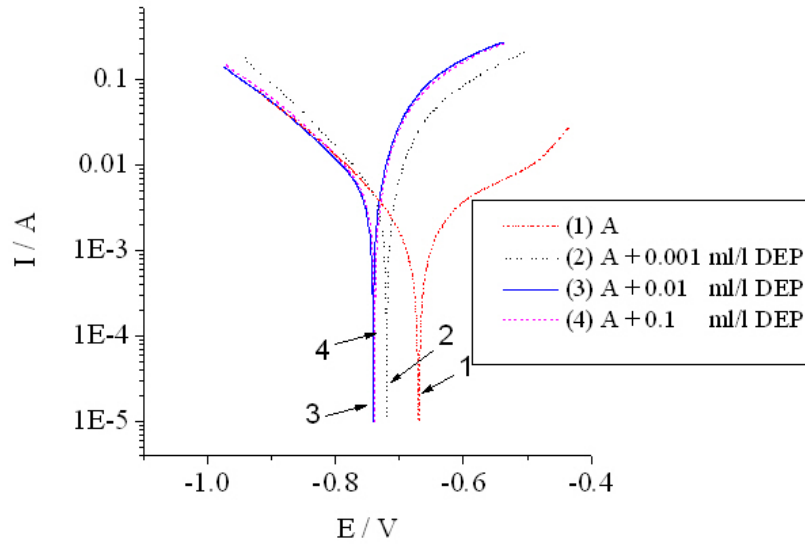
PA (ml/l)	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
A	792	0.031	18.39	0.33
A + 0.001	735	0.028	9.62	0.30
A + 0.01	725	0.058	6.54	0.62
A + 0.1	711	0.073	4.72	0.78



Şekil 4.27 : PME ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

Çizelge 4.9 : PME ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri .

PME (ml/l)	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
A	792	0.031	18.39	0.33
A + 0.001	728	0.076	2.84	0.82
A + 0.01	744	0.088	2.35	0.95
A + 0.1	767	0.236	0.93	2.54



Şekil 4.28 : DEP ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

Çizelge 4.10 : DEP ilaveli Watts nikel banyosu (A) ile nikel kaplanmış materyalin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri .

DEP	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
A	792	0.031	18.39	0.33
A + 0.001	720	0.049	4.37	0.53
A + 0.01	742	0.056	3.95	0.61
A + 0.1	739	0.057	4.09	0.62

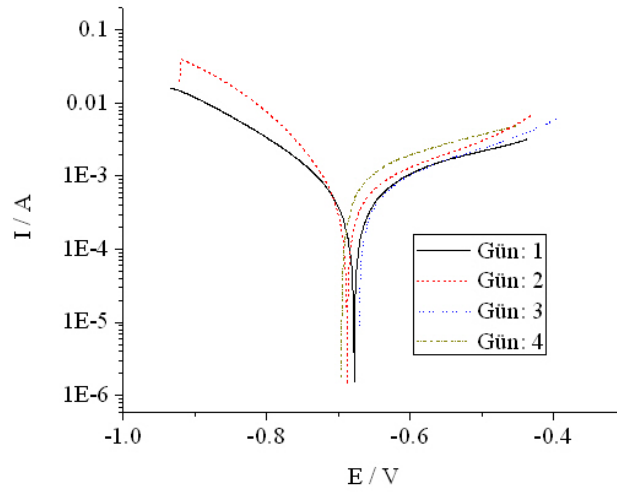
PA, PME ve DEP molekülleri varlığında elde edilen kaplamaların korozyon direncinde önemli derecede düşme gözlemlendiğinden, kaplamaların korozyon

performansının iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla iki ve üç katlı nikel kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

4.5.2 Parlak Ni kaplamaların korozyon davranışının zamanla değişiminin incelenmesi

Öncelikle PA, PME ve DEP moleküllerinin optimizasyonu ile elde edilen parlak Ni kaplı malzemelerin korozyon davranışının zamanla değişimi incelenmiştir.

Parlak Ni kaplı malzemenin korozyon özellikleri, yine polarizasyon ve EIS ölçümleri ile incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.29-4.30 ve Çizelge 4.11-4.12 de özetlenmiştir.

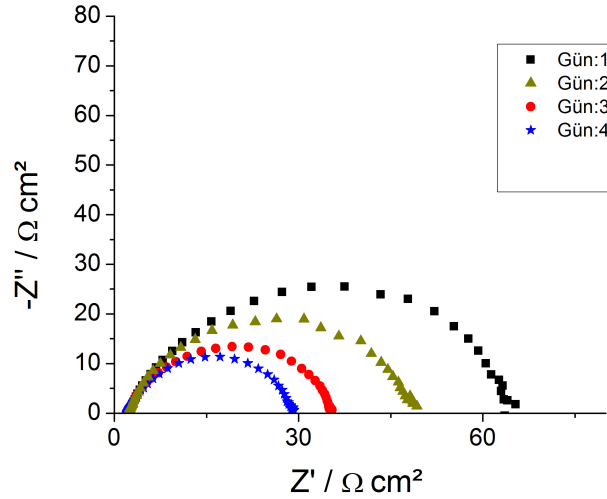


Şekil 4.29 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

Çizelge 4.11 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri.

Gün	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	678.1	0.020	63.0	0.07
2	687.9	0.061	50.1	0.19
3	671.6	0.063	47.1	0.20
4	695.7	0.095	36.6	0.30

Tafel ekstrapolasyon metodu kullanılarak elde edilen korozyon hızı, 1. günde 0.07 mm/y iken 4. günde 0.30 mm/y dir. Korozyon hızının zamanla yaklaşık % 77 oranında arttığı görülmektedir (Çizelge 4.11). Aynı şartlarda gerçekleştirilen empedans ölçümleri de bu ölçümlerden edilen sonuçlarla uyumludur ve zamanla polarizasyon direnci azalmaktadır (Çizelge 4.12).



Şekil 4.30 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen empedans eğrileri.

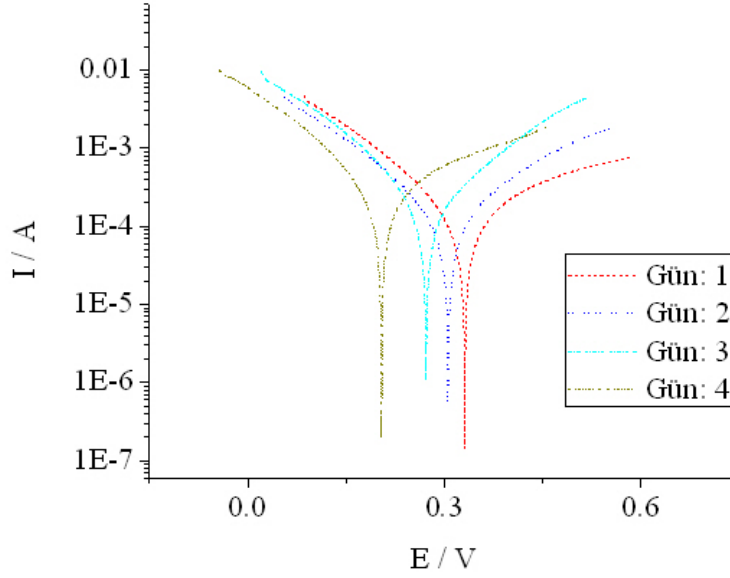
Çizelge 4.12 : Parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilmiş empedans parametreleri .

Bekleme süresi (gün)	R _s (ohm)	C _{dl} (μF)	R _{ct} (ohm)	R _p (ohm)
1	2.5	439.1	56.79	91.12
2	2.5	469.9	42.64	67.64
3	2.4	271.3	30.92	58.69
4	2.3	387.9	25.31	32.63

4.5.3 Parlak Ni üzeri Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri

Korozyon ve polarizasyon direncini artırmak için parlak Ni kaplama üzerine Cr kapalma uygulanarak korozyon davranışlarının zamanla değişimleri incelenmiştir. Parlak Ni üzerine Cr kaplama yapılarak elde edilen malzemenin korozyon özellikleri polarizasyon yöntemi ile incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.31 ve Çizelge 4.13 de özetlenmiştir. Parlak Ni üzerine Cr kaplı malzemenin 4 gün boyunca korozyon hızı izlenmiş ve malzemenin 1. ve 2.gün korozyon hızında bir

değişme gözlenmezken 3. günden sonra % 40 oranında bir artış gözlenmiştir (Çizelge 4.13). Cr kaplı malzemede, zamana göre yapılan ölçümlerde korozyon hızındaki artış nikel oranla çok daha düşüktür. Bu durum nikel kaplı malzeme üzerine gerçekleştirilen Cr kaplama, nikel kaplı malzemeyi korozyona karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31 : Parlak Ni üzeri Cr kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

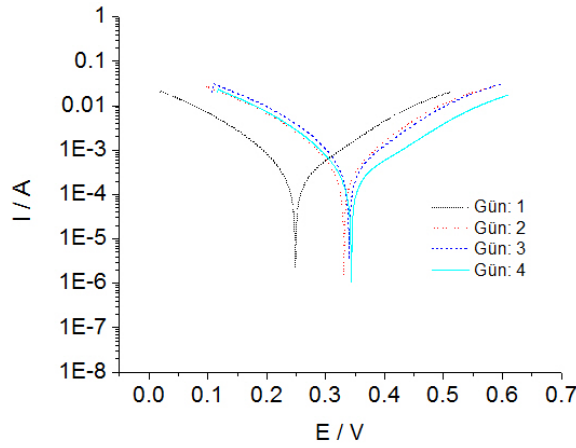
Çizelge 4.13 : Parlak Ni kaplı malzeme üzerine Cr kaplanmış malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen korozyon parametreleri .

Bekleme süresi (gün)	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	279.7	0.077	279.6	0.03
2	305.9	0.081	265.2	0.03
3	273.6	0.132	164.2	0.04
4	205.9	0.161	134.9	0.05

Parlak Ni üzeri Cr kaplamalar korozyonu önlemede etkili olmasına rağmen, uygulama zorluğu, verim düşüklüğü ve sağlık açısından dezavantajları gözönüne alınarak, parlak Ni kaplamaların korozyon performansını iyileştirebilmek amacıyla daha sonra mat Ni ve yarı parlak Ni alt kaplamalar uygulanmıştır.

4.5.4 Mat Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin korozyon özellikleri

Parlak Ni kaplı malzemenin korozyon direncini artırmak için, alt kaplama olarak mat Ni kaplama yapılmış, korozyon özellikleri polarizasyon yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.32 ve Çizelge 4.14 de özetlenmiştir. Çizelge 4.14'ü incelediğimizde yalnızca parlak Ni kaplı malzemeye göre (Çizelge 4.11) 1. gündeki korozyon hızı hemen hemen birbirine yakın olmasına rağmen ilerleyen günlerde korozyon hızındaki artış büyük ölçüde düşmektedir. Parlak Ni malzemenin 4. gündeki korozyon hızındaki artış % 76 iken, parlak Ni altına mat Ni kaplandığında korozyon hızında artış % 24 dür. Parlak Ni altına mat Ni uygulaması korozyon hızındaki artışı yaklaşık % 68 oranında azaltmıştır.



Şekil 4.32 : Mat Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

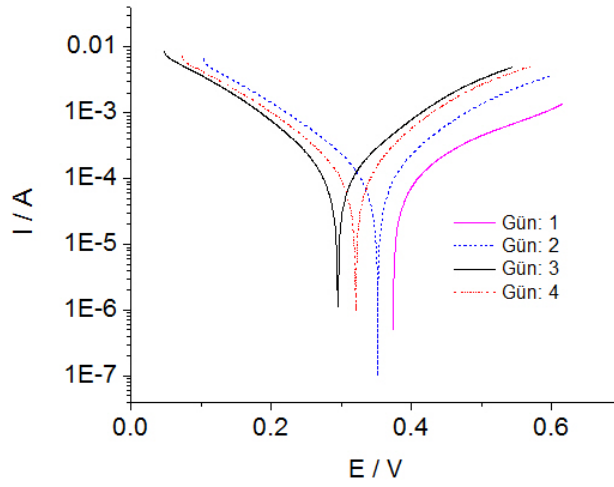
Çizelge 4.14 : Mat Ni üzerine parlak Ni kaplı malzemenin korozyon parametreleri.

Günler	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	248.5	0.311	83.7	0.10
2	331.0	0.372	54.7	0.12
3	339.5	0.417	47.1	0.13
4	281.9	0.549	33.9	0.14

4.5.5 Mat Ni üzeri parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri

Korozyon direncini daha fazla yükseltmek amacıyla mat Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplama gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.33 ve Çizelge 4.15'de özetlenmiştir. Çizelge 4.15'i incelediğimizde 4 gün süresince korozyon hızındaki

artış parlak Ni-Cr kaplı malzemede % 40 iken (Çizelge 4.13) parlak Ni-Cr altına gerçekleştirilen mat Ni kaplama korozyon hızındaki artışı % 25'e düşürmüştür.



Şekil 4.33 : Mat Ni üzeri parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin 0.1N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

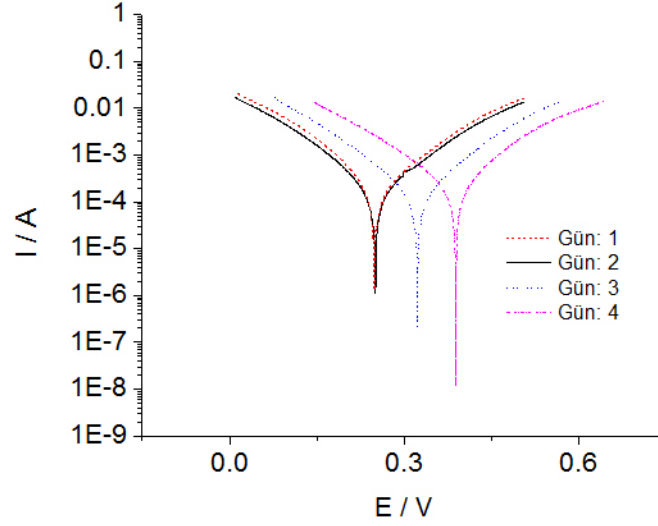
Çizelge 4.15 : Mat Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplanmış malzemenin 0.1N H₂SO₄ ortamında korozyon parametreleri.

Günler	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	373.3	0.079	373.4	0.03
2	352.0	0.097	230.4	0.03
3	294.9	0.115	206.1	0.04
4	320.6	0.116	168.9	0.04

4.5.6 Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplı malzemenin korozyon özellikleri

Parlak Ni'in mat Ni üzerine uygulamasından sonra, yarı parlak Ni üzerine uygulaması yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.34 ve Çizelge 4.16 da gösterilmiştir. Çizelge 4.16'yı incelediğimizde parlak Ni kaplamanın altına yarı parlak Ni kaplanması korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğü görülmektedir. Yeni kaplamalarda tek başına parlak Ni kaplı malzemenin korozyon hızı (Çizelge 4.11) yarı parlak alt kaplama yapıldığında % 86 oranında azaltılabilmektedir. Bu değer parlak Ni üzerine Cr kaplı malzemeyle aynıdır. Zamana bağlı olarak korozyon hızı incelendiğinde, parlak Ni üzerine Cr kaplı malzemenin korozyon hızı 4. gün sonunda % 40 artarken, yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplı malzemenin

korozyon hızı % 25 artmaktadır. Cr kaplamaya ihtiyaç duyulmadan bu şekilde çift tabakalı kaplamalarla korozyonun daha iyi önlenmesi pratik uygulamalar açısından önemlidir.



Şekil 4.34 : Yarı parlak Ni üzeri parlak Ni kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

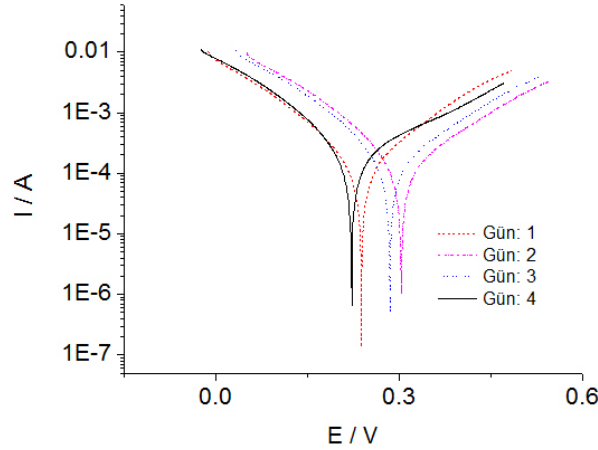
Çizelge 4.16 : Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplamanın korozyon parametreleri.

Günler	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	248.0	0.099	108.7	0.03
2	250.4	0.133	132.2	0.04
3	322.2	0.139	132.7	0.04
4	387.9	0.115	109.1	0.04

4.5.7 Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin korozyon özellikleri

Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni uygulaması ardından korozyon hızını daha fazla düşürmek için Cr uygulaması yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.35 ve Çizelge 4.17 de özetlenmiştir. Çizelge 4.17'yi incelediğimizde başlangıç korozyon hızı diğerlerine göre daha düşük olmasına rağmen korozyon hızındaki artış yarı parlak-parlak Ni uygulamasına (Çizelge 4.16) göre % 45 daha yüksek olduğu görülmektedir. Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni-Cr uygulaması başlangıç korozyon

hızını düşürmekte, ancak zamanla korozyon hızındaki artış hemen hemen aynı kalmaktadır. Başka bir deyişle, yarı parlak Ni- parlak Ni kaplamanın üzerine Cr kaplamanın korozyon hızına azaltıcı yönünden önemli bir katkı gözlenmemiştir.



Şekil 4.35 Yarı parlak Ni üzeri parlak Ni ve Cr kaplı malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen Tafel eğrileri.

Çizelge 4.17 : Yarı parlak Ni üzerine parlak Ni ve Cr kaplanmış malzemenin 0.1 N H₂SO₄ ortamında korozyon parametreleri.

Günler	E _{kor.} (mV)	I _{kor.} (mA/cm ²)	R _p (ohm)	Korozyon hızı (mm/y)
1	238.2	0.068	201.1	0.02
2	303.6	0.141	199.0	0.04
3	284.8	0.154	181.7	0.05
4	222.2	0.155	154.8	0.05

4.6 Nikel Banyosunda Kullanılan Parlaticı Moleküllerinin Optimizasyonu ve Elektrokimyasal Yöntemle Analizi

Nikel banyolarında parlaticı olarak kullanılan kimyasal karışımın analiz edilebilirliği döngülü voltametri yöntemiyle araştırılmıştır. Bunun için parlaticı içinde kullanılan 6 organik molekül iki grup halinde, doğrusal voltametri yöntemiyle kaplama başlangıç potansiyelleri (E_{başlangıç}) incelenmiştir. Birinci grupta 2-butin-1,4-diol (BOZ), 2-butin-1,4-diolpropoksilat (BMP), ve butindioletoksilat (BEO) molekülleri, ikinci grupta ise piridinyum propil sülfobetain (PPS),

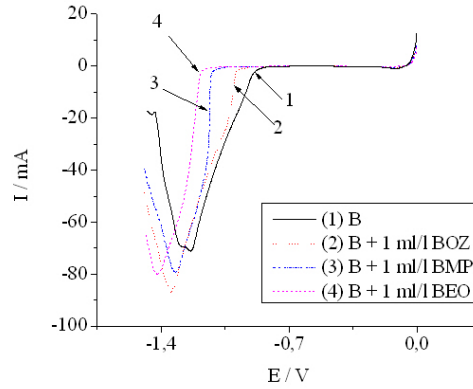
piridinyum hidroksil sülfobetain (PPSOH) ve 1-benzil piridinyum-3-karboksilat (BPC) molekülleri seçilmiştir.

4.6.1 BEO, BOZ, BMP molekülleri ilaveli nikel elektrokaplama banyolarında voltametri çalışmaları

Temel Watts nikel banyosuna (B) ayrı ayrı ilave edilen organik moleküllerin (BEO, BOZ, BMP) doğrusal voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ve kare dalga voltametri ölçümleri alınarak birbiriyle kıyaslanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.36-4.38 de gösterilmiştir ve Şekil 4.36'dan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18 de özetlenmiştir.

BEO molekülünü BMP ve BOZ molekülleri ile kıyasladığımızda, $E_{başlangıç}$ (-1.18 V) en fazla katodik bölgeye kaydıran molekül dür. Pik akımlarını (I_p) incelediğimizde moleküllerin hepsi B banyosuna göre I_p 'yi yükseltmiştir. Pik akımlarındaki yükselme (I_p) bu moleküllerin suyun hidrolizini kolaylaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

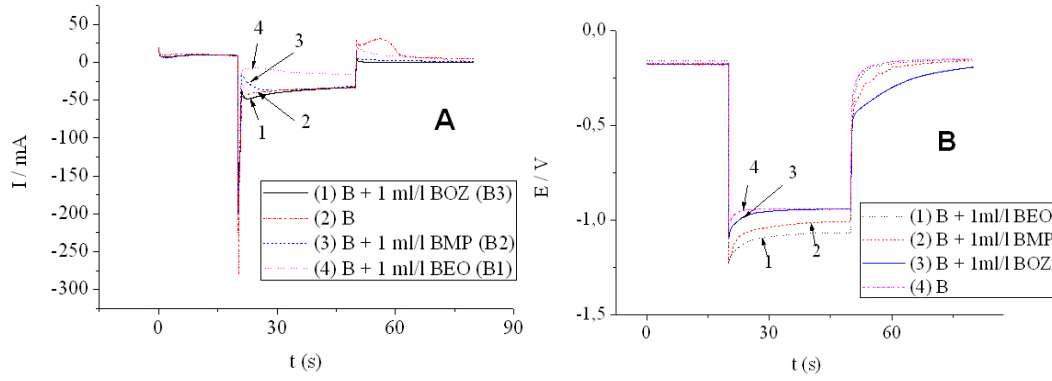
B banyosuna ilave yapılmadan alınan voltamogramı incelediğimizde nikelin E_p 'nin en düşük olduğu görülmektedir. Bu bölgede suyun ayrışması kolay değildir ve akımın büyük çoğunluğu nikelin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak potansiyel değeri yükseldikçe su moleküllerinin ayrışması kolaylaşmaktadır. E_p değeri yüksek olan moleküllerde, akımın çoğunluğu hidrojen gazı çıkışından kaynaklanmaktadır. Hızlı gaz çıkışı katot yüzeyini pasifleştirmektedir ve hızlı bir akım düşmesi görülmektedir.



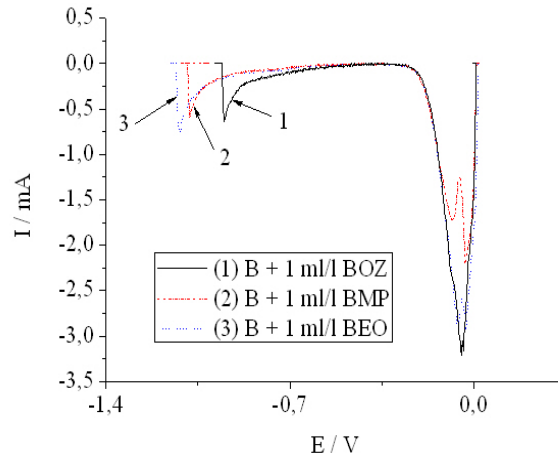
Şekil 4.36 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

Çizelge 4.18 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametreleri.

Kimyasallar	$E_{\text{başlangıç}}$ (V)	I_p (mA)	E_p (V)
B	-0.87	-70.88	-1.24
BOZ	-0.97	-87.45	-1.35
BMP	-1.11	-79.43	-1.33
BEO	-1.18	-79.85	-1.43



Şekil 4.37 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel nikel kaplama banyoları ile **A.** Kronoamperometrik **B.** Kronopotansiyometrik çalışma.



Şekil 4.38 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen SWV eğrileri .

Kronoamperometrik ve kronopotansiyometrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrusal voltametri sonuçları ile uyumludur. BOZ molekülü varlığında, hücreden

geçen akım miktarı en yüksek iken, BEO molekülü varlığında en düşüktür (Şekil 4.37a). Bu durum doğrusal voltametri de olduğu gibi nikel iyonlarının indirgenmesindeki güçlükten kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.37b’de, sistemden 10 mA lik akım geçişi için gerekli potansiyel BOZ molekülü varlığında en düşük, BEO molekülü varlığında ise en yüksektir. Aynı banyolarda gerçekleştirilen SWV ölçümleri, BEO molekülünün E_p değerini, diğer moleküllerden (BOZ, BMP) daha katodik bölgede göstermiştir. Bu sonuç doğrusal voltametri sonuçlarını doğrulamaktadır. Diol gruplarına sahip moleküller arasında BEO molekülü nikelin indirgenmesi en fazla zorlaştırdığından (Şekil 4.38) optimizasyon çalışmalarında bu molekül kullanılmıştır.

4.6.2 BEO, BOZ, BMP molekülleri üzerine hesapsal çalışma

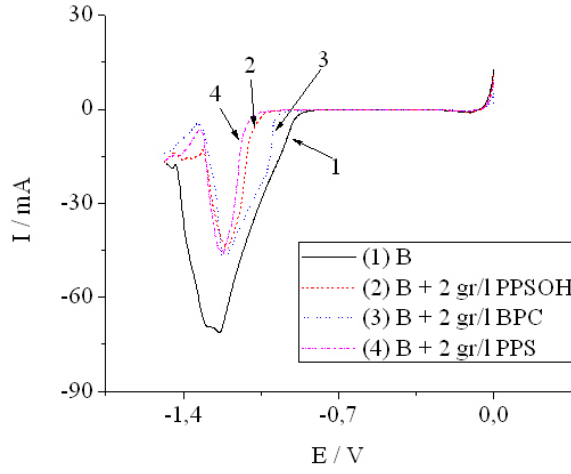
PA, PME, DEP ve PS moleküllerinin RHF metodu ve 6-31+G(d) basis seti kullanılarak geometrik optimizasyonu yapılmış ve en düşük enerjili geometrilerinin HOMO, LUMO enerjileri ve dipol momentleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.19’de özetlenmiştir. Çalıştığımız tüm moleküller singlet yapıya sahiptir ve dolayısıyla HOMO enerji seviyelerinde çiftleşmemiş elektrona sahip değildir. Çizelge 4.19 incelendiğinde moleküllerin HOMO enerjilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. BEO’nun LUMO enerji seviyesi diğerlerinden daha yüksektir ve dipol momentleri en yüksek olan molekül BOZ’dur. Sonuç olarak BEO molekülü daha yüksek absorplanabilme yeteneğine sahip ve daha düşük konsantrasyonlarda etkilidir. Düşük dipol momente sahip BEO molekülü elektronlarını kolayca verebilmekte ve çevresiyle daha az etkileşim içinde olmaktadır.

Çizelge 4.19 : BEO, BOZ, BMP moleküllerinin teorik hesap sonuçları.

Kimyasallar	Dipol (depye)	HOMO	LUMO
BEO	1.94	-0.383	0.073
BOZ	3.76	-0.388	0.060
BMP	4.00	-0.384	0.069

4.6.3 PPS, PPSOH, BPC molekülleri ilaveli nikel elektrokaplama banyolarında voltametri çalışmaları

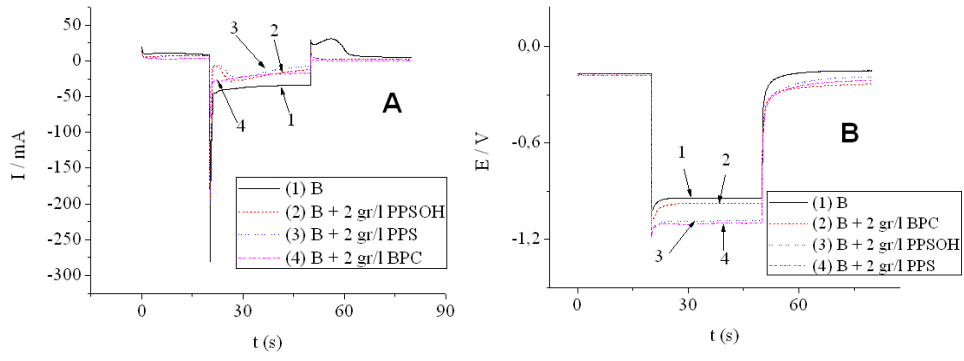
Temel Watts nikel banyosuna (B) ayrı ayrı ilave edilen organik moleküllerin (PPS, PPSOH,BPC) doğrusal voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ve kare dalga voltametri ölçümleri alınarak birbiriyle kıyaslanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.39-4.41 da gösterilmiştir ve Şekil 4.39'dan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 de özetlenmiştir.



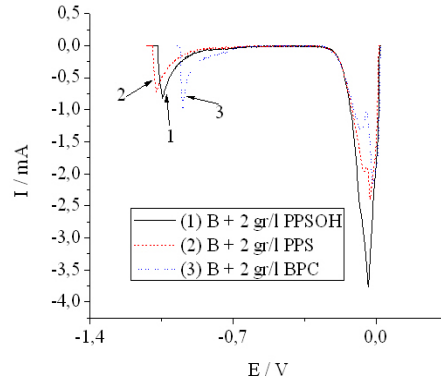
Şekil 4.39 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

Çizelge 4.20 : Organik katkı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen potansiyel-akım parametreleri.

Kimyasallar	$E_{\text{başlangıç}}$ (V)	I_p (mA)	E_p (V)
B	-0.87	-1.24	-70.88
PPS	-1.06	-46.47	-1.22
PPSOH	-1.03	-44.65	-1.20
BPC	-0.96	-47.51	-1.22



Şekil 4.40 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel kaplama banyoları ile **A.** Kronoamperometrik **B.** Kronopotansiyometrik çalışma.



Şekil 4.41 : Organik katkılı ve katkısız (B) Watts nikel banyoları ile elde edilen SWV eğrileri.

PPS molekülünü PPSOH ve BPC molekülleri ile kıyasladığımızda, $E_{başlangıç}$ 'ı en fazla katodik bölgeye kaydıran moleküldür. Pik akımlarını (I_p) incelediğimizde moleküllerin hepsi B banyosuna göre I_p 'yi düşürmüştür. Pik akımlarındaki düşme (I_p) bu moleküllerin E_p potansiyellerinden düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kronoamperometrik ve kronopotansiyometrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrusal voltametri sonuçları ile uyumludur. BPC molekülü varlığında, hücreden geçen akım miktarı en yüksek iken, PPS molekülü varlığında en düşüktür (Şekil 4.40a). Bu durum doğrusal voltametri de olduğu gibi nikel iyonlarının indirgenmesindeki güçlükten kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.40b'de, sistemden 10 mA lik akım geçişi için gerekli potansiyel BPC molekülü varlığında en düşük, PPS molekülü varlığında ise en yüksektir. SWV ölçümlerinde PPS molekülünün I_p değeri en yüksek olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda PPS

molekölü nikel indirgenme potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydırıldığından, optimizasyon çalışmaları için tercih edilmiştir.

Parlatıcı karışımı oluşturulabilmek için üç grup moleküllerden nikel indirgenme potansiyelini en fazla negatif bölgeye kaydıran moleküller tercih edilmiştir. Diol yapısına sahip moleküllerden BEO, piridin ve iç tuz yapısına sahip moleküllerden PPS ve üçlü bağ yapısına sahip moleküllerden PA molekölü optimizasyon çalışmaları için tercih edilmiştir. Özellikle PA molekölü ile yapılan çalışma neticesinde, nikelin indirgenmesini en fazla negatif bölgeye kaydırıldığını ifade ettiğinden tercih edilmiştir.

4.6.4 PPS, PA ve BEO moleküllerini içeren parlatıcının tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilmesi

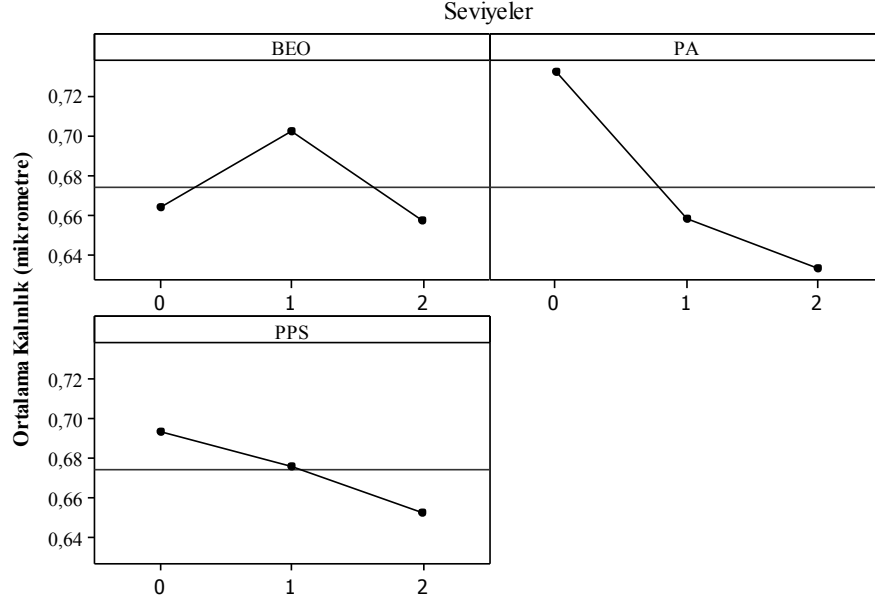
Nikel banyosunda kullanılan organik katkıları karakterize edildikten sonra her gruptan $E_{başlangıç}$ 'ni en fazla katodik bölgeye kaydıran moleküller seçilmiş ve bunların üç farklı konsantrasyonlarının, tam faktöriyel deneysel tasarım metodu kullanılarak 27 adet deney deseni (Çizelge 4.21 oluşturulmuştur. Bu banyolardan elde edilen nikel kaplamaların kalınlıkları ve parlaklıkları ölçümleri Şekil 4.42-4.45 de gösterilmiştir.

Daha önceki çalışmamamızda PA'nın miktarının artması kaplama kalınlığını düşürdüğü belirtilmişti. Optimizasyon çalışmaları da bu bulguyu desteklemektedir. Şekil 4.42'yi incelediğimizde PPS molekölünde kaplama kalınlığını düşürdüğü gözlenmiştir.

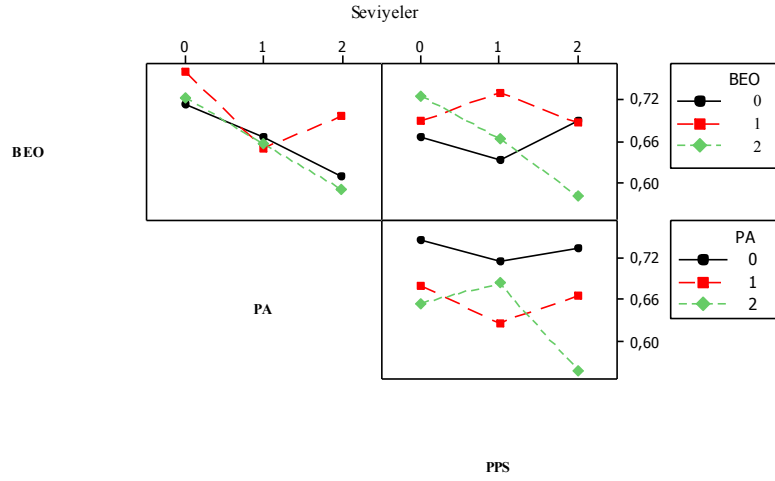
Çizelge 4.21 : Üç faktörlü ve üç seviyeli deney dizaynı.

Kimyasal	İlave Miktarı (ml/l)		
PPS	0	1	2
PA	0	1	2
BEO	0	1	2

BEO molekölünün kaplama kalınlığına etkisi çok fazla olmamıştır. Ortamda PA molekölü yokken kaplama kalınlığı 0.73 mikron iken, 2 ml/l konsantrasyonunda 0.63 mikron değerine düşmüştür. PPS molekölü kaplama kalınlığını en fazla 0.65 mikron değerine düşürmektedir. Kaplama kalınlığını en fazla düşüren molekül, PA molekölüdür.



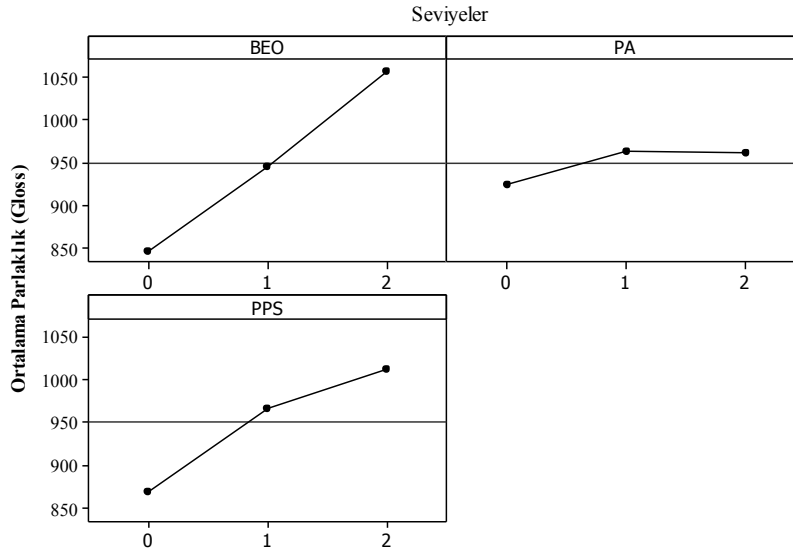
Şekil 4.42 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) kaplama kalınlığına etkileri.



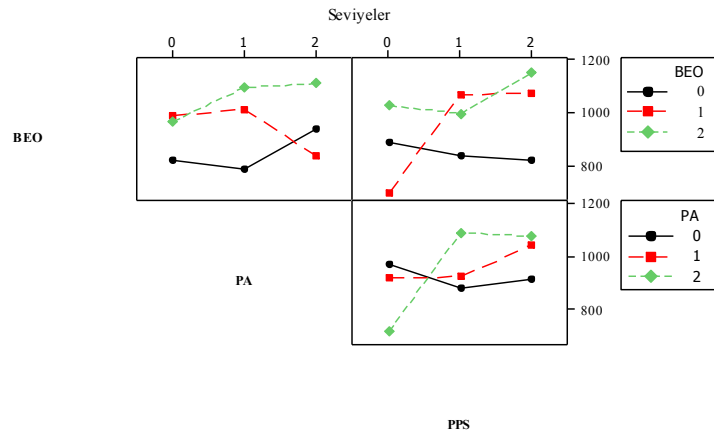
Şekil 4.43 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) birbiryle etkileşiminin kaplama kalınlığına etkisi.

Etkileşim grafiğini (Şekil 4.43) incelediğimizde PPS molekülü BEO ve PA molekülü yokken kaplama kalınlığını az miktarda etkilemektedir. BEO ve PA'nın 2 ml/l konsantrasyonunda PPS molekülü kaplamanın kalınlık değerini 0,55 değerine düşürmektedir ve kaplama kalınlığını en fazla düşüren şartlar bu durumdur. PA molekülü, 2 ml/l BEO molekülü varlığında kaplama kalınlığını düşürmektedir. Şekil 4.44 incelendiğinde BEO molekülü kaplama parlaklığını en fazla yükselten

moleküldür. Kaplama parlaklığını en az yükselten molekül PA molekülüdür. Etkileşim grafiğini (Şekil 4.45) düşündüğümüzde en yüksek parlaklık BEO ve PPS moleküllerinin 2 ml/l konsantrasyonunda elde edilmiştir ve parlaklık değeri ise 1149.9 glosdur. Ondan sonraki en yüksek parlaklık (1111.1) ise PA ve BEO birlikte varlığında elde edilmiştir. BEO varlığında PA molekülünün parlaklık etkisi armaktadır. PPS in, PA ve BEO molekülleri varlığında parlaklık etkisini arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 4.44 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) kaplama parlaklığına etkisi (parlaklık birimi gloss, 20 °).

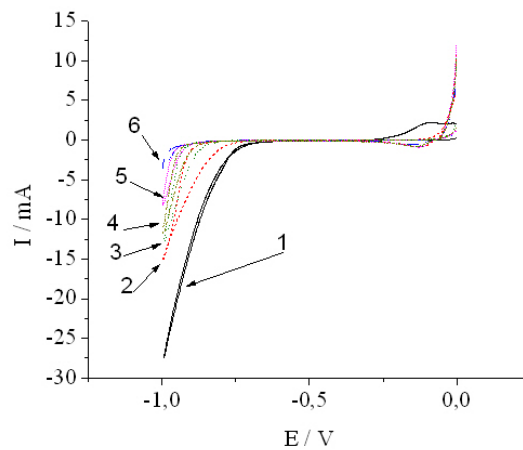


Şekil 4.45 : Organik katkıların (PPS, PA, BEO) birbiriyle etkileşiminin kaplama parlaklığına etkisi (parlaklık birimi gloss, 20 °).

Sonuç olarak grafikleri incelediğimizde tüm organiklerin kaplama kalınlığını düşürücü etki yaptığı gözlenmiştir. En yüksek parlaklık değerleri PPS ve BEO moleküllerinin 2 ml/l konsantrasyonunda gözlenmiştir. PA ve BEO molekülleri varlığında PPS molekülü kaplama kalınlığını fazla düşürdüğünden 1 ml/l konsantrasyon değerinde tutulması, diğer moleküllerin (PA, BEO) ise 2 ml/l konsantrasyonunda tutulması en ideal şartları sağlamış olacaktır.

4.6.5 Parlaticı miktarının döngülü voltametri ile analiz edilebilirliği.

Nikel banyosunda kullanılan organiklerin tek olarak elektrokimyasal metotla analiz edilebilmesi mümkün değildir. Çünkü her organik katkı, banyo içinde benzer elektrokimyasal tepki vermektedir. Bu yüzden nikel banyosu içine katılan ürünlerin tek tek analizi değil ticari olarak gruplara ayrılmış ürünlerin analiz edilebilirliği irdelenmiştir. Elektrokimyasal deneyler sonucunda her gruptan kaplama potansiyeli en yüksek olan ve maksimum akım değeri en düşük olan moleküller parlaticı içinde kullanılmak üzere tercih edilmiştir. Yapılan değerlendirme sonucunda parlaticı formülü 10 ml/l PA, 40 gr/l PPS ve 10 ml/l BEO molekülleri karışımından elde edilmiştir. Hazırlanan bu parlaticı karışımından 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 ml/l konsantrasyonunda nikel elektrokaplama banyosuna ilave edilmiş ve döngülü voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.46'da, voltamogramlardan elde edilen değerler Çizelge 4.22'de özetlenmiştir.



Şekil 4.46 : Nikel elektrokaplama banyosu (A) ve organik ilaveli banyoların döngülü voltametri voltamogramları; (1) A banyosu, (2) B + 4ml/l ALS, (3) B + 4ml/l ALS + 0.25 ml/l parlaticı, (4) B + 4ml/l ALS + 0.50 ml/l parlaticı, (5) B + 4ml/l ALS + 0.75 ml/l parlaticı, (6) B + 4ml/l ALS + 1 ml/l parlaticı.

Çizelge 4.22 : Şekil 4.46 da alınan voltamogramın maksimum akım değerleri.

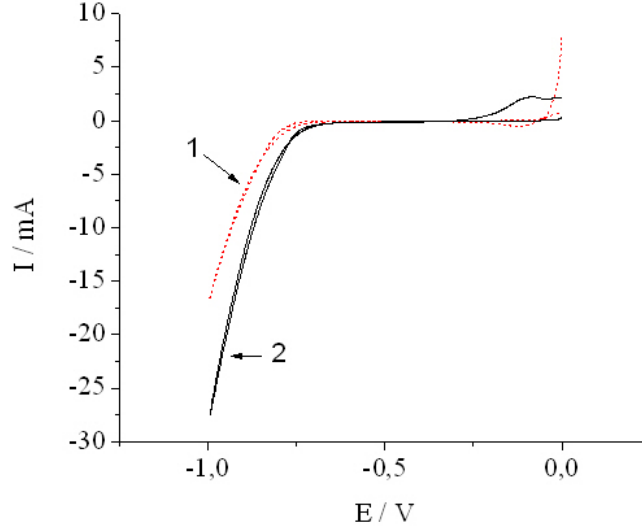
Kimyasallar (1ml/L)	I_p (mA)
1	-27
2	-15
3	-13
4	-11
5	-8
6	-4

A banyosunun (Şekil 4.46, pik 1) aşırı potansiyel değeri -0.67 V dur. Maksimum akım değeri ise -27 mA dir. A banyosu EHS dışında başka bir organik içermemektedir. Akımın yükselmeye başladığı potansiyelle tekrar sıfıra yaklaştığı andaki potansiyel birbirine çok yakındır. Aynı şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri de birbirine çok yakındır. B banyosuna 4 ml/l ALS ilave edildiğinde elde edilen (2.pik) pikin maksimum akım değeri -15 mV dur (Çizelge 4.22). Aşırı potansiyel değeri ise -0.87 V dur. Desorpsiyon eğrisinde aynı akım değerlerindeki potansiyel değerleri, adsorpsiyon yönündeki potansiyel değerlerinden farklıdır. Sıfıra yaklaştığındaki potansiyel değeri -0.75 V dur. Aynı akıma karşılık gelen adsorpsiyon ile desorpsiyon eğrisi arasındaki fark organik ilavelerden kaynaklanmaktadır. Banyo içine 0.25, 0,50, 0,75, 1 ml/l miktarlarında parlaticı katılmış ve bunların aşırı potansiyel değerleri parlaticı miktar artışına göre arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak parlaticı miktarı sakarin ve ALS ilavesinden çok daha düşük değerlerde olmasına rağmen nikelin indirgenmesini engelleme gücü çok daha yüksektir.

Düşük miktarlarda parlaticı ilavesiyle aşırı potansiyeldeki yükselme ve maksimum akım değerindeki düşme nikel banyosu içindeki parlaticı miktarını elektrokimyasal metotla analizi için umut vermektedir. Ancak çalışan banyoda nikel banyosu içindeki inorganik ve organik kimyasalların miktarlarının değişmesi parlaticı analizinde nasıl bir etki yaptığı bilinmemektedir. Bunun için hazırlanan A banyosu % 50 seyreltilerek inorganik kimyasal değerleri yarıya düşürülmüş ve aynı şartlarda voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.47).

Temel nikel banyosu (A) ile % 50 seyreltilmiş A banyosunu incelediğimizde aşırı potansiyel ve maksimum akım değerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Ancak

adsorpsiyon ve desorpsiyon potansiyel değerleri değişmemiştir. İnorganik kimyasalların ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3) miktarın değişmesi pikin şeklini değiştirmemekte, yalnızca aşırı potansiyel değerini ve maksimum akım değerini değiştirmektedir (Çizelge 4.23).



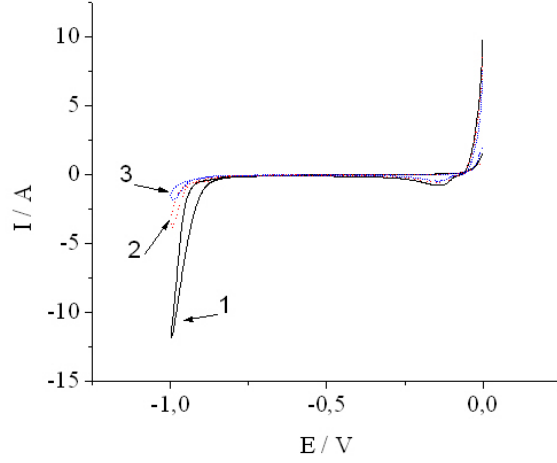
Şekil 4.47 : (1) % 50 seyreltilmiş Nikel elektrokaplama banyosu ve (2) Nikel elektrokaplama banyosu döngülü voltamogramı.

Çizelge 4.23 : Şekil 4.47'deki voltamogramın maksimum akım değerleri.

Kimyasallar (1ml/L)	I_p (mA)
1	-16
2	-28

Diğer parametreler sabit tutulup parlaticı miktarı 0.5 ml/l den 1 ml/l ye çıkardığımızda aşırı potansiyel değeri -0.91 V dan -0.95 V a maksimum akım değerleri ise -12 mA dan -4 mA değerine düşmüştür (Çizelge 4.24). Ancak 1ml/l parlaticı ilaveli banyo (Şekil 4.46 2.pik) % 50 seyreltildiğinde parlaticı değeri 0.5 ml/l, diğer inorganik ve organik kimyasallarda (ALS ve Sakarin) yarı değerlerine düşmüştür. Şekil 4.46 da 3 numaralı piki incelediğimizde 1 numaralı pikle aynı parlaticı miktarına sahip olmasına rağmen çok farklı pik değeri vermiştir. Hatta sakarin ve ALS miktarı da yarı değeri düşmesine rağmen 1 ml/l parlaticı olan 2 numaralı pikten daha fazla aşırı potansiyel değeri katodik yönde artmış ve maksimum akım değeri küçülmüştür. Parlaticı analizi yapabilmek için diğer

parametrelerin (inorganik tuzlar, sakarin ve ALS) sabit tutulduğunda parlaticı analizi mümkün olabilecektir.



Şekil 4.48 : (1) A+ 2gr/l Sakarin + 4ml/l ALS + 0.50 ml/l parlaticı, (2) A+ 2gr/l Sakarin + 4ml/l ALS + 1 ml/l parlaticı (3) (2) deki nikel elektrokaplama banyosunun % 50 seyreltilmiş hali.

Çizelge 4.24 : Şekil 4.48 de elde edilen voltamogramın maksimum akım değerleri.

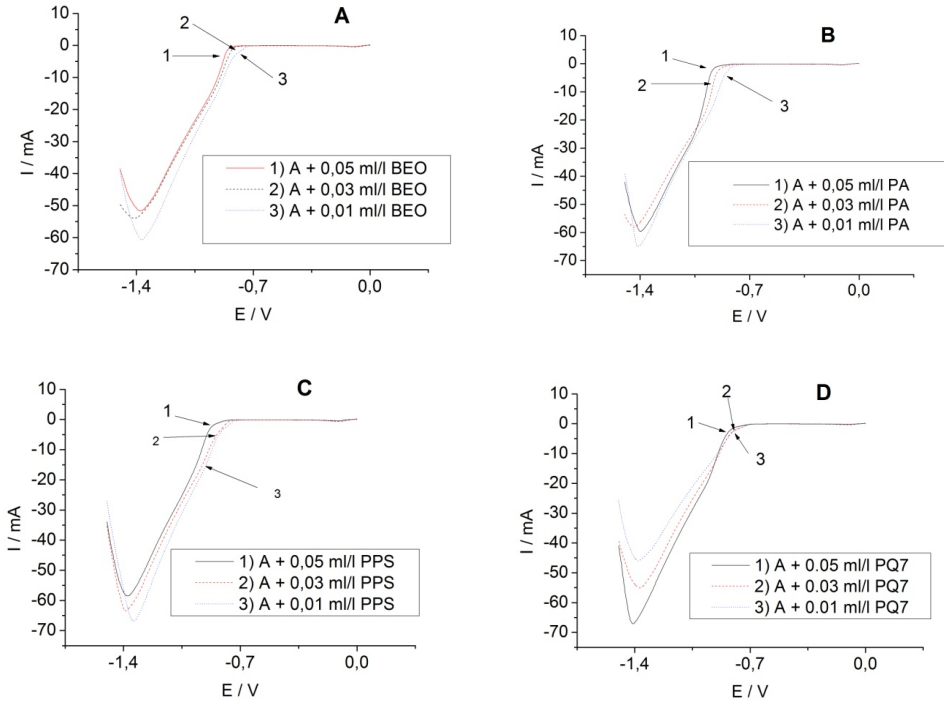
Kimyasallar (1ml/L)	I_p (mA)
1	-12
2	-4
3	-2

4.7 N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminyum klorür - 2-propenamide Kopolimerinin Parlak Nikel Kaplama Üzerindeki Etkileri

Watts nikel banyosunda ilk kez kullanılan N,N-Dimetil-N-2-propenil-2-propen-1-aminyum klorür-2-propenamid (polikuaterniyum-7) (PQ7) yüzey aktif maddesinin kaplama hızına, tanecik boyutuna ve seviyelendirici özelliğine etkileri elektrokimyasal yöntemlerle (doğrusal voltametri ve empedans) ve yüzey inceleme metotlarıyla (SEM, XRD) 1 ve 15 A/dm² akım yoğunluğu bölgesinde, propargil alkol (PA), piridinyum propil sulfobetain (PPS) ve butindiol etoksilat (BEO) molekülleriyle kıyaslanarak incelenmiştir.

4.7.1 Potansiyel kontrollü akım-potansiyel eğrileri

A banyosuna 0.01, 0.03 ve 0.05 ml/l konsantrasyonlarında PQ7 molekülü ilave edilmiş ve katodik polarizasyon eğrileri alınmıştır (Şekil 4.49). Aynı ölçümler BEO, PA, PPS ilaveli banyolar için de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kıyaslanarak Çizelge 4.25 de özetlenmiştir.



Şekil 4.49 : a) BEO b) PA c) PPS d) PQ7 moleküllerinin 0.01, 0.03, 0.05 ml/l konsantrasyonlarda A banyosuna ayrı ayrı ilave edilerek elde edilen kaplamaların katodik polarizasyon eğrileri.

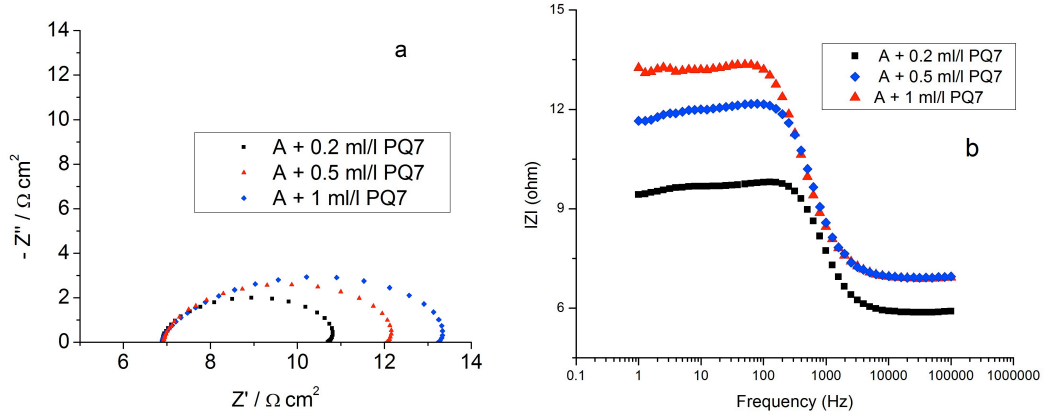
Doğrusal voltametri sonuçlarına göre, ortama ilave edilen organik katkıların konsantrasyonu arttıkça kaplama başlangıç potansiyeli ($E_{\text{başlangıç}}$), düşmekte ve en fazla değişim PA molekülü durumunda gözlenmektedir (Çizelge 4.23). $E_{\text{başlangıç}}$ negatif değere doğru kaydıka katottaki nikel iyonlarının indirgenmesi güçleşmektedir, dolayısıyla kaplama hızı yavaşlamaktadır. PQ7 molekülünün konsantrasyon artışı ise, başlangıç potansiyelini çok az etkilemektedir. BEO, PA ve PPS moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça pik akım şiddeti düşerken, PQ7 molekülü varlığında pik akım şiddeti artması, PQ7 molekülünün kaplama hızını arttırıcı yönde etkisi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.25 : A banyosuna PQ7, BEO, PA, PPS molekülleri ilave edildiğinde elde edilen potansiyel-akım parametreleri ($E_{\text{başlangıç}}$: Başlangıç potansiyeli, I_p : pik akımı, E_p : pik potansiyeli).

Moleküller	Konsantrasyon (ml/l)	$E_{\text{başlangıç}}$ (V)	I_p (mA)	E_p (V)
-	A	-0.79	98.30	-1.39
	0.01	-0.74	45.77	-1.38
PQ7	0.03	-0.75	55.17	-1.37
	0.05	-0.79	67.40	-1.40
	0.01	-0.70	60.29	-1.37
BEO	0.03	-0.80	53.87	-1.41
	0.05	-0.85	50.81	-1.37
	0.01	-0.81	64.86	-1.41
PA	0.03	-0.90	57.98	-1.43
	0.05	-0.95	59.78	-1.39
	0.01	-0.75	66.35	-1.33
PPS	0.03	-0.76	62.38	-1.39
	0.05	-0.85	58.39	-1.39

4.7.2 PQ7 molekülünün nikel elektrokaplama üzerindeki etkisinin EIS ile incelenmesi.

Farklı konsantrasyonlarda PQ7 ilave edilen A banyosunda empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş (Şekil 4.50) ve bu veriler ZSimp-Win yazılımı ile analiz edilmiştir. En uygun eşdeğer devre Şekil 4.51 de gösterilmiştir. Bu devrede R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, τ zaman sabiti ve C_{dl} elektrot kapasitans değerini göstermektedir. Bu ölçümlerden elde edilen empedans parametreleri Çizelge 4.26 da özetlenmiştir. Nyquist diagramlarından görüldüğü gibi, ölçülen frekans aralığında A banyosuna ilave edilen PQ7 molekülünün konsantrasyonu arttıkça yarım-dairenin çapının arttığı yani polarizasyon direncinin arttığı gözlenmektedir. Benzer şekilde PQ7 molekülü konsantrasyon arttıkça yük transfer direnci ve çift kapasitans değerinin de arttığı görülmektedir (Çizelge 4.26). Çözelti direncinin değerinde beklenildiği gibi herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Düşük frekans bölgesinde Warburg empedansının gözlenmemesi, kaplamanın kinetik kontrollü gerçekleştiği izlenimi vermektedir [21,14].



Şekil 4.50 : A + 0,01 ml/l, A + 0,03 ml/l, A + 0,05 ml/l PQ7 ilaveli nikel banyosunda elde edilen a) Nyquist b) Bode diyagramı.

Çizelge 4.26 : A banyosuna farklı konsantrasyonlarda PQ7 ilave edilmesiyle elde edilen empedans parametreleri.

PQ7 (mL/L)	R_s (ohm)	C_{dl} (μF)	R_{ct} (ohm)	τ (F.ohm)	X^2	Error %
0.2	5.89	48.4	3.83	$1.85 \cdot 10^{-04}$	$5.75 \cdot 10^{-04}$	< 2.39
0.5	6.96	52.3	5.20	$2.72 \cdot 10^{-04}$	$5.87 \cdot 10^{-04}$	< 2.42
1	7.00	58.9	6.21	$3.66 \cdot 10^{-04}$	$6.14 \cdot 10^{-04}$	< 2.48

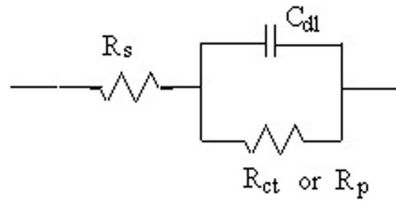


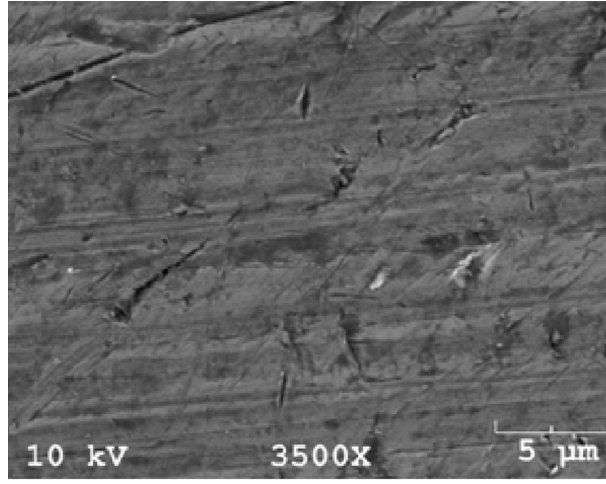
Figure 3

Şekil 4.51 : Nikel elektrokaplama banyosunun eşdeğer devre modeli.

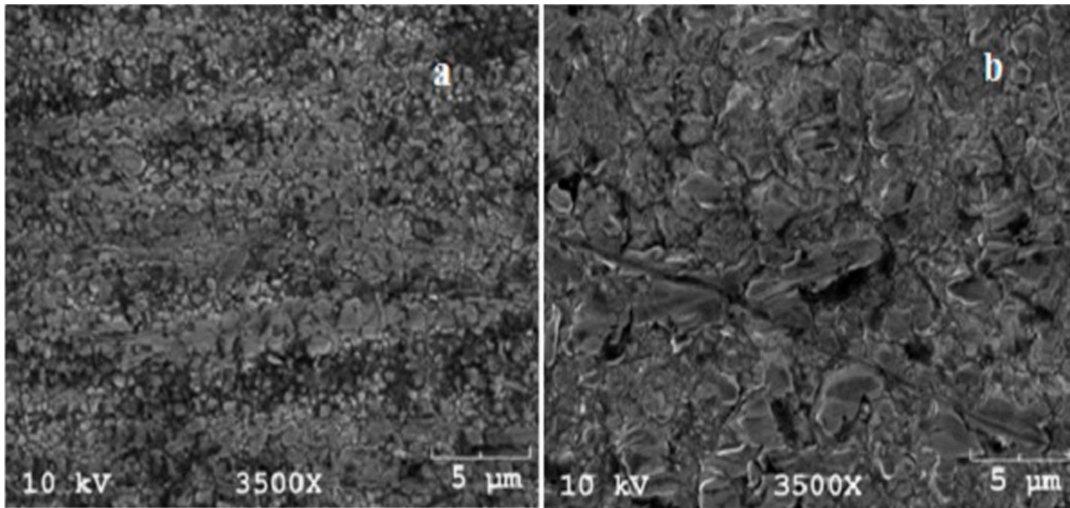
PQ7 molekülünün empedans ölçümlerinde elde edilen yük transfer direnci 6.21 ohm bulunmuştur ve diğer moleküller arasında pik akım şiddetini en fazla düşüren PA'nın değerine (104.5 ohm) göre düşük olması, PQ7 molekülünün kaplama hızını neden arttırdığını açıklamaktadır.

4.7.3 Yüzey özellikleri

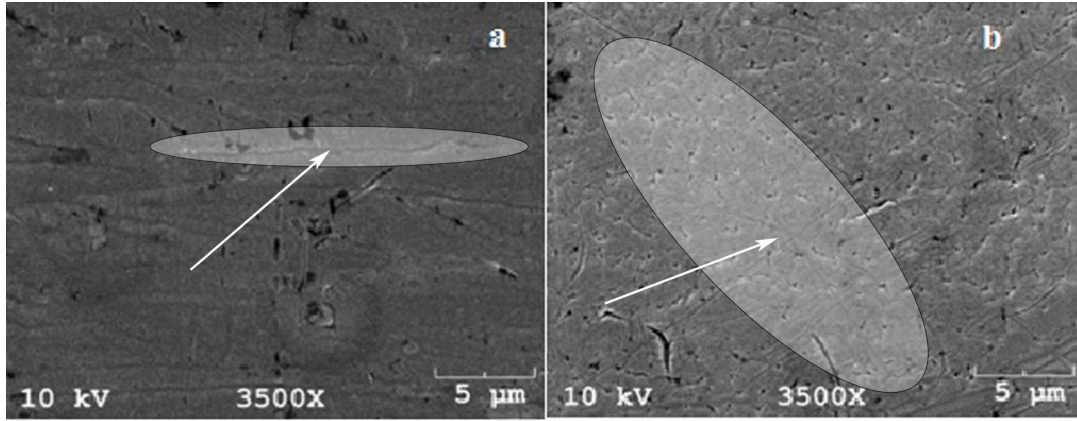
Nikel kaplama banyolarında, metal yüzeyindeki akım dağılımının ve organik katkının konsantrasyon değişiminin, kaplamanın yüzey özelliklerini nasıl etkilediğini anlayabilmek için SEM görüntüleri elde edilmiş ve Şekil 4.52-4.58 de verilmiştir. Yüksek akım yoğunluğu (YAB) olarak 15 A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanan bölge, düşük akım yoğunluğu (DAB) olarak ise 1 A/dm^2 akım yoğunluğu uygulanan bölge seçilmiş ve bu noktalardan SEM ölçümleri elde edilmiştir. Alt malzemenin (pirinç) ve hiçbir organik katkı ilavesi yapmadan elde edilen nikel kaplamaların (A banyosu) SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.52 ve Şekil 4.53 de verilmiştir.



Şekil 4.52 : Pirinç (alt malzemenin) SEM görüntüsü.



Şekil 4.53 : A banyosundan elde edilen nikel kaplamanın SEM görüntüleri a) DAB b) YAB.

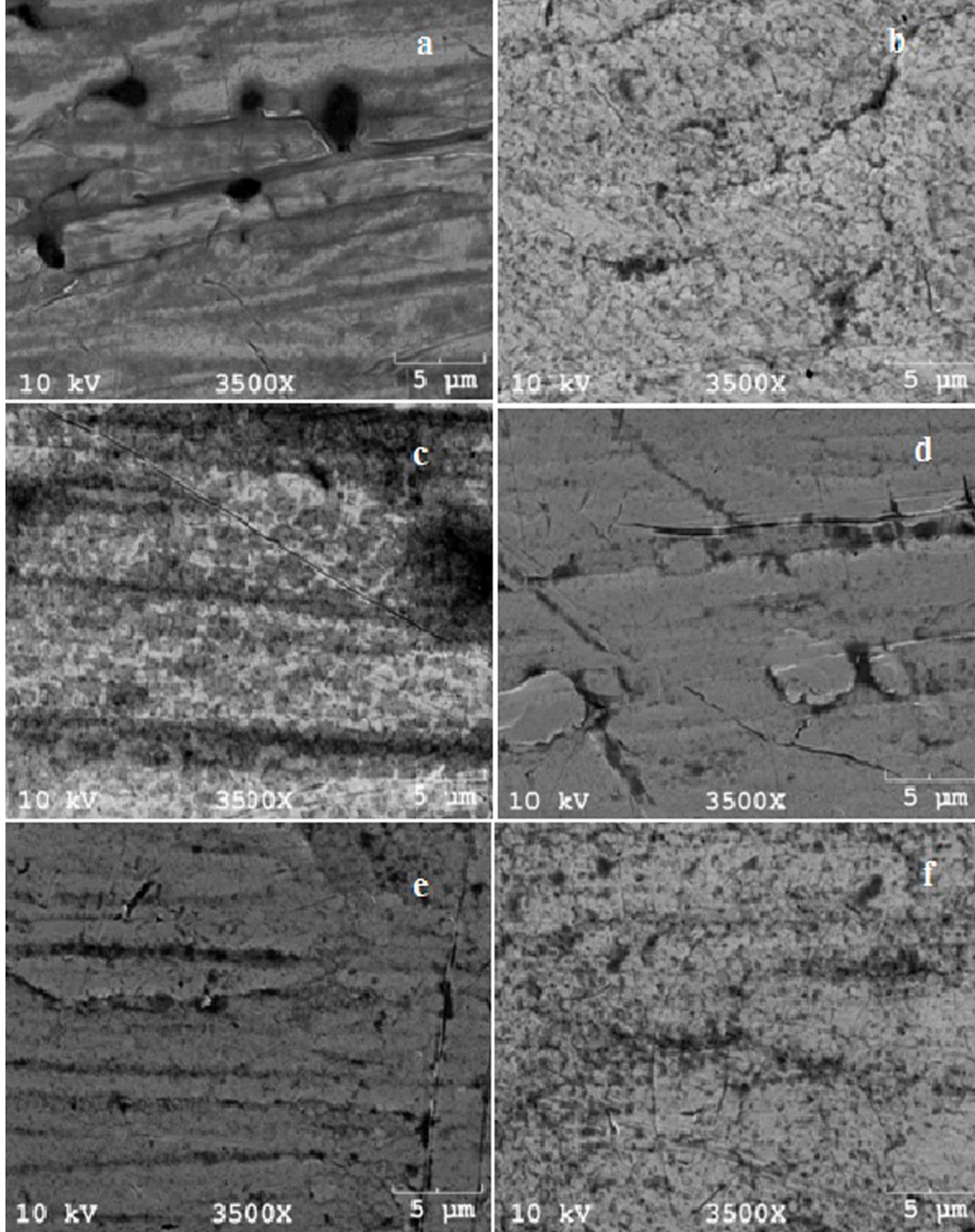


Şekil 4.54 : B banyosunda elde edilen nikel kaplamanın SEM görüntüleri a) DAB
b) YAB.

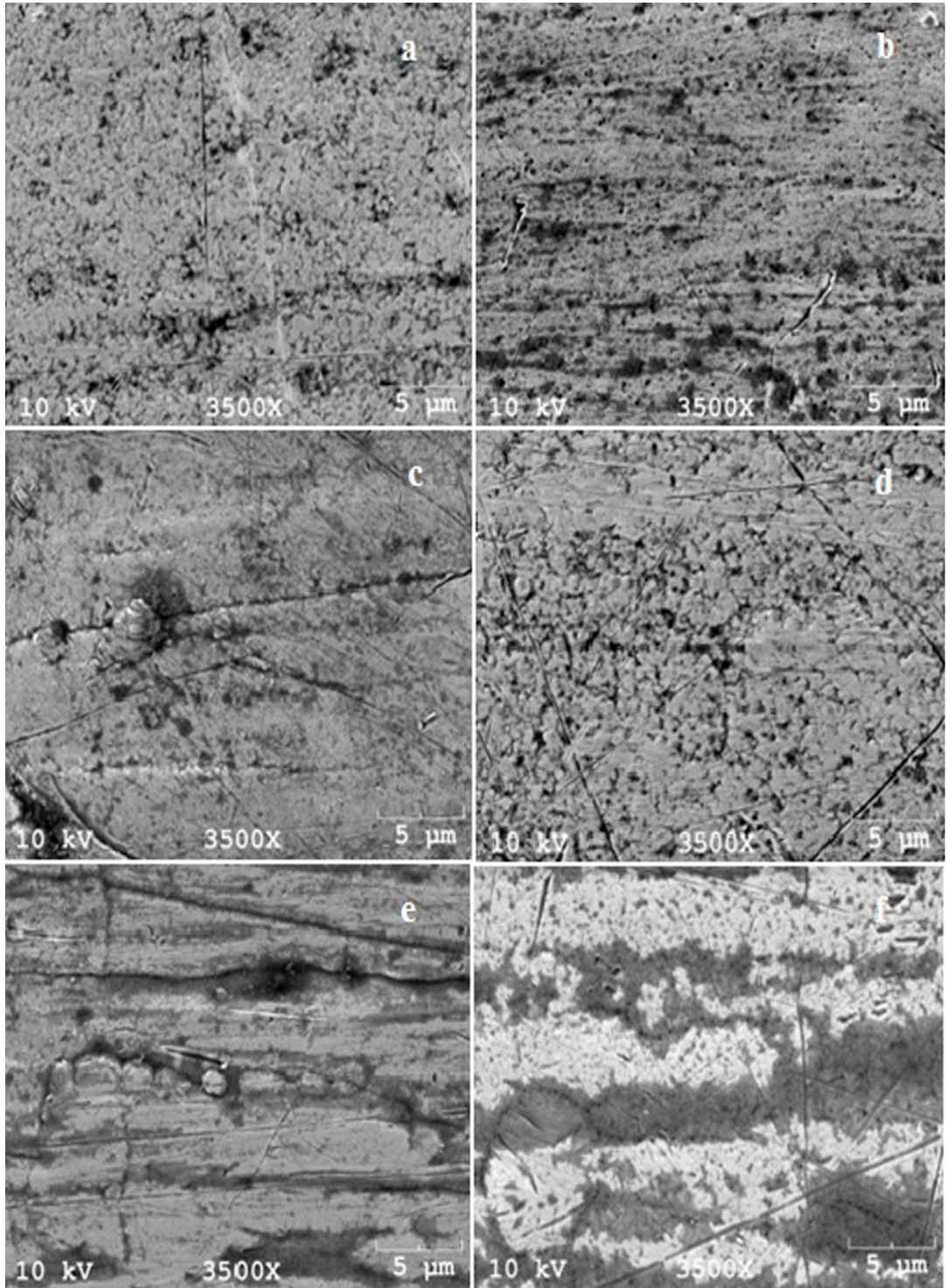
Şekil 4.53 a,b de görüldüğü gibi DAB’de tanecik boyutu YAB’dekine göre daha küçüktür. Ancak her iki akım yoğunluğu bölgesinde de tanecik boyutunu küçültebilmek için literatürde önerilen sakarin ilavesi yapıldığında hem DAB’de (Şekil 4.54a) hem de YAB’de (Şekil 4.54b) tanecik boyutu sakarin ilavesi yapılmadığı duruma göre azalmış ve seviyelenme kabiliyeti artmıştır. Literatürde parlak nikel kaplama elde edebilmek için tanecik boyutunun 400 nm’nin altında olması gerektiği önerilmektedir [5]. Sakarin molekülü kaplamada iyileşme sağlamasına rağmen, tek başına parlak nikel kaplama elde etmek için yeterli olmadığından, yardımcı moleküllerin ilavesine ihtiyaç vardır. Bu amaçla seçilen PQ7 molekülü ilave edilmiş banyolarda elde edilen nikel kaplamaların SEM ölçümleri gerçekleştirilmiş ve literatürde etkili oldukları rapor edilen ve daha önceki çalışmalarımızda organik katkı olarak etkin belirlenen BEO, PA, PPS moleküllerinin ölçüm sonuçları ile kıyaslanmıştır (Şekil 4.55-4.58).

PQ7 molekülü diğer organik katkılardan farklı olarak en düşük konsantrasyonunda kaplamanın tanecik boyutunun en düşük olmasını sağlamaktadır. Ayrıca konsantrasyonu arttıkça kaplamanın tanecik boyutu artmaktadır. SEM görüntülerine göre (Şekil 4.55-4.58) PQ7 molekülünün düşük konsantrasyon değerlerinde kaplanan yüzeylerin tanecik boyutu en küçük iken, aynı konsantrasyon aralığında (0.01-0.05 ml/l) PA, PPS, BEO moleküllerinin daha büyük tanecik yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer moleküllerin özellikle en düşük konsantrasyonu olan 0.01 ml/l ilavesinde elde edilen kaplamalar hafif mat iken PQ7’nin aynı konsantrasyonda ilave edildiği banyoda elde edilen kaplama tamamen parlaktır. Düşük konsantrasyonda PQ7 molekülünün etkin oluşu, nikel

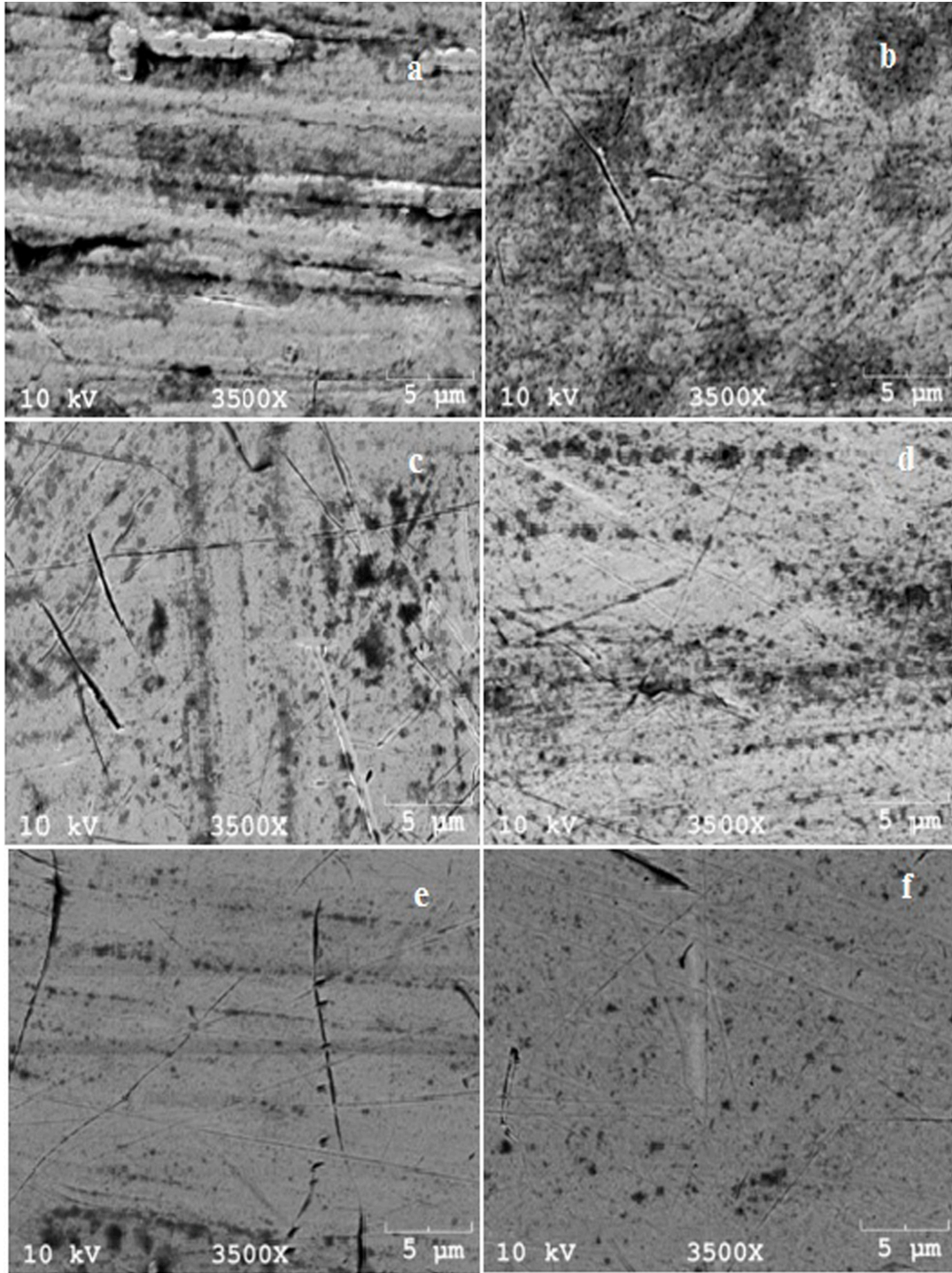
kaplama banyolarında zamanla oluşan organik kirliliği önemli ölçüde azaltacağından banyonun ömrünü uzatacaktır.



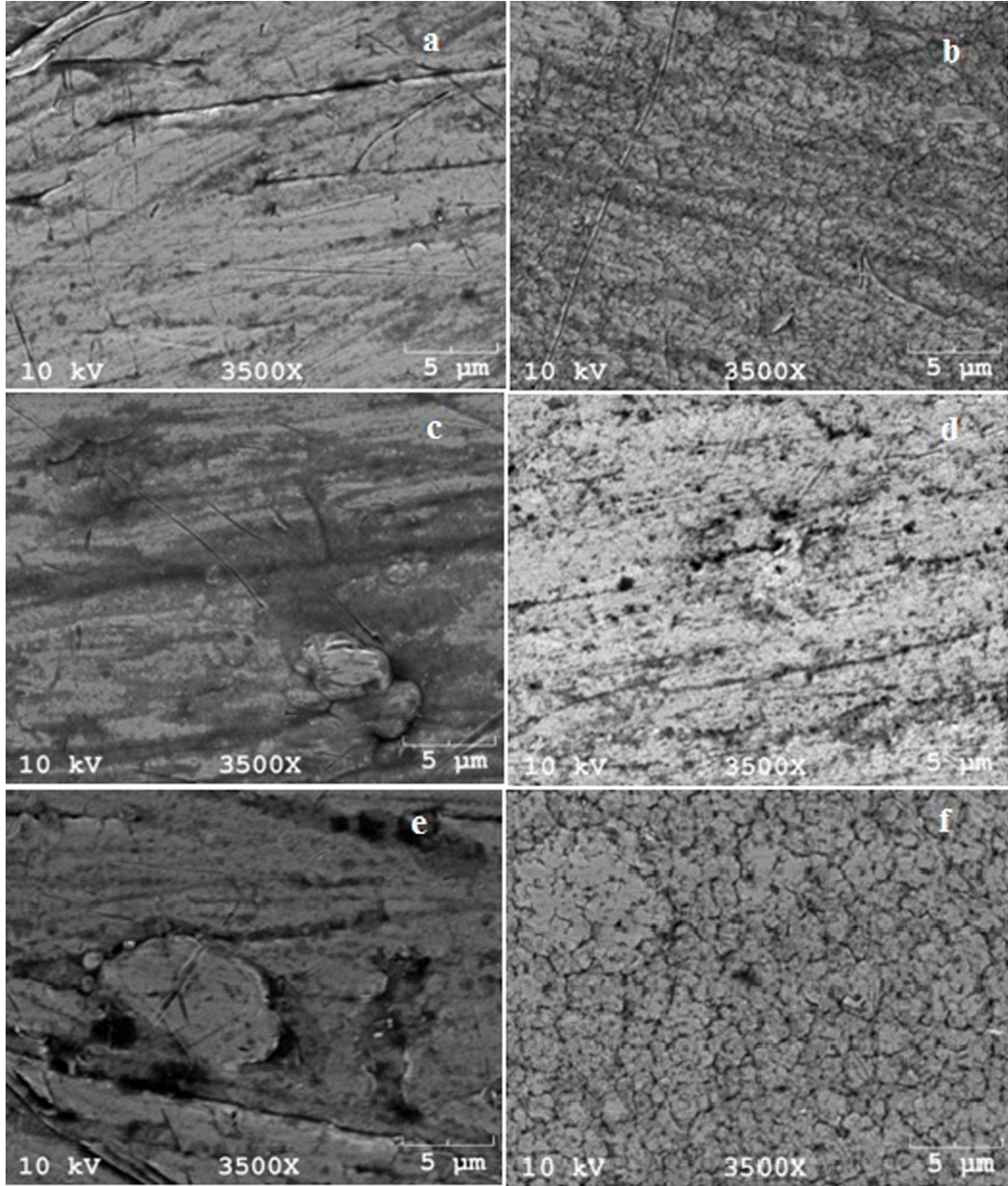
Şekil 4.55 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PQ7 ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri.



Şekil 4.56 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) BEO ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri.



Şekil 4.57 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PA ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) ‘deki SEM görüntüleri.

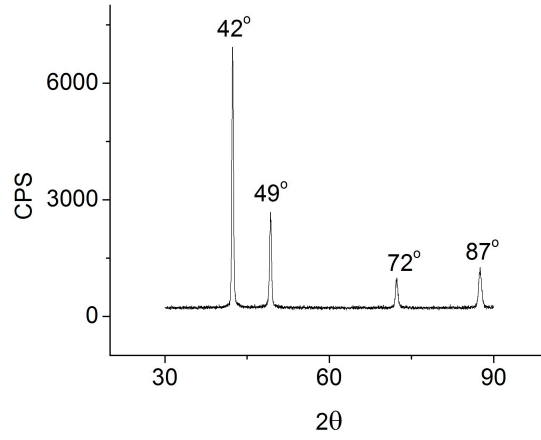


Şekil 4.58 : B banyosuna 0.01 ml/l (a,b), 0.03 ml/l (c,d) ve 0.05 ml/l (e,f) PPS ilavesi yapılarak elde edilen kaplamanın DAB (a,c,e) ve YAB (b,d,f) deki SEM görüntüleri.

4.7.4 XRD ölçümleri

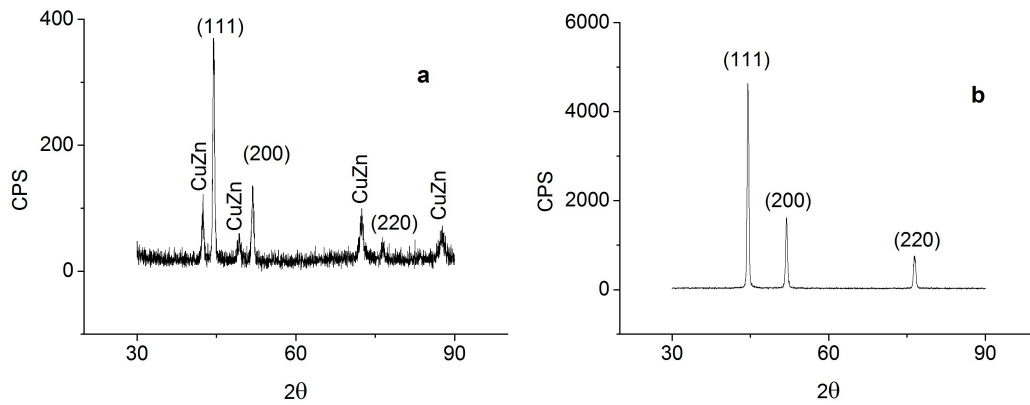
A banyosuna ilave edilen organik katkıların konsantrasyonlarının ve katot yüzeyinde meydana gelen akım yoğunluğu değişiminin kaplamanın kristal yapısı üzerindeki etkisi, XRD ölçümleri ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.59-4.66 de verilmiştir. Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçlarını etkilediğinden düşük kalınlık-DAB'de ve yüksek kalınlık-YAB'de XRD deseni değişiklikleri izlenmiştir. Nikel kaplamalar pirinç plakalar üzerine gerçekleştirildiğinden, ilk aşamada pirinç

plakanın XRD deseni elde edilmiştir. Şekil 4.59 da görüldüğü gibi pirinç plaka 4 farklı açıda pik vermektedir.



Şekil 4.59 : Alt malzemenin (pirinç) XRD grafiği.

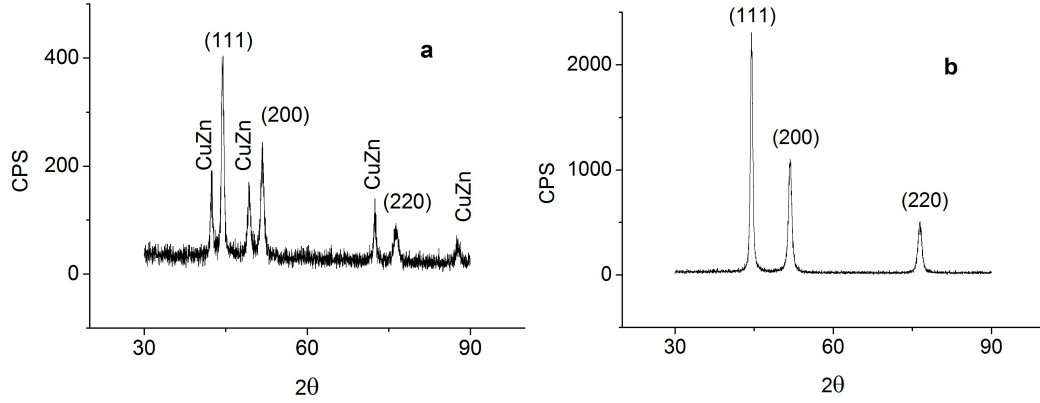
A banyosundan elde edilen kaplamanın XRD deseninde nikelin sırasıyla (111), (200) ve (220) fazlarına ait 44.5° , 52.0° ve 76.5° açıları gözlenmiştir (Şekil 4.60). sırasıyla sahip olduğu gözlenmiştir. Nikel kaplamanın kristal yapısı kübiktir ve DAB’da kalınlığı yaklaşık 1.5μ civarındadır (Şekil 4.60a). Bu kadar ince kaplamada 42° , 49° , 72° , 87° açılarındaki pikler pirinç malzemeden kaynaklanmaktadır, 44.5° , 52.0° ve 76.5° ’deki pikler ise nikel aittir ve YAB’de gözlenmektedir (Şeki 4.60b). Bu sonuçlar nikel kaplamanın pirinç malzemenin XRD deseninden farklı şekilde geliştiğini göstermektedir.



Şekil 4.60 : A banyosundan elde edilen nikel kaplamanın (Ni) XRD deseni a) DAB b) YAB.

Benzer şekilde B banyosunda da, pirinç plaka üzerine nikel kaplama yapılmış ve elde edilen kaplamanın XRD deseni Şekil 4.61 a ve b de gösterilmiştir. DAB’ de A banyosundan elde edilen nikel kaplamanın (200) kristal yönlenmesinin pik şiddeti

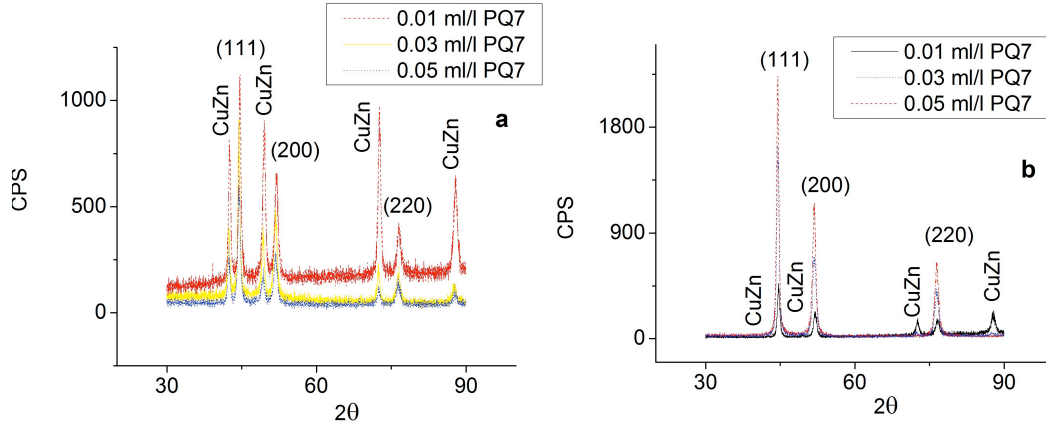
134 iken (Şekil 4.60a) B banyosunda bulunan sakarin nedeniyle pik şiddeti 242 ye yükselmiştir (Şekil 4.61a). YAB'yi incelediğimizde pik şiddeti yaklaşık yarıya düşmüştür (Şekil 4.61b). Bu durum, YAB'de kaplamada amorf özelliğinin arttığını, kristallığın ise azaldığını göstermektedir.



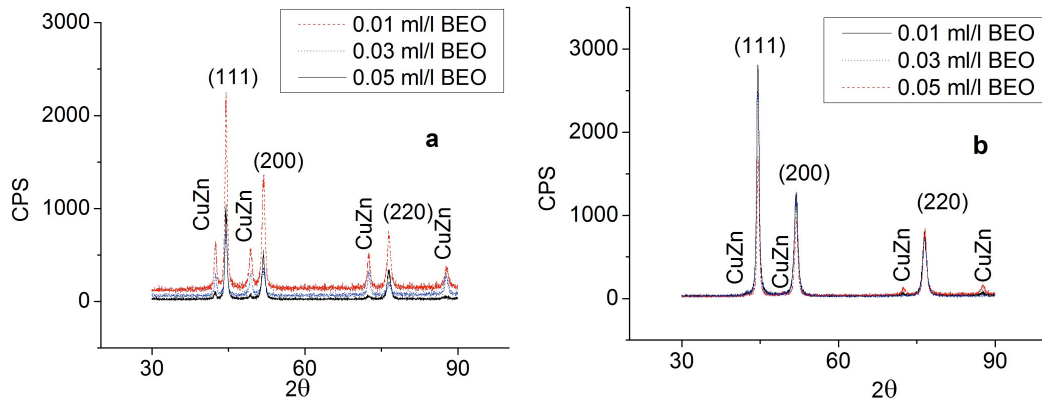
Şekil 4.61 : B banyosunda elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.

PQ7 molekülü varlığında, DAB'de elde edilen ince kaplamalarda (Şekil 4.62a) ve YAB'de elde edilen kalın kaplamalarda (Şekil 4.62b) elde edilen XRD ölçümlerinin sonuçları incelendiğinde ince kaplamalar durumunda, alt malzemeden kaynaklanan fazların pik şiddetleri, beklendiği gibi kalın kaplamada görülen pik şiddetlerine göre oldukça fazladır. PQ7 molekülünün konsantrasyonu arttıkça nikel kaplamanın (111), (200) ve (220) fazlarına ait pik şiddetleri, DAB'de düşerken, YAB'de artmaktadır. Ebrahimi ve arkadaşları pik şiddetinin düşmesinin tanecik büyüklüğünün düşmesiyle orantılı olduğu ve Scherrer denklemine göre ise düzeltilmiş pik genişliği tanecik boyutuyla orantılı olarak değiştiğini önermişlerdir [12,8]. Konsantrasyonu arttıkça pik şiddetinin artması, kristallığının artması anlamına gelmektedir. XRD ölçümlerinde, pik genişliğinde önemli bir değişim gözlenmediğinden, pik şiddeti ele alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. PQ7 nin en düşük konsantrasyonunda (0.01 ml/l) YAB'de pik şiddeti en düşüktür. Buna göre, PQ7 molekülü en düşük konsantrasyonunda pik şiddetleri en fazla düştüğünden en düşük tanecik yapısının olduğu anlaşılmaktadır. Bu ise SEM görüntülerinde PQ7 molekülünün, 0.01 ml/l ilave edildiğindeki seviyelenme özelliğinin diğer konsantrasyonlarda ilave edildiği durumlardan daha iyi sonuç vermesini desteklemektedir (Şekil 4.55a,b). Karşılaştırma amacıyla, BEO, PA ve PPS molekülünün konsantrasyon değişimine ve akım yoğunluğu farkına göre nikel kaplamaya ait fazlarda oluşturdukları değişimler Şekil 4.62-4.65 de verilmiştir. Alt

malzemeden kaynaklanan fazlara ait piklerin DAB’de kaplamanın ince olmasından (Şekil 4.62a-4.65a), YAB’de ise yapının porlu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.62b-4.65b).



Şekil 4.62 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PQ7 varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.



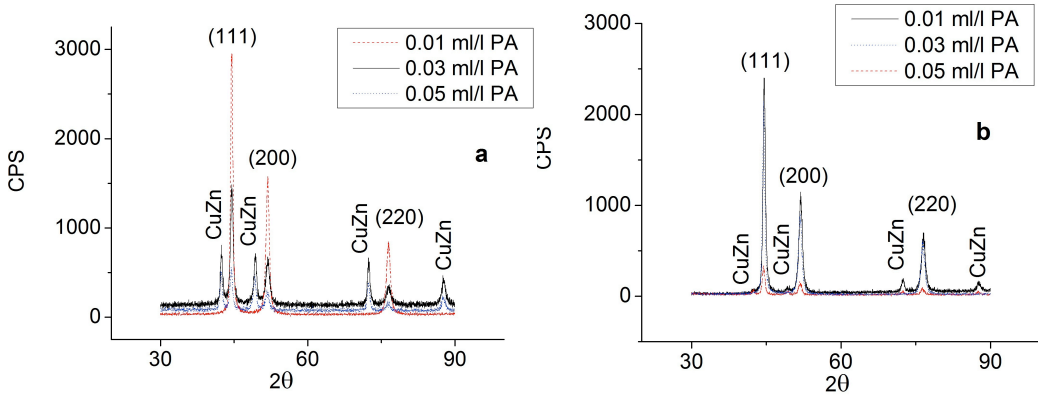
Şekil 4.63 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) BEO varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.

PQ7 molekülü varlığında kaplamaya ait piklerin pik şiddetleri konsantrasyon arttıkça artarken, BEO ve PA molekülleri varlığında tam tersi bir durum gözlenmiştir. İncelenen konsantrasyon aralığında BEO ve PA moleküllerinin en yüksek konsantrasyon olan 0.05 ml/l değerinde, düşük ve YAB’de (111), (200) ve (220) fazlarının pik şiddetlerinin en düşük değere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.63-4.64). PQ7 molekülünün en düşük konsantrasyonu ilavesinde (0.01 ml/l) pik şiddetinin en düşük olması tanecik boyutunun en düşük olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.62).

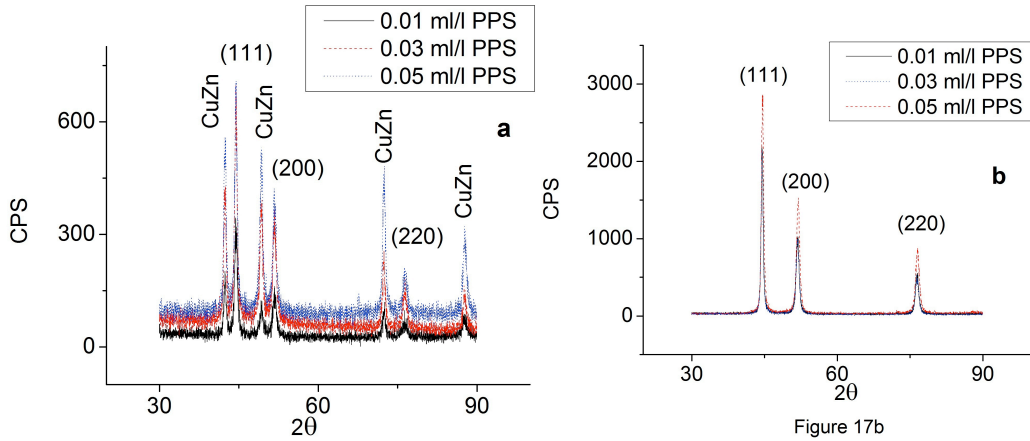
PA ve BEO molekülleri, konsantrasyon artışına göre pik şiddetleri kıyaslandığında, PA molekülündeki pik şiddeti düşüşü YAB’de 7 kat iken, BEO molekülünde 1.7 kat

civarındadır. Dolayısıyla aynı miktarda konsantrasyon değişimlerinde PA molekülü, BEO molekülüne göre tanecik yapısının çok daha fazla küçülmesini sağlamaktadır.

PPS'in konsantrasyon değeri arttıkça, düşük ve YAB'de pik şiddetleri artmaktadır. PPS in YAB'deki pik şiddeti yükselişi % 32 dir. Konsantrasyon değeri 0.05 ml/l olduğunda pik şiddeti en yüksektir.

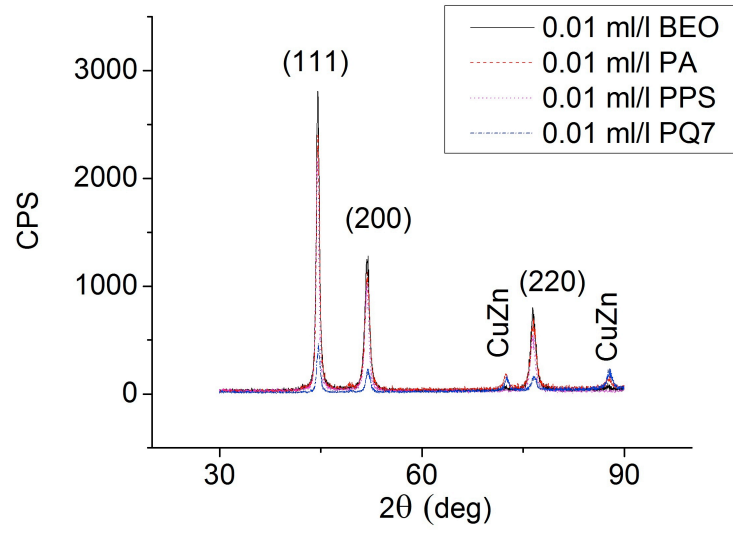


Şekil 4.64 : B banyosu + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PA varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.



Şekil 4.65 : B banyosuna + (0.01, 0.03, 0.05 ml/l) PPS varlığında elde edilen kaplamaların XRD deseni a) DAB b) YAB.

PQ7 molekülünün 0.01 ml/l konsantrasyonunda XRD desenleri ile BEO, PA, ve PPS moleküllerinin aynı konsantrasyondaki desenleri karşılaştırıldığında PQ7 molekülü en düşük pik şiddetine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç en düşük tanecik yapısı ve en yüksek seviyelenme sağlayan molekülün PQ7 molekülünün olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.66 : B banyosuna 0.01 ml/l BEO, PA, PPS ve PQ7 molekülleri banyoya ilave edilerek YAB’de elde edilen XRD deseni.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada nikel elektrokaplamalarda kullanılan organik katkıların etkileri elektrokimyasal ve yüzey inceleme metotları ile incelenmiştir. Nikel elektrokaplama, akım yoğunluğu dağılımı parça üzerinde değişim göstermektedir. Akım dağılımdaki değişim sonucunda nikel kaplama farklı bölgelerde farklı kalınlıkta olmaktadır. Temel nikel kaplama banyosunda (A) yapılan kaplama yüzeyi tamamen mattır. Temel banyonun içine katılan organik katkılar sayesinde kaplama yüzeyi ayna görüntüsünde elde edilebilmektedir. Ancak her organik katkı her akım yoğunluğunda aynı etkiyi göstermemektedir. Bu yüzden farklı akım yoğunluğu bölgelerinde farklı organik katkılar kullanılmaktadır. Bu çalışmamızda 0.1 A/dm^2 ile 10 A/dm^2 arasında ayna görüntüsü veren ve aynı zamanda düşük akım yoğunluğunda yüksek seviyelenme gösteren organik katkıların karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bunun yanında organik katkıların korozyona etkileri incelenmiştir. Organik katkıların karışımı uygun şekilde ayarlanmadığında iç gerilim yükselmekte ve gevrek kaplamalar elde edilmektedir. Büküldüğünde kırılğan kaplamaların oluşmaması için kaplamanın yumuşak olması gerekmektedir.

Çalışmamızda nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan 11 adet organik katkı varlığında gerçekleştirilen kaplamaların yüzey inceleme metodları ve elektrokimyasal metodlar kullanılarak karakterizasyonları yapılmış ve moleküllerin adsorpsiyon-desorpsiyon, yüzey polarizasyonu, polarizasyon direnci, tanecik yapısı, verimi gibi özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Yapının özelliğinin değişmesinin, kaplamayı ne yönde etkilediği araştırılmıştır.

Moleküller, yapılarına ve benzer işlevlerine göre guruplara ayrılmıştır. Bu moleküllerin kaplama başlangıç potansiyelleri ve maksimum akım potansiyellerini belirlemek için doğrusal voltametri yöntemi kullanılmıştır. Molekülleri kaplama başlangıç potansiyellerine göre kıyasladığımızda en yüksek kaplama potansiyeline sahip olan moleküller daha düşük tanecik yapılı kaplamalar vermektedir. Bu da yüzey pürüzlülüğünün azalmasına ve kaplama yüzeyinin parlamasına sebep olmaktadır.

Birinci grupta PA, PME, DEP ve PS kimyasalları tercih edilmiştir. Bu moleküllerin ($C\equiv C-C-Y$) $C\equiv C-C-$ grupları aynı Y grupları birbirinden farklıdır. Nikel kaplama banyosuna ilave edilen PA, PME, DEP ve PS moleküllerinin kaplama görünümüne, verimine ve kalınlığına etkileri optik, XRF, SEM ve elektrokimyasal (empedans, doğrusal voltametri vb.) yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

Birinci grup moleküller için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarımızda elde edilen sonuçlar şunlardır:

- A banyosunda PA, PME, DEP ve PS molekülü varlığında elde edilen doğrusal voltametri sonuçları, en düşük $E_{başlangıç}$ 'ne sahip molekülün PS, yüksek değere sahip moleküllerin ise PA ve PME olduğunu göstermiştir. Kronoamperometrik çalışmalar, hücreden akım geçişini en fazla kolaylaştıran molekülün PS, en fazla zorlaştıran moleküllerin ise PA ve PME olduğunu, kronopotansiyometrik çalışmalar ise, hücreden 10 mA lik akım geçişi için gerekli en düşük potansiyelin PS molekülü varlığında gerçekleştiğini göstermiştir. Bu durum PS molekülü varlığında kaplama veriminin ve hızının en yüksek, PA ve PME molekülü varlığında ise en düşük olduğunu göstermektedir. Empedans ölçümleri, PS molekülünün A banyosunun R_{ct} değerini etkilemediğini, PA ve PME moleküllerinin ise yükselttiğini göstermiştir. R_{ct} değerinin yükselmesi, nikelin indirgenmesini güçleştirdiğinden, kaplama verimini ve hızını düşürmüştür.
- Langmuir izoterm teorisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon hesaplarında PS molekülünün adsorpsiyon yüzdesinin en fazla % 9.5 olduğu, konsantrasyon değişiminden çok fazla etkilenmediği, ancak PA molekülü durumunda adsorpsiyon yüzdesinin konsantrasyon arttıkça arttığı ve en yüksek konsantrasyonda % 97.5'e çıktığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesinin artması kaplama verimini ve hızını düşürdüğünden, PA molekülü varlığında elde edilen nikel kaplamaların kalınlığı ve verimi en düşük elde edilmiştir ve bu sonuç beklenenin aksine parlak ve pürüzsüz kaplama elde etmek açısından avantaj sağlamaktadır.
- PA ve PME molekülü deneysel olarak gerçekleştirilen ölçümlerde birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca hesapsal olarak da benzer sonuçlar elde edilmiştir. PA ve PME molekülü HOMO enerjileri birbirine çok yakındır ve

diğer moleküllere göre daha düşük enerjilidir. PME molekülünün LUMO enerjisi daha yüksektir. PA molekülünün sahip oldukları LUMO orbital enerjisi daha düşük olduğundan elektron aldığı anda daha kararlı yapıya ulaşabilecektir. Bu durum katot yüzeyinde yeni bir elektronik konfigürasyonun oluşmasına sebep olacaktır. Oluşan kovalent karakterli bağ sonucu kimyasal adsorpsiyon oluşacaktır. Kimyasal adsorpsiyon yapmasından dolayı çok düşük konsantrasyon değerlerinde bile düşük akım yoğunluğu bölgelerinde yüzey parlaklığını ve seviyelenme özelliğini artırmaktadır. Bu moleküllerin dipol momentlerinin PS'ye göre düşük olması daha düşük akım yoğunluğu bölgelerine yanaşabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca molekül boyutunun küçüklüğü, katot yüzeyine daha fazla yanaşabilmesine imkan tanımaktadır, buda kimyasal adsorpsiyon enerjisini artırmaktadır.

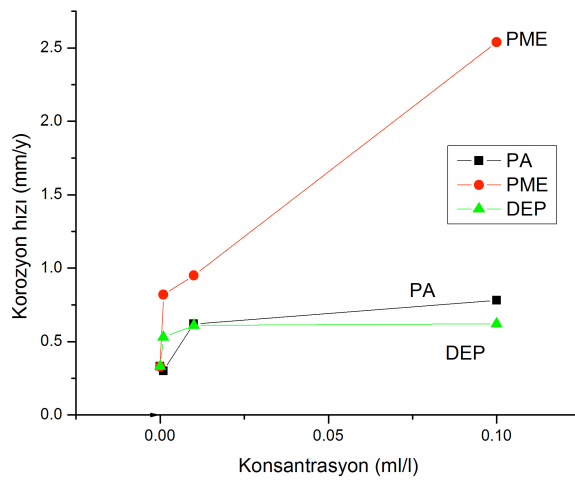
➤PME molekülü varlığında elde edilen SEM görüntülerine göre, kaplamanın yüzey özelliklerinin konsantrasyona bağlı olduğu, belirli bir kiritik değerde pürüzsüz ve homojen bir kaplama elde edilebildiği görülmüştür.

PS molekülü, yüksek konsantrasyonda ve akım yoğunluğunda en yüksek verime ve yüzey parlaklığına sahip olmasından dolayı, yüksek akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kaplamalarda önemli avantaj sağlamaktadır. Düşük konsantrasyonda ve akım yoğunluğunda ise PA ve PME molekülleri daha parlak ve pürüzsüz yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır.

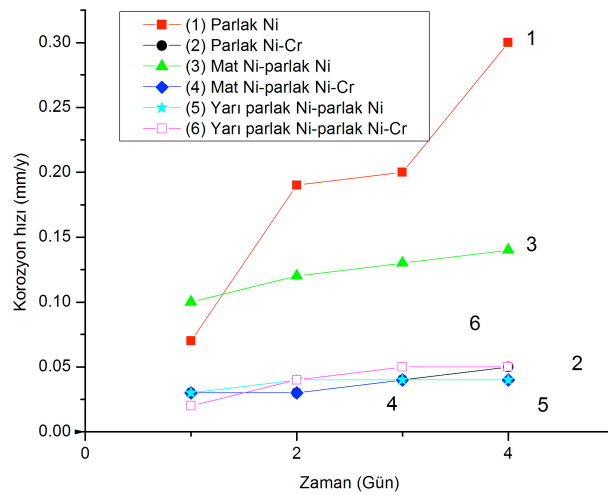
Düşük akım yoğunluğunda daha etkin olduğu tespit edilen PA, PME ve DEP molekülleri nikel banyosuna üç farklı konsantrasyonda ilave edilerek kaplamalar gerçekleştirilmiş ve korozyon davranışları incelenmiştir. Moleküller kaplama özelliklerini iyileştirirken, kaplamanın kristal yapısını değiştirdiğinden korozyon direnci istenildiği kadar yüksek olmamaktadır. Bu yüzden korozyon performansını iyileştirmek üzere PA,PME, ve DEP molekülleri uygun formülasyonda birlikte kullanılarak parlak Ni kaplamalar elde edilmiştir. Uygulanan kaplama türlerinin korozyon hızına etkileri 4 gün süresince 0.1 N H₂SO₄ korozyon ortamında polarizasyon ve elektrokimyasal empedans ölçümleri kullanılarak izlenmiştir. Bu kaplamaların korozyon davranışları incelendiğinde PA, PME ve DEP moleküllerinin tek başına kullanıldıkları duruma göre iyileşme sağlanmıştır, ancak zamanla korozyon hızının arttığı gözlenmiştir. Korozyon performansını iyileştirmek üzere parlak Ni –Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni, mat Ni-parlak Ni şeklinde çift ve mat Ni-

parlak Ni-Cr, yarı parlak Ni-parlak Ni-Cr şeklinde üç katlı kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

PA, PME ve DEP ayrı ayrı ilave edilmiş A banyosunda kaplanan malzemelerin fiziksel özellikleri iyileşmesinin yanısıra korozyon hızlarının konsantrasyon artışıyla hemen hemen sabit kaldığı, sadece PME durumunda konsantrasyon artışıyla korozyonun arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.1). Malzemelerin korozyon performansını artırmak üzere değişik kaplama türleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar korozyon hızı - zaman grafiklerinde özetlenmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1 : Organik katkılı nikel kaplamaların, zamana göre korozyon hızları.



Şekil 5.2 : Çift ve üç katlı nikel kaplamaların, zamana göre korozyon hızları.

PA, PME ve DEP molekülleri birlikte kullanılarak, uygun bir parlaticı formülasyonu oluşturulup B banyosuna ilave edilerek parlak Ni kaplamalar gerçekleştirilmiş ve bunların korozyon davranışları incelenmiştir, korozyon hızının zamanla arttığı gözlenmiştir. Cr kaplamaların korozyon direncini arttırdığı bilindiğinden parlak Ni üzerine Cr kaplama uygulanmış ve korozyon hızının düşürülebildiği, zamanla hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Cr kaplama uygulamadan çift tabakalı kaplamaların korozyon performansları da incelenmiştir. Bu amaçla alt kaplama olarak mat Ni yada yarı parlak Ni kaplamalar yapıldıktan sonra üzerine parlak Ni kaplamalar yapılmış ve korozyon davranışları test edilmiştir. Çift tabakalı bu kaplamaların üzerine de ayrıca Cr kaplamalar uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yarı parlak Ni üzerine parlak Ni kaplama yapıldığında korozyon performansının Cr kaplanmış malzemelerden daha fazla yükseltilebildiği gözlenmiştir. Çift tabakalı kaplamalar sayesinde parlak Ni kaplama banyosunda fiziksel özellikleri iyileştirmek için kullanılan PA, PME ve DEP gibi moleküllerin korozyon hızına olumsuz etkisi ortadan kaldırılmıştır.

Nikel banyolarında parlaticı olarak kullanılan kimyasal karışımın analiz edilebilirliği döngülü voltametri yöntemiyle araştırılmıştır. Bunun için parlaticı içinde kullanılan 6 organik molekül iki grup halinde, doğrusal voltametri yöntemiyle kaplama başlangıç potansiyelleri ($E_{\text{başlangıç}}$) incelenmiştir. Birinci grupta 2-bütin-1,4-diol (BOZ), 2-bütin-1,4-diolpropoksilat (BMP), ve butindioletoksilat (BEO) molekülleri, ikinci grupta ise piridinyum propil sülfobetain (PPS), piridinyum hidroksil sülfobetain (PPSOH) ve 1-benzil piridinyum-3-karboksilat (BPC) molekülleri seçilmiştir. Doğrusal voltametri sonuçları, birinci grup moleküllerden BEO molekülünün, ikinci grup moleküllerden ise PPS molekülünün $E_{\text{başlangıç}}$ en fazla negatif bölgeye kaydırıldığını göstermiştir. Daha önceki çalışmamızda progargil alkolün (PA) $E_{\text{başlangıç}}$ en fazla negatif bölgeye kaydırıldığı ifade edilmiştir.

Nikel elektrokaplama banyosunda parlaticı olarak kullanılan moleküllerden nikel indirgenme potansiyelini en fazla katodik bölgeye kaydıran moleküller (PPS, BEO, PA) seçilmiş ve tam faktöriyel deneysel tasarım metodu kullanılarak en ideal kalınlık ve parlaklık değerini sağlayan şartlar belirlenmiştir. En ideal şartları sağlayan parlaticı karışımının nikel kaplama banyosunda analiz edilebilirliği döngülü voltametri metodu ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir;

- Optimizasyon çalışmasında tek başına en fazla parlatma etkisi olan molekül BEO (1057 gloss) 'dur. Ancak PPS ve BEO moleküllerinin 2 ml/l konsantrasyonunda nikel kaplamanın parlaklık değerinin 1149 gloss değerine çıktığı gözlenmiştir. PPS molekülü 2 ml/l konsantrasyonunda BEO veya PA varlığında kaplama kalınlığını çok fazla düşürdüğünden 1 ml/l konsantrasyon değerinde diğeleri ise 2 ml/l konsantrasyonunda tutulmuştur.
- Organik katkılı nikel banyolarının döngülü voltamogramının en belirgin özelliği adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının birbirlerinden farklı olmasıdır. Taşıyıcı olarak adlandırılan organik katkılar (ALS + sakarin) ilave edildiğinde parlaticı ile benzer özellik göstermektedir. Banyo içindeki inorganik tuzlar, organik katkıların elektrokimyasal karakteristiğini değiştirmektedir. Taşıyıcı ve parlaticı miktarları aynı olmasına rağmen inorganik tuz miktarları yarı değerinde olduğunda, maksimum akım miktarı çok daha düşük ve nikel kaplama potansiyeli ise daha katodik bölgeye kaymaktadır. Parlaticı analizi yapabilmek için diğer parametrelerin (inorganik tuzlar, sakarin ve ALS) sabit tutulduğunda parlaticı analizi mümkün olabilecektir.

Çalışmamızın son aşamasında , nikel elektrokaplama banyosunda daha önce kullanılmamış PQ7 molekülü ilavesiyle, seviyelenmesi ve kaplama hızı yüksek, tanecik boyutu düşük nikel kaplama elde edilmiştir. PQ7 molekülü ilavesinin nikel kaplama üzerindeki sonuçları, ticari olarak yaygın kullanılan BEO, PA ve PPS moleküllerinin sonuçları ile iki farklı akım yoğunluğunda (1 ve 15 A/dm²), 0.01, 0.03 ve 0.05 ml/l konsantrasyonlarında, tanecik boyutu, seviyelenme ve kaplama hızı kriterleri dikkate alınarak, elektrokimyasal, SEM ve XRD ölçümleri ile kıyaslanmıştır. Çalışmalarımızda şu sonuçlar elde edilmiştir;

- PQ7 molekülü, BEO, PA ve PPS molekülleri ile doğrusal voltametri ve empedans metotlarının sonuçlarına göre BEO, PA ve PPS moleküllerinin I_p şiddeti konsantrasyon arttıkça azalırken PQ7 molekülününki artmaktadır. I_p şiddetinin düşmesi kaplama hızının yavaşladığını göstermektedir. Dolayısıyla PQ7 haricindeki moleküller kaplama hızını yavaşlatmakta, PQ7 molekülü ise kaplama hızını artırmaktadır. Ayrıca daha önce yayınlanmamış empedans çalışmamızda PA molekülünün 1 ml/l konsantrasyonunda R_{ct} değeri 104.5 ohm iken, PQ7 molekülününki 6.21 ohm'dur. PQ7 molekülünün yük transfer direncinin düşük olması, kaplama hızının neden arttırdığını açıklamaktadır.

- Çalışmamızın ikinci aşamasında aynı konsantrasyon aralıkları ve akım yoğunlukları kullanılarak elde edilen nikel kaplanmış örneklerin SEM ölçümleri alınmıştır. BEO ve PA molekülleri, konsantrasyonları arttıkça kaplama tanecik yapısını küçültürken, PQ7 ve PPS molekülleri büyötmektedir. Ancak PQ7 molekülünü diğer moleküllerle kıyasladığımızda, PQ7 molekülünün tanecik yapısını düşük konsantrasyonda en fazla küçölttüğünü göstermiştir.
- XRD ölçümleri, SEM görüntülerinin alındığı örnekler üzerinde iki farklı akım yoğunluğunda (1 ve 15 A/dm²) gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin nikel aıt pik şiddetleri üzerindeki etkileri kıyaslandığında pik şiddetini en fazla düşüren molekülün PQ7 olduğı görölmüştür. Pik şiddetinin düşük olması tanecik boyutunun küçöklüğüyle orantılı olduğundan PQ7 molekülünün, diğer moleküllere göre tanecik boyutunu en fazla düşüren molekül olduğı XRD çalışmalarıyla da desteklenmektedir. PQ7 molekülünün konsantrasyonu arttıkça pik şiddeti diğer moleküllerin aksine artmaktadır. Bu sonuç en düşük konsantrasyonda PQ7 molekülünün en küçük tanecik boyutuna sahip olduğunu göstermektedir ve elde edilen sonuçlar SEM sonuçları ile uyumludur.
- Tanecik yapısı küçöldükçe elde edilen nikel kaplı örneklerin parlaklık seviyesinde gözle görölür iyileşmeler olmaktadır ve en parlak yüzeyler PQ7 molekülü varlığında gerçekleştirilen kaplamalar durumunda gözlenmiştir.

PQ7 molekülünün nikel kaplama banyolarında düşük konsantrasyonlarda kullanılması, banyonun kullanım süresini uzatacağı, maliyetini düşöreceğı, daha az bakım gerektireceğinden günümüzde kullanılan organik katkılara alternatif olacaktır.

Sonuç olarak nikel elektrokaplama banyosunda kullanılan organik katkıların kaplamanın kristal yapısına, görüntüsüne, kaplama verimine etkileri, elektrokimyasal ve yüzey inceleme metodları kullanılarak incelenmiş, elde edilen sonuçlar ışığında seviyelenmesi ve parlaklık seviyesi yüksek nikel elektrokaplama banyo bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler değeriendirilip deneysel tasarım metodu kullanılarak banyo optimizasyonu yapılmıştır ve en uygun karışım belirlenmiştir.

Yaptığımız tez çalışmasında, yeni kurulmuş nikel banyosundaki organik katkıların etkileri araştırılmıştır. Ancak sanayide nikel kaplama banyoları uzun süre kullanılabilir. Bu kullanım süresince nikel kaplama banyosuna organik ve

inorganik katkılar ilave edilmeye devam edilmektedir. Yeni kurulmuş nikel banyolarından elde edilen parçalarda kaplama görünümü, sünekliliği ve korozyon direnci gibi özellikleri iyi durumda olmasına rağmen kullanım süresi uzadıkça ilave edilen organik ve inorganik katkıların etkinliğini kaybetmekte ve yukarıda saydığımız özellikler bozulmaktadır. Bu yüzden bu tür banyolarda saflaştırma işlemi yapılmaktadır. Kaplanmış parçalarda istenen özelliklerin kaybolması nikel kaplama esnasında, banyo içinde oluşan ayrışma ürünlerinin veya dışardan gelen safsızlıkların bozucu etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplama esnasında banyo içinde elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Oluşan elektrokimyasal reaksiyon sonucunda ilave edilen organik katkıların ayrılmakta ve yeni ürünler meydana getirmektedir. Oluşan yeni ürünlerin banyo içinde bozucu etki veya iyileştirici etki yapması muhtemeldir. Ayrıca kaplanan parçaların nikel banyosu içine düşmesi veya malzemenin kendisinin çözünmesi sonucunda banyo içinde metalik safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu tür safsızlıklar kaplama kalitesini bozmaktadır. İleri çalışmalarda, nikel elektrokaplama banyosu içinde kullanılan organik katkıların ayrışma ürünlerinin tespit edilmesi ve bu ürünlerin bozucu etkisinin ne olduğunun araştırılması alternatif ürünlerinin ne olabileceği ve ne tür önlemler alınması gerektiği ile ilgili önemli bilgiler verecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Schlesinger M, Paunovic M.** (2000). *Modern Electroplating* (fourth edition). John Wiley & Sons, Inc.
- [2] **Nakamura Y.** (1994). Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel. *Journal of Applied Electrochemistry* **24**, 227-232
- [3] **Oliveira E.M., Finazzi G.A., Carlos I.A.** (2006). Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface & Coatings Technology*. **200**, 5978–5985.
- [4] **Dennis J. K., Such T.E.** (1993). *Nickel and Chromium Plating*, 3rd ed., Woodhead Publ., Cambridge, England.
- [5] **Oniciu L., Muresan L.** (1991). Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 565-574.
- [6] **Z.Abdel-Hamid.** (1998). Improving the throwing power of nickel electroplating baths. *Materials Chemistry and Physics*, **53**, 235-238.
- [7] **Yiyong Wu, Do-yon Chang, Dong-soo Kim, Sik-chol Kwon.** (2003). Effects of 2-butyne-1,4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni–W alloy. *Surface and Coatings Technology*, **162**, 269–275.
- [8] **Wang S.L., Hong L.L. and Yu W. W.** (2008) Influence of 2-Butyne-1,4 diol on The Structure and Performance of The Co-Ni Alloy Plated by Electrodeposition. *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, **21**, 50-56.
- [9] **Pavlatou E.A., Raptakis M., Spyrellis N.** (2007). Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits. *Surface & Coatings Technology*, **201**, 4571–4577.
- [10] **Kuznetsov V. V., Morozova N. V., and Kudryavtsev V. N.** (2006). Chronoamperometric Studies in an Ammonia Citrate Electrolyte for the Deposition of a Nickel–Molybdenum Alloy. *Russian Journal of Electrochemistry*, **42**, 665–669.
- [11] **Mishra R., Balasubramaniam R.** (2004). Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science*, **46**, 3019–3029.
- [12] **Li-yuan QIN, Jian-she LIAN, Qing JIANG.** (2010). Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Shina*, **20**, 82-89.

- [13] **Amnuaysak Chianpairot, Gobboon Lothongkum, Christopher A. Schuh, Yuttanant Boonyongmaneerat.** (2011). Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions. *Corrosion Science*, 53, 1066–1071.
- [14] **Liping Wang, Junyan Zhang, Yan Gao, Qunji Xue, Litian Hua and Tao Xua.** (2006). Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. *Scripta Materialia*, 55, 657–660
- [15] **PAN Yong, ZHOU Yi-chun, ZHOU Zhao-feng, HUANG Yong-li, LIAO Yan-guo, SUN Chang-qing.** (2007). Fabrication, lattice strain, corrosion resistance and mechanical strength of nanocrystalline nickel films. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 17, 1225-1229.
- [16] **Patsch M., Schneider D., Gotsmann G., Hettche A.** (1980). Acidic Nickel Electroplating Bath Containing Sulfobetaines as Brighteners and Levelling Agents, *U.S Patent*, No : 4,212,709 date: 15.7.1980
- [17] **Kenneth W., Maynard W.** (1984). Electroplating Baths for Nickel, Iron, Cobalt and Alloys thereof, *U.S Patent*, No : 4,430,171 dated 7.2.1984
- [18] **Kenneth W., Maynard W.** (1985). Quaternaty Aminehydroxypropane Sulfobetaines, *U.S Patent*, No : 4,526,968 dated 2.7.1985
- [19] **Ronald J., Kroll H.** (1987). Method and Electroplating Solution for Deposition of Palladium or Alloys Thereof, *U.S Patent*, No : 4,673,472 dated 16.6.1987
- [20] **Derek Pletcher and Frank C. Walsh.** (1993). *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional.
- [21] **Paunovic M., Schlesinger M.** (1998). *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, Inc.
- [22] **Zivarod R. Lazic.** (2004). *Design of Experiments in Chemical Engineering*, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [23] **Dini J. W.** (1993). *Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Subtrates*, Noyes Publ., Park Ridge, NJ.
- [24] **Jackson J. L. and Swalheim D. A.** (1972). Hull Cell Tests for Quality Plating, Illustrated Slide Lecture Text. *American Electroplaters & Surface Finishers SOC.*, Orlando, FL.
- [25] **Jackson J. L. and Swalheim D. A.** (1978). The Hull Cell-An Indispensable Tool. *Plating & Surface Finishing*, 65, 38 (May 1978)
- [26] **Surviliene S., Nivinskiene O., Cesuniene A.C., Seskis A.** (2006). Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 649-654.
- [27] **Dibari G. A.** (1994). *Nickel Plating*, ASM Handbook-Surface Engineering, Vol. 5, ASM International, Materials Park, OH.
- [28] **Catherine M. Cotell, James A. Sprague, Fred A. Smidt** (1994). *Surface Engineering*, 5, ASM Handbook international comitte, 5.
- [29] **Bird G.** (1837). *Phil. Trans.*, 127, 37.

- [30] **Shore J.** (1840). *U.K. Patent*, 8407
- [31] **Bottger R.** (1843). Investigation of Nickel Plating on Metals. *Erdman's Journal für Praktische Chemie*, 30, 267.
- [32] **Bubpernell G.** (1959). The Story of Nickel Plating. *Plating*, 46, 599.
- [33] **Remington W.H.** (1868). *U.S. Patent*, No: 82, 877.
- [34] **Weston E.** (1878). *U.S. Patent*, No: 211, 071.
- [35] **Bancroft W.D.** (1906). *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 9, 218.
- [36] **Watts O.P.** (1916). *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 29, 395.
- [37] **Schlotter M.** (1934). *U.S. Patent*, No: 1,972,693
- [38] **DuRose A.S.**, (1953). *U.S. Patent*, No: 2,635,076
- [39] **Cambi L., Piontelli R.** (1939). *Italian Patent*, No: 368,824
- [40] **Orinakova R., Streckova M. Trnkova L., Rozik R., Galova M.** (2006). Comparison of Chloride and Sulphate Electrolytes in Nickel Electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594, 152-139.
- [41] **Dibari George A.** (2011). Nickel Plating, International Nickel Inc., Saddle Brook, N.J. Alındığı tarih: 3.6.2011
<https://corsi.chem.polimi.it/bestetti/Corso%20CSIM%20%20Criteri%20Impiego%20e%20Scelta%20Materiali%20%20Pr/Elettrodeposizion%20nickel%20plating.pdf>
- [42] **Zentner P., Brenner, Jennings.** (1952). *Plating*, 39, 365, 1229.
- [43] **Sanborn C. B.** (1972). Electroforming Applications-Why They Exist, Symp. Electrodeposited Metals as Materials for Selected Applications, Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Laboratories, Columbus, OH, MCIC Report/January 1972, p.65
- [44] **Knapp B.B., Sample C.H.** (1962). Physical and Mechanical Properties of Electroformed Nickel at Elevated and Sub-zero Temperatures, Symp. On Electroforming-Applications, Uses and Properties of Electroformed Metals, ASTM Special Technical Publication no: 318, 32-43.
- [45] **Dini J.W., Johnson H.R., West L.A.** (1978). On the High Temperature Ductility Properties of Electrodeposited Nickel. *Plating Surf. Finish.*, 65 (2), 36
- [46] **Wearmouth W.R., Belt K. C.** (1979). Electroforming with Heat-Resistant Sulfur-Hardened Nickel. *Plating Surf. Finish*, 66 (10), 53.
- [47] **Safranek W. H.** (1986). The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, 2nd ed. *American Electroplaters and Surface Finishers Society*, Orlando, FL.
- [48] **Dini J. W.** (1993). *Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publ., Park Ridge, NJ, 1993, ch.5.

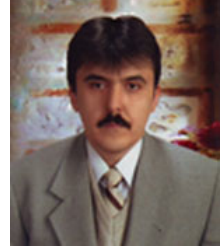
- [49] **Hirsch S., Rosenstein C.** (1996). *Chemical Analysis of Plating Solutions*, metal Finishing Guidebook and Directory Issue, Elsevier Science, New York, 1996, p. 479
- [50] **Landau U.** (1996). *Morphology and Thickness Distribution of Electrodeposits*, L.t. Romankiw and D.r. Turner, eds., Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1987, p. 589; G.E. Giles, Electroforming Cell Design Toop Development, Proc. AESF Electroforming Symposium, Mar. 27-29, 1996, p.75
- [51] **Kronsbein J.** (1950). *Plating*, **37**, 851
- [52] **Haring H.E. and Blum W.** (1923). *Trans. Am. Electrochemical Society*, **44**, 313.
- [53] **Watson S.A.** (1950). *Trans. Institute of Metal Finishing*, **37**, 28.
- [54] **Kardos O.** (1956). *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, **43**, 181.
- [55] **Propereka M. Ya.** (1970) Internal Stresses in Electrolytically Deposited Metals, *Transl. From Russian, Indian National Scientific Documentation Center, New Delhi, National Bureau of Standards and the National Science Foundation*, Washington, DC.
- [56] **Weil R.** (1971) The Origins of Stress in Electrodeposits. *Plating*, **57**, 1231 (1970), **58**, 137 (1971).
- [57] **1996 Annual Book of ASTM Standards.** (1996). Vol. 02.05, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [58] **1996 Metal Finishing Guidebook and Directory.** (1996). *Metal Finishing*, **94** (1a), 105-174 (1996); D.L. Snyder and J.K. Long, Typical Processing and Operating Sequences, *Electroplating Engineering Handbook*, L.J. Durne, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1984, p. 174; J.B. Hadju and G. Krulik, *Plastics*, *ibid*, p.202
- [59] **Crouch P.C., hendricksen H.V.** (1983). *Trans. Institute of Metal Finishing*, **61**, 133.
- [60] **DiBari G.A., Covert R.A.** (1989). Nickel Buildup in Plating Baths. *Products Finishing*, **10**.1989, p.70
- [61] **Pavlova O. I.** (1978). Electrodeposition of Metals-An Historical Survey, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA; C.A. Smith, Early Electroplating, Part 2, Commencement of Industrial Applications (1836-1852). *Finish. Ind.*, **1**(3), 24.
- [62] **Weil R.** (1981). *Epitaxial Electrocrystallization under Inhibited Growth Conditions*, Proc. Symp. On Electrocrystallization, Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.134
- [63] **Jousellin M., Wiart R.** (1981). Anion Dependence of Nickel Electrodeposition in Acidic Electrolytes. *Electrochem. Soc.Proc*, **81**, 111.
- [64] **Raghunathan K., Weil R.** (1973). *Surf. Technol*, **10**, 1472.
- [65] **Froment M., Thevenin J.** (1975). Metals, *Corrosion, Industrie*, **59** (4), 1
- [66] **Ambard J., Froment M.** (1977). Spyrellis N. *Surf. Technol*, **5**, 205.

- [67] **Amblard J., Epelboin J., Froment M., Maugin G., J.** (1979). *Appl. Electrochem.*, 9, 233.
- [68] **Collia C., Syprellis.** (1994). Crystal Growth Inhibition in Nickel Electrodeposition under Pulse Reversed Current Conditions. *Trans. Institute of Metal Finishing*, 72 (3), 124.
- [69] **Kotzia F, Collia C.,** (1993). Syprellis N., Influence of Butyne-2-diol 1,4 in Nickel Electrocrystallization under Pulse Reversed Current Regime. *Trans. Institute of Metal Finishing*, 71 (1), 34.
- [70] **Edwards J.** (1964). Aspects of Addition Agent Behavior, *Trans. Institute of Metal Finishing*, 41, 169 (1964), *ibid*, 39, 33, 45, 52 (1962); *ibid*, 41, 140, 147, 157 (1964); *ibid*, 45, 12 (1967). Several of these papers were coauthored by Margaret J. Levett.
- [71] **Ficher G.L.** (1978). Power Savings Using Sulfur-Activated Nickel Anode Materials. *Plating Surf. Finis.* 65, 46.
- [72] **Reports of American Electroplaters' Society Research Project Number 5,** *Plating*, 40, 1391 (1953); 37, 1157 (1950); 39, 1343 (1952); 39, 1033 (1952); 41, 1307 (1954).
- [73] **Greenal G. J., Whittington C. M.** (1966). Metallic Impurities in Nickel Plating Solutions. *Plating*, 53, 217
- [74] **Saddle Brook.** (1996). Inco Guide to Nickel Plating, International Nickel, NJ.
- [75] **Gianelos L.** (1977). Troubleshooting of Nickel Plating Solutions. *Plating Surf. Finish.*, 64 (8), 32.
- [76] **Gianelos L.** (1977). Troubleshooting of Nickel Plating Solutions. *Plating Surf. Finish.*, 64 (9), 32.
- [77] **Gianelos L.,** (1977). Troubleshooting of Nickel Plating Solutions. *Plating Surf. Finish.*, 64 (10), 22.
- [78] **DiBari G.A.** (1996). Nickel Electroplating Applications and Trends. *Plating Surf. Finish.*, 83 (10), 10.
- [79] **Cushinie G. C.,** (1994). Pollution prevention and Control Technology for Plating Operations, National Center for Manufacturing Sciences, Ann Arbor, MI .
- [80] **Facts about Nickel and Health, Inco Limited, Toronto, ON.** (1996). Pamphlet available on request. Safe Use of Nickel in the Workplace-Health Guide (100 pp.); Safe Use of Nickel in the Workplace-Summary (12 pp.); Safe Use of Nickel in the Workplace-Health Brochure (7 pp.), available on request from Nickel Development Institute, Toronto, Ontario, Canada.
- [81] **DiBari G.A., Watson S.A.** (1992). A Review of Recent Trends in Nickel Electroplating Technology in North America and Europe, NiDI Repirint Series, no. 14 024, Nickel Development Institute, Toronto, Ontario, Canata, Nov.
- [82] **DiBari G. A.,** Plenary Paper-Survey of New Applications in Surface Finishing Technology, *Proc. 4th Int. Congress on Surface Technology*, Berlin

87, published by AMK Berlin, Postfach 191740, Messerdam 22,
D1000 Berlin 19.

- [83] **Hoar T.P.** (1953). *Trans. Inst. Met. Finish*, 29, 302.
- [84] **Thomas J.D.** (1956). *proc. Am. Electroplaters Soc.*, 43, 60.
- [85] **Kardos O., Foulke D. G.** (1966). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 2 (edited by Ch. W. Tobias), Interscience Publishers, New York p. 145
- [86] **Weil R., Paquin R., J.** (1960). *Electrochem. Soc.*, 107, 87.
- [87] **Rogers G.T., Ware M.J, Fellows R.V.** (1960). *J. Electrochem. Soc.* 107, 677.
- [88] **Watson and J. Edwards.** (1957). *Trans. Institute of Metal Finishing*, 34, 167.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ramazan Katırcı

Doğum Yeri ve Tarihi: Bolu/Mengen 15.10.1974

Lisans Üniversitesi: Uludağ Üniversitesi

Adres: Talatpaşa M. Çelebi C. Yenihan S. No:5 Kağıthane/İST

E-Posta: ramazank2000@hotmail.com

Lisans: Uludağ Üniversitesi

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Yayın ve Patent Listesi:

YAYINLAR

- 1) Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R. (2012). Effects of a N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammoniumchloride-2-propenamide copolymer on bright nickel plating. *Surf. Coat. Tech.*, 213, 253-263.
- 2) Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R. (2012). Effects of organic additives having triple bond and multilayer coating on the corrosion behavior of bright nickel deposited material. *Surface & Coatings Technology*, (submitted 2012)
- 3) Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R. (2012). The Effects of Different Functional Groups of Triple Bonds containing Molecules on Nickel Electroplating. *J Coat. Techn. and Research*, (submitted 2012)
- 4) Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R. (2012). The Effects of Diol Compounds on Nickel Electroplating. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, (submitted 2012)

POSTERLER

- 1) **Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R.** (2012). N,n-dimetil-n-2-propenil-2-propen-1-aminyum Klorür - 2-propenamida Kopolimerinin Parlak Nikel Kaplama Üzerindeki Etkileri. *XXVI. Ulusal Kimya Kongresi*, 1-6 Ekim 2012.
- 2) **Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R.** (2012). Üçlü Bağ Yapısına Sahip Organik Katkıların Ve Çok Katlı Kaplamaların Nikel Kaplamanın Korozyon Davranışları Üzerindeki Etkileri. *XXVI. Ulusal Kimya Kongresi*, 1-6 Ekim 2012.
- 3) **Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R.** (2012). The Effects Of Triple Bond Containing Organic Additives On Corrosion Behavior Of Nickel Electroplating. *Eurocorr 2012-The European Corrosion Congress*, 9-13 September, Istanbul.
- 4) **Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Katırcı R.** (2012) Corrosion Behaviour Of Single And Multilayer Nickel And Chromated Nickel Electrodeposits. *Eurocorr 2012-The European Corrosion Congress*, 9-13 September, Istanbul.

PATENTLER

- 1) **Sezer E. Ustamehmetoğlu B., Katırcı R.** (2012). Parlak nikel kaplama, Patent no: 2012/04968
- 2) **Katırcı R.** (2010). Krom Hammaddesinde Geliştirme, Patent no: 2010/05789

PROJELER

- 1) **Katırcı R.** (2009). Çevre Dostu Krom(III) Tuzlarıyla Krom Kaplama Banyo Sistemi Geliştirilmesi. Tubitak-TEYDEB, Proje No: 7090638
- 2) **Katırcı R.** (2012). Güneş Panelleri İçin Yüksek Verimle Güneş Işığı Absorplayici Kaplama Elektrolitinin Geliştirilmesi. *Sanayi bakanlığı*, Proje No: 0020.TGSD.2012
- 3) Nikel Kaplama Çözeltilerinde Yardımcı Kimyasalların Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi, BAP projesi
- 4) Modelling Steven Rearrangement 2-Methyl 1,3-Dioxepin Molecule Undergo Reaction With Diazobis(Carbonyl) Compounds To Form Oxonium Ylides In The Presence Of Catalyst ([Cu(Acac)₂]). (2003-2005, Technical University of Istanbul/Turkey), BAP projesi