YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARININ KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kimya Mühendisi Esin ÇAM

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr.Burcu ÇORBACIOĞLU (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ v

ŞEKİL LİSTESİ vi

ÇİZELGE LİSTESİ vii

ÖNSÖZ viii

ÖZET ix

ABSTRACT x

1. GİRİŞ 1

2. METAL KAPLAMA 2

2.1 Metal Kaplamanın Amacı 3

3. AKIMSIZ METAL KAPLAMA 4

3.1 Akımsız Metal Kaplamanın Amacı 4
3.2 Akımsız Metal Kaplama Sürecinin Oluşması 5
3.3 Akımsız Metal Kaplama Banyosunun İçeriği 5

4. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA 7

4.1 Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi 8
4.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri 9
4.2.1 Akımsız nikel kaplamanın fiziksel özellikleri 9
4.2.1.1 Tabaka yapısı 9
4.2.1.2 Kaplama kalınlığı 10
4.2.1.3 Kaplanan nikel tabakasının homojenliği 10
4.2.1.4 Ergime noktası 10
4.2.1.5 Yoğunluk 11
4.2.1.6 Elektrik direnci 11
4.2.2 Akımsız nikel kaplamanın mekanik özellikleri 11
4.2.2.1 Çekme direnci 11
4.2.2.2 Kopma 12
4.2.2.3 Görünüm 12
4.2.2.4 Nüfuziyet 12
4.2.2.5 Sertlik 12
4.2.2.6 Yıpranma ve aşınma direnci 13
4.2.2.7 Sürtünme özellikleri 13
4.2.2.8 Lehim ve kaynak yapılabilmesi 14
4.2.2.9 Kompozit kaplanabilme özelliği 14
4.2.2.10 Korozyon direnci 14

4.3 Akımsız Nikel Kaplamanın Karakteristik Özellikleri 15
4.3.1 Genel karakteristikler 16
4.4 Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Sınıflandırılması 16
4.5 Akımsız Nikel Kaplama Türleri 17
4.5.1 Nikel-Fosfor kaplamalar 17
4.5.1.1 Düşük fosforlu kaplamalar 17
4.5.1.2 Orta fosforlu kaplamalar 18
4.5.1.3 Yüksek fosforlu kaplamalar 18
4.5.2 Nikel-Bor kaplamalar 18
4.5.3 Nikel kompozitler 19
4.6 Akımsız Nikel Kaplama Banyolarında Oluşan Reaksiyonlar 19
4.7 Akımsız Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri 20
4.7.1 İndirgeyiciler 20
4.7.2 Hızlandırıcılar 21
4.7.3 Nikel iyonu içeren tuzlar 21
4.7.4 Kompleks oluşturucular 22
4.7.5 Kararlaştırıcılar ve frenleyiciler 22
4.7.6 Tamponlayıcılar 23
4.7.7 Islatıcılar 23
4.8 Kaplama Banyolarında Kullanılan Malzemeler 23
4.8.1 Plastik esaslı tanklar 23
4.8.2 Filtre 24
4.8.3 Karıştırıcı 25
4.8.4 Isıtıcı 25
4.9 Banyonun Kaplama Prosesine Hazırlanması 25
4.9.1 Çözeltinin ilk defa/tekrar hazırlanması 25
4.9.1.1 Çözeltinin ilk defa hazırlanması 26
4.9.1.2 Çözeltinin tekrar hazırlanması 26
4.9.2 Çözelti bileşimi 27
4.9.3 pH değeri 27
4.9.4 Çözelti sıcaklığı 29
4.9.5 Filtre işlemi 30
4.10 Kaplama Prosesi İşlem Kademeleri 30
4.10.1 Yüzey temizliği (yağ alma) 30
4.10.2 Kumlama 31
4.10.3 Askılama 31
4.10.4 Yüzey hazırlama 31
4.10.5 Durulama 32
4.10.6 Kaplama prosesi 32

5. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARIN ENDÜSTRİDE KULLANIM ALANLARI 33

5.1 Petrol , Gaz ve Kimya Endüstrisi 34
5.2 Tıp, Diş ve İlaç 34
5.3 Matbaa ve Tekstil Endüstrisi 34
5.4 Uzay Sanayi 34
5.5 Paketleme, Taşıma ve Gıda 35
5.6 Maden 35
5.7 Ağaç ve Kağıt 35
5.8 Otomotiv 35

5.9 Kalıp 36
5.10 Elektronik 36

6. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARINDA OLUŞAN PROBLEMLER ve ÖNERİLER 37

7. DENEYSEL ÇALIŞMA 43

7.1 Deney Koşulların Seçimi 43
7.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar 43
7.3 Kimyasalların Seçimi 43
7.4 Deneysel Çalışmada İzlenen Aşamalar 46
7.4.1 Nikel analizi 47
7.4.2 Stok çözeltilerin hazırlanışı 47
7.4.2.1 Nikel çözeltisi hazırlanması 47
7.4.2.2 İndirgen çözeltisi hazırlanması 47
7.5 Yapılan Deneyler 48
7.6 Deney Sonuçları 58

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 68

KAYNAKLAR 69

ÖZGEÇMİŞ 71

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril bütadien stiren
HRC	Rockwell sertliği
HV	Vickers sertliği
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil klorür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 Akımsız nikelde akımlı nikele göre uniform kaplama.....10
Şekil 4.2 Yoğunluk ve fosfor oranı arasındaki ilişki.....11
Şekil 4.3 Korozyon oranı ve fosfor içeriği arasındaki ilişki.....14
Şekil 4.4 Akımsız nikel kaplama prosesinde kullanılan bir ikiz tank sistemi.....24
Şekil 4.5 Kaplama banyolarında kullanılan filtre.....24
Şekil 4.6 Teflon muhafazalı paslanmaz çelik ısıtıcılar.....25
Şekil 4.7 pH değeri ile kaplama hızı arasındaki ilişki.....28
Şekil 4.8 Çözeltinin pH değeri ile fosfor miktarı arasındaki ilişki.....28
Şekil 4.9 Asidik ve bazik çözeltilerde akımsız nikel kaplanmış numunelerin gözeneklilik oranına göre kaplanan malzeme miktarı.....29
Şekil 4.10 Çözelti sıcaklığı ile kaplama hızı arasındaki ilişki.....30
Şekil 5.1 Akımsız nikel kaplamaların değişik sektörlerdeki bazı uygulama alanlarına ait örnekler.....36
Şekil 7.1 2-merkaptobenzimidazolün moleküler yapısı.....44
Şekil 7.2 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun moleküler yapısı.....45
Şekil 7.3 Tioglikolik asitin moleküler yapısı.....46
Şekil 7.4 9 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....58
Şekil 7.5 13 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....59
Şekil 7.6 14 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....59
Şekil 7.7 15 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....60
Şekil 7.8 25 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....60
Şekil 7.9 26 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....61
Şekil 7.10 27 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....61
Şekil 7.11 35 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....62
Şekil 7.12 36 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....62
Şekil 7.13 37 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....63
Şekil 7.14 75 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....63
Şekil 7.15 76 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....64
Şekil 7.16 77 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....64
Şekil 7.17 81 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....65
Şekil 7.18 82 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....65
Şekil 7.19 83 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....66
Şekil 7.20 90 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....66
Şekil 7.21 95 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....67
Şekil 7.22 100 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü.....67

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Kompozit olmayan akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması 19
Çizelge 4.2 Nikel iyonu içeren tuzlar ve bileşimleri 21
Çizelge 4.3 Akımsız nikel kaplama çözeltisinin bileşimi 27
Çizelge 5.1 Akımsız nikel kaplamaların çeşitli sektörlerde uygulamaları 33
Çizelge 6.1 Yüksek oranda kaplama 37
Çizelge 6.2 Düşük oranda kaplama 37
Çizelge 6.3 Yetersiz korozyon direnci 38
Çizelge 6.4 Eksik kaplama, düşük örtücülük,kenarlarda soyulma ve beyazlık 38
Çizelge 6.5 Gözenekli Kaplama 39
Çizelge 6.6 Kaplamada pürüzlülük 39
Çizelge 6.7 Bulanık banyo 40
Çizelge 6.8 Tank duvarlarında metal tortulanması 40
Çizelge 6.9 Donuk yada mat kaplama 41
Çizelge 6.10 Yetersiz yapışma 42
Çizelge 7.1 2-merkaptobenzimidazolün fiziksel ve kimyasal özellikleri 44
Çizelge 7.2 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri 45
Çizelge 7.3 Tioglikolik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 46
Çizelge 7.4 1 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 49
Çizelge 7.5 2 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 49
Çizelge 7.6 3 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 50
Çizelge 7.7 4 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 51
Çizelge 7.8 5 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 52
Çizelge 7.9 6 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 53
Çizelge 7.10 7 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 54
Çizelge 7.11 8 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 55
Çizelge 7.12 9 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları 57

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde hazırladığım bu yüksek lisans tez çalışmamda, akımsız nikel kaplama için 3 farklı yabancı bileşen ilaveleriyle örnek plakalar kaplanarak iyileştirme çalışmaları yapılmış ve yapılan analizlerle en uygun kompozisyon belirlenmiştir.

Öncelikle, tez çalışmamın amacına ulaşmasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana her zaman yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Burcu Çorbacıoğlu'na, derin bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek bana destek olan Irmak Dış Tic. San.ve Ltd. Şti. ortaklarından Sayın Fethi Dirim'e, tez yazım aşamasında yardımlarını benden esirgemeyen Arş.Gör. Berceste Beyribey'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca maddi ve manevi her konuda bana destek olup bugünlere gelmemi sağlayan aileme, arkadaşlarıma, emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını beni çok sevdiğine ve dualarıyla bana her zaman destek olduğuna inandığım, şu an aramızda olmayan babaannem Sabiye Çam'a ithaf ediyorum.

AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARININ KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Esin ÇAM
Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Akımsız nikel kaplamaları iyileştirme çalışmaları yapılmış ve bunun için üç farklı yabancı bileşen; 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzotiazol ve tioglikolik asit kullanılmıştır.

Üç yabancı bileşenin konsantrasyonları değiştirilerek örnek plakalar kaplanmıştır. Kaplanan plakalardan uygun olanlar seçilerek optik mikroskop görüntüleri alınmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Yapılan incelemeler sonucunda üç yabancı bileşenin de akımsız nikel kaplamalar üzerinde etkileri görülmüş ve bu bileşenlerin en uygun miktarları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Akımsız nikel kaplama, 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzotiazol, tioglikolik asit.

AN INVESTIGATION of THE CHARACTERISTICS of THE ELECTROLESS NICKEL PLATING BATHS

Esin ÇAM
Chemical Engineering, M.S. Thesis

Experiments were done for improvement of electroless nickel platings and three different kind of components (2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole and thioglycolic acid) were used.

Sample plates were coated by changing concentrations of three different components. Suitable coated sample plates were examined and optic microscopic images of them were taken. The results were discussed.

According to the results of the examinations, the effects of three different components on electroless nickel platings were observed and the optimum quantities of these components were determined.

Keywords: Electroless nickel plating, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, thioglycolic acid.

1. GİRİŞ

Kaplama teknolojilerinde son yıllarda hızlı bir gelişme meydana gelmiştir. Bunun tek nedeni ise kaplamanın malzeme özelliklerine kazandırdığı fonksiyonel üstünlüklerdir. Kaplama işlemi uygulanmış malzemenin maliyetinin yüksek olması dezavantaj gibi görünse de, malzemenin kullanım ömrünün uzun olması bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır (Kahriman ve Avcı, 2005).

Akımsız metal kaplama uygulaması birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Akımsız metal kaplamalar içerisinde nikel kaplamalar en önemli yeri tutar. Her yıl artan kullanım alanları ise üzerine kaplandıkları malzemenin dekoratiften çok işlevsel (fonksiyonel) özelliklerini değiştirmesine borçludur. Akımsız nikel kaplama; nikel iyonlarının otokatalitik veya kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilerek malzeme üzerine kaplama tekniğidir.

Akımsız nikel kaplama yöntemi mükemmel korozyon ve aşınma direncinin yanı sıra parçanın şekline bağlı olmaksızın her yerde homojen kaplama kalınlığı sağlayan kaplama yöntemidir. Bu özellikleri nedeniyle akımsız nikel kaplamalar, petrol, kimya, plastik, optik, madencilik, uçak ve uzay, nükleer, otomotiv, elektronik, tekstil ve gıda endüstrisi gibi birçok sanayi kolunda uygulanmaktadır (Matik ve Çıtak, 2005a).

Akımsız nikel kaplama tekniğinde farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması olmayıp, bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel ağırlıkça %88-95 oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlamasıdır. Nikel iyonları ve birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerde kaplama yapısının içerisinde yer alırlar ve bunun sonucunda "metalik cam" adı verilen amorf bir tabaka oluşur. Mikro yapı incelendiğinde bütün metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermez. Diğer elektrolitik yöntem ile kaplanmış kaplamalar gibi kendi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer niteliğinde bir kaplamadır. Bu kaplamalar kendilerine has özellikleri ile endüstride belirli alanlarda rakipsiz, bir çok alanda diğer tür kaplamalara tercih edilir hale gelmiştir (Kahriman vd., 2008).

2. METAL KAPLAMA

Metal kaplama, metal yüzeyini istenen şekilde işleme ve uygulama, kullanım şekline göre son halini verme, tamamlama işlemidir. Metallerin birçoğu üretildikleri halde kullanılmaya, işlenmeye elverişli değildir. Çelik, alüminyum, bakır gibi metallerin yüzeyi madenlerinden çıkarıldıkları haliyle korozyona uğramaya müsait olup, istenen amaçlarda kullanılmaları için yüzeylerinin hazırlanması, modifiye edilmesi gerekir. Metal kaplama endüstrisi bu hazırlama işlemlerinin gerçekleştirilmesini sağlar [1].

Metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20.yy.da olmuştur, fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde özellikle son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmıştır ve hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır (Çetinkaya, 2006).

Metallerin elektrokimyasal kaplama ve çözünmesi çok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni elektrolitik kaplamadır. Elektrolitik yolla metal kaplamacılığı 1843 yılında başlar. R. Boettper ilk nikel kaplamayı yapar. Banyo terkibi nikel sülfat ve amonyum sülfattır. 1849' da ilk olarak ticari anlamda nikel kaplamacılığı başlar. Gittikçe yeni terkipler geliştirilir.

Elektrolitik metal kaplama yüzeylere elektrolitik kaplama yolu ile uygulanır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99.998) olmalıdır. Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir (Berk, 2004).

Elektrolitik şekillendirme (electroforming) metal kaplamanın kullanıldığı başka bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplanan tabakanın kalınlığı normal kaplamada uygulanandan çok daha fazladır ve yüzeydir. Kaplanan metal kaplama tamamlandıktan sonra yüzeyden ayrılabilir. Metalin kalınlığı kendi başına yönetecek ve dayanıklı olacak şekilde ve kaplandığı yüzeyin geometrik şeklini alacak ölçüde olmalıdır.

Elektrolitik parlatma ise parlatılacak yüzeyden metalin çözündürülmesi ile sağlanır. Eğer koşullar tam olarak sağlanırsa, çözünme hızı tüm yüzey boyunca uniform değildir ve bu nedenle işlem ilerledikçe düzensiz kısımlar giderilmiş olur. Yakın yıllarda elektrokimyasal yolla metal işlem yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde elektrolitik parlatmadaki gibi metalin çözündürülmesi ilkesine dayanır ancak çözündürülen metal miktarı elektrolitik parlatmadakinden çok daha fazladır ve işlem metalin belirli bir tarafından diğerine göre daha

fazla metal çözündürmek yoluyla, yüzeyde düzensizliğin arttırılmasına göre düzenlenmiştir. Bu yolla bazı istenen tip yüzey geometrisi elde edilebilmektedir (Saraç, 1995).

2.1 Metal Kaplamanın Amacı

Metal kaplamaların amacını başlıca 3 neden oluşturmaktadır. Bunlar;

- Korozyon direnci,
- Dekoratif görünüm,
- Mühendislik gereksinimidir.

Elektrolitik, yani metal kaplama banyolarında akım geçirilerek elde edilen nikel kaplamalar 19. yüzyıldan beri metal yüzeyini korozyondan korumak veya onlara dekoratif ve mühendislik özellikleri kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. Metal kaplama, ağır sanayiden hediyelik eşya sanayine kadar hemen her sahada kullanılmaktadır. Demir, pirinç, bakır gibi ana alt metallerin nikel, krom, çinko, kadmiyum gibi metallerle kaplanmaları artık yaygın hale gelmiştir [2].

Sanayide yapılan kaplamaların en önemli bölümü korozyondan korumaya yöneliktir. Dekoratif görünüm kazandırma amaçlı kaplamada sanayide yapılan kaplamaların önemli bir bölümünü oluşturur. Metalik görünüm pazarlama ve satışta etkili olacağından tercih edilmektedir. Genellikle banyo armatürlerinde, gözlük çerçevelerinde, motor endüstrisinde, aydınlatma ve mobilya endüstrilerinde, ev ve hediyelik eşya, mücevherat endüstrileri gibi alanlarda dekoratif görünüm önem taşımaktadır. Aşınma ve yıpranmadan koruma amaçlı yapılan kaplamalar da mühendislik hizmetlerinde kolaylık ve güvenlik sağlamıştır. Burada görünümden çok teknolojik gereklilik ve düşük maliyet ön plandadır (Yüzey İşlemler Sanayi Kataloğu, 2006).

3. AKIMSIZ METAL KAPLAMA

Akımsız kaplama bir gerilim uygulanmadan metal kaplamanın elde edilmesini sağlar. Akımsız kaplama değişik malzemeler üzerinde metal-metal alaşımların kaplanmasını içeren iyi kurulmuş bir yüzey mühendislik işlemidir. Geçmiş 50 yıllık süreçte akımsız kaplama mükemmel korozyon, sürtünme ve aşınma direncine sahip kaplama üretme yeteneğinden dolayı çok büyük popülarite kazanmıştır (Balaraju vd., 2006).

Kimyasal yer değiştirme akımsız kaplamanın en basit şeklidir. Daha az soy metal(daha çok elektronegatif), daha soy metal(daha çok elektropozitif) ile çözeltide yer değiştirir. Örneğin, çinko parçası bakır iyonları içeren bir çözeltiye daldırılırsa her iki metalin elektrot potansiyelleri çinkonun iyonik halde çözeltiye geçmesini ve bakırın yüzeyde birikmesini sağlayacak şekildedir. Sonuç olarak çok ince kaplamalar (0,02-0,5 arasında) elde edilir. Bu kaplamalar çoğunlukla dekoratif fakat bazen teknik olarak kullanılabilir (Burakowski ve Wierzchon, 1999).

Kimyasal indirgeme olayı da akımsız kaplamaların diğer bir şeklidir. Uygun bir kimyasal maddenin etkisiyle metalin iyonlarını içeren bir çözeltiden birikimidir, eğer gümüş nitratın amonyaklı çözeltisine formaldehit eklenirse bir kimyasal tepkime olur ve gümüş birikir.

Akımsız kaplamalar ilk kez nikel için geliştirilmiş ve kaplama çözeltisinin ana bileşenleri olarak nikel klorür ve sodyum hipofosfit kullanılmıştır.

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow Ni + H_2PO_3^- + 2H^+ \qquad (3.1)$$

Yukarıdaki tepkimede nikel hipofosfit tarafından katalizlenir, ayrıca çelik, alüminyum, kobalt ve paladyum tarafından katalizlenir ve bu sözü edilen dört metal bir ön işlem uygulanmadan nikel ile kaplanabilir. Bakır katalitik değildir ancak kaplama, bakırın çeliğe ya da alüminyuma bağlanması kaplama banyosuna daldırılmasıyla gerçekleştirilebilir (Saraç, 1995).

3.1 Akımsız Metal Kaplamanın Amacı

Kaplama teknolojilerinde son yıllarda hızlı bir gelişme meydana gelmiştir. Bunun tek nedeni ise kaplamanın malzeme özelliklerine kazandırdığı fonksiyonel üstünlüklerdir. Akımsız metal kaplamalar sağladıkları çok çeşitli üstünlükleri ile son yıllarda tercih edilmekte ve geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Akımsız metal kaplamaların başlıca üstünlükleri aşağıdaki gibidir:

1- İstenilen her kalınlıkta kaplama yapılabilir.

2- Aşınmaya dirençlidir. Isıl işlem sayesinde yüksek sertlik değerine ulaşılabilinir.

3- Metal ve metal olmayan yüzeylerde bile belirli bir ön işlemden sonra rahatlıkla kaplama yapılabilir.

4- Elde edilen kaplamalar çok az gözenek ve yüksek korozyon direncine sahiptir.

5- Düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her bölgede kaplama meydana gelir.

6- Gerek kitlesel (tambur), gerekse askıda kaplama yapımına uygun bir kaplama yöntemidir.

7- Metalin açığa çıkması elektrik akımını gerektirmediği için pahalı akım kaynağına ve askı sistemine ihtiyaç duyulmamaktadır (Kahriman ve Avcı, 2005).

3.2 Akımsız Metal Kaplama Sürecinin Oluşması

İyi bir akımsız metal kaplama sürecinin oluşması için;

1. Metal iyonlarının atomlara indirgendiği ve sadece yüzey üzerine çökeldiği bir oto-katalitik kimyasal tepkime olmalıdır.
2. Kendi kendine başlamayan bir tepkime. Tepkime başlamadan önce belli bir tür katalizör yüzey üzerinde bulunmalıdır.
3. Çökeltinin yüzeye bağlanması yeterli olmalıdır.
4. Çökeltinin ticari ve kullanışlı bir şekli olmalıdır, örneğin, kaplama pürüzsüz, görüntü olarak metalik ve mümkünse parlak olmalıdır.

Akımsız metal kaplama süreci şunları gerektirmektedir;

1. Kaplanacak yüzeyi temizlemek ve hazırlamak için uygulanacak doğru yöntem.
2. Yüzeyi duyarlı hale getiren (katalitik yapan) bir yöntem. Bu bir ya da birkaç adım ile sağlanır.
3. Elektrolize kaplama banyosu.
4. Yardımcı durulamalar.

3.3 Akımsız Metal Kaplama Banyosunun İçeriği

1. Solvent – Çözücü - (genellikle su).
2. Kaplama metalini oluşturacak çözülebilen bir metal tuzu.
3. İndirgeyici bir madde (ya da birkaç).
4. Bileşik oluşturucu bir madde ve/veya reaksiyon inhibitörleri.
5. pH'ı kontrol etmek için bir tampon madde.
6. Nemlenmeyi ve dağılmayı iyileştirmek için yüzey gerilimini azaltan maddeler.
7. Kaplama biçimini şekillendirmek için kullanılan ek maddeler.

Tüm elektrolize banyolar yukarıda verilen maddelerin tümünü içermeyebilir. Ancak hepsi de en azından 1-5 arasındakileri içerir. İyi bir elektrolize banyo hazırlamak için doğru maddeleri kullanarak doğru içeriği oluşturmak gerekir [3].

4. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Akımsız nikel kaplama uygulaması birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Dünya ekonomisinde metal kullanımının artışına paralel olarak, bu metallerin tahrip olma tehlikesi de artmaktadır. Modern yüzey teknolojisinin esas amacı endüstriyel, taşıma ve servis araç gereçlerinin ömrünü arttırmak ve bunlara uygun dekoratif ve fonksiyonel kaplamalar sunmaktır. Pratikte bu amaç için nikel büyük bir kullanım alanına sahiptir. Nikel kaplama teknolojisi daima gelişim halindedir ve nikel modern endüstrinin çok değişik sektörlerinde kullanılmaktadır. Günümüzde nikel kaplama modern yüzey teknolojisinin en çok kullanılan proseslerinden biri haline gelmiştir (Kahriman ve Avcı, 2005).

Akımsız nikel kaplamaların tercih edilmesinin başlıca nedenleri;

— Kaplama kalınlığının malzemenin her tarafında aynı olması,

— Çok iyi bir korozyon direnci,

— Aşınmaya karşı mukavemet,

— Yüksek kaplama sertliği,

— Kaydırıcılığının yüksek olması,

— Lehimlenebilme özellikleridir (Zhang vd., 2005).

Elektrolitik, yani metal kaplama banyolarında akım geçirilerek elde edilen nikel kaplamalar 19. yüzyıldan beri metal yüzeyini korozyondan korumak veya onlara dekoratif ve mühendislik özellikleri kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır.

Akımsız olarak elde edilen kaplamalar arı nikel katmanları olmayıp, daha çok nikel fosfor veya nikel bor alaşımlarıdır. Nikel kaplamalar, nikel tuzları içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi iletken veya katalitik bir malzeme üzerinde indirgeyicinin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline dönüşmesi sonucu elde edilir. Bu sırada açığa çıkan fosfor veya bor ile birleşen nikel intermetalik bir alaşım oluşturur. İndirgenme olayı kendiside katalitik etki gösteren nikel üzerinde devam eder (Kahriman ve Avcı, 2005).

Alüminyum, pirinç, bronz gibi alaşımlara, çelik ve metalik malzemelere, plastiklere akımsız nikel kaplama yapmak mümkündür. Kimyasalın ulaştığı her yerde kaplama homojen bir yapıya sahiptir. Bu ana avantajı yanında dezavantaj olarak, akımsız nikel banyolarının yüksek standartlarda kalite kontrol gerektirmesi, akımsız nikel banyolarında pahalı kimyasalların kullanılması ve bunların sonucunda oluşan maliyet artışıdır (Cheong vd., 2004).

Akımsız nikel kaplama ile 500-600 HV (48-52 HRC)'ye kadar sertlik elde edilebilmektedir. Kaplama sonrası uygulanacak 350 derece civarında bir ısıl işlem ile kaplama sertliği 1000-

1100 HV (58-60 HRC)'ye kadar çıkarmak mümkündür. Sertliği sert krom kadar iyidir ve sürtünme açısından da doğal bir kaydırıcılığa sahiptir. Korozyona karşı korunacak parçalara 20-30 mikron, sertlik istenilen parçalara 30-40 mikron kaplama uygulamak yeterlidir. Kaplama hızı ve kalınlığı banyo sıvısı ile temas eden parçanın bütün yüzeylerinde hemen hemen aynıdır [4]. Akımsız nikel kaplama, kenar ve köşelerde yığılma yapmadan parçanın tüm yüzeyinde homojen kaplama sağlıyor. Kör noktalarda olduğu gibi birikimin kalınlığı keskin kenarlarda da aynı olmaktadır (Henry, 1997).

Akımsız nikel kaplamalar birçok uygulamalarda çok geniş kullanılmaktadır. Bunlar; uzay endüstrisi, otomotiv sektörü, kimyasal işlem sanayilerindeki uygulamalar, petrol ve gaz üretimi, medikal ve dental aletler, askeri uygulamalar ve korozyona, aşınmaya karşı iyi direnç sağladığı düşünülen yerlerde uygulamaları mevcuttur (Chen vd., 2002).

Akımsız nikel kaplama, metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir indirgeyici etkisi ile nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Elektrik akımı kullanılmadan nikel iyonlarının oto katalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama işlemine de "akımsız nikel kaplama" denir. Akımsız nikel kaplama tekniğinde farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması olmayıp, bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel ağırlıkça %88-95 oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlamasıdır. Nikel iyonları ve birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerde kaplama yapısının içerisinde yer alırlar ve bunun sonucunda "metalik cam" adı verilen amorf bir tabaka oluşur. Mikro yapı incelendiğinde bütün metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermez. Diğer elektrolitik yöntem ile kaplanmış kaplamalar gibi kendi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer niteliğinde bir kaplamadır. Proses sonucu elde edilen nikel kaplama, son derece düzenli bir yapıya sahip, sert, sürtünme katsayısı düşük, lehimlenebilir ve bilhassa korozyona karşı dayanıklı bir tabaka oluşturmaktadır. Bu kaplamalar kendilerine has özellikleri ile endüstride belirli alanlarda rakipsiz, birçok alanda diğer tür kaplamalara tercih edilir hale gelmiştir (Kahriman ve Avcı, 2005).

4.1 Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi

İlk olarak 1844'lerde nikelin hipofosfit ile redüklenebileceği Wurtz tarafından bulunmuş hatta 1916'da Roux sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfit, sitrat ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini (ABD Patent 1.207.218) almıştır. Yöntemin endüstriyel

uygulamada kullanılmaya başlanması ancak Brenner ve Riddell'in keşif ve daha sonra yaptıkları araştırmalar ile mümkün olmuştur. Akımsız nikel kaplamaların gerçek bulucuları Brenner ve Riddell'dir. Araştırmacıların elektrolitik nikel kaplama banyolarındaki istenmeyen oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları bir indirgeyici, sodyum hipofosfit, ilave nikel toplanmasına neden olmuş böylece çok önemli endüstriyel bir metal kaplama yöntemi bu defa kalıcı olarak keşfedilmiştir. Nitekim akımsız kaplama bu araştırmacıların yönteme yakıştırdıkları ve günümüzde tüm dünyada kabul edilmiş bir terimdir.

1946 yılında Amerika Birleşik Devletleri Milli Standartlar Bürosundan Brenner ve Riddell, 1944 yılındaki tesadüfî bir keşfe dayanarak çelik üzerine nikel ve kobaltın fosforlu alaşımlarının sulu bir alkali banyosundan selektif yığılması için uygun şartları açıklayan bir bülten yayınlamışlardır. Bu metot daha sonraları bazı metallerin nikel kaplanması için daha uygun asit çözeltilerini kullanılmasını araştırıp geliştirmiştir. "Elektrolitik olmayan kaplama" (Electroless Plating) ismi de bu araştırmacılar tarafından verilmiştir. Bu araştırmacılar sodyum hipofosfit içeren bir banyodan elektrolitik nikel kaplama esnasında, katodik akım veriminin %100'den daha büyük (%120) olduğunu gözlemlemişler ve elektrolitin kaplama esnasında ayrışan nikel yanında faydalı elektronlar tarafından temin edilen bir kimyasal indirgeme reaksiyonu yardımı ile ilave metal kaplandığını belirlemişlerdir. Bu durumun hipofosfitin indirgeyici etkisinden kaynaklandığı açıklanmıştır. Akımsız nikel kaplamanın ilk ticari uygulaması 1955 yılında ABD'de kanigen yöntemi ile başlamış, bunu 1968'de durnicoat yöntemi takip etmiştir. Hipofosfit yanında diğer indirgeyicilerin, örneğin borhidrür kullanılması ile nikel bor alaşımı ve saf nikel kaplamalar elde edilmiştir. Günümüzde üçlü nikel alaşım kaplamalar ile birlikte silisyum karbür veya teflon gibi katı partikülleri içeren dispersiyon kaplamaları da denilen kompozit kaplamalar gittikçe önem kazanan değişik uygulama türleridir (Kahriman ve Avcı, 2005).

4.2 Akımsız Nikel Kaplamanın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

4.2.1 Akımsız nikelin fiziksel özellikleri

4.2.1.1 Tabaka yapısı

Camsı metalik doku özeliğine sahip çok az sayıda bulunan birkaç mühendislik malzemesinden biridir. Homojendir ve yapısında mikro boşluk bulunmaz. İçinde mikro boşluklar bulunan yapıya çevrilebilir. Bu forma metalik cam adı verilir. Banyo kimyasal formülasyonuna bağlı olarak değişebilen fosfor kompozisyonu değiştikçe değişen kaplama hızı tabakanın içeriği ve stres seviyesi kaplanan nikel tabakasının da yapısını değiştirir.

4.2.1.2 Kaplama kalınlığı

İstenilen kalınlıkta hassas ve homojen kaplama yapmak mümkündür. Yaygın olarak kullanılan kalınlık 2,5 ile 25 mikrondur. Artı- eksi ortalama 2,5 mikron toleransı vardır. Oldukça yüksek korozif çalışma şartları için 25- 75 mikron arası tercih edilir. 75 mikron üstü ise genellikle parça kurtarmak için tercih edilir. Kaplama kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artar.

4.2.1.3 Kaplanan nikel tabakasının homojenliği

Homojen ve eşit kalınlıkta kaplama yapılabilmesi, kaplama sonrası yapılması gerekli bazı mekanik işlemlere olan ihtiyacı ortadan kaldırarak performansını en üst düzeye taşır. Elektro kaplamalarda ise kaplama kalınlığı parçanın konfügürasyonuna, geometrisine ve anot'a olan mesafesine bağlı olarak değişkenlik gösterir [5]. Şekil 4.1'de akımsız nikel kaplamaların akımlı nikel kaplamalara göre uniform bir kaplama sağladıkları görülmektedir.



Şekil 4.1 Akımsız nikelde akımlı nikele göre uniform kaplama [6]

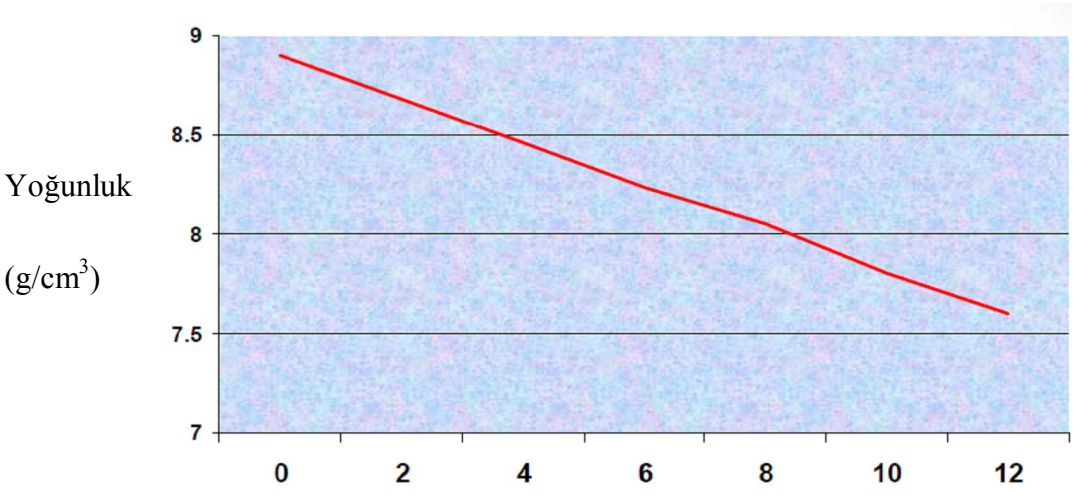
Akımsız nikel kaplama ile parçanın bünyesinde şekil itibariyle bulunan tepe ve çukur bölgeler, kör delikler ince uzun tüp-tünel boşluklarında bütün dar ve zor bölgelerde de tıpkı parçanın dış yüzeylerinde olduğu gibi aynı kalınlıkta kaplama yapmak mümkündür.

4.2.1.4 Ergime noktası

Geniş ergime aralığına sahip ötektik alaşımdır. Saf bileşiklerin aksine tam bir ergime noktasına sahip değildir. Ergime aralığı, içersinde bulunan fosfor oranına bağlı olarak değişim gösterir. Fosfor oranı düştükçe ergime aralığı da genişler.

4.2.1.5 Yoğunluk

Yoğunluğu içinde bulunan fosfor oranı ile ters orantılı olarak değişir. Düşük fosfor oranında 8,5 g/cm^3, yüksek fosfor oranında (%10,5) 7,75 g/cm^3'dür [5]. Şekil 4.2'de yoğunluk ve fosfor oranı arasındaki ilişki verilmektedir.



Şekil 4.2 Yoğunluk ve fosfor oranı arasındaki ilişki [6].

4.2.1.6 Elektrik direnci

Nikel tabakasının kompozisyonuna göre elektriksel özellikleri değişir. Yüksek fosfor içeren tabakalar konvansiyel iletkenliğe sahip bakırdan daha az iletkendir. Düşük fosfor içeren tabakanın iletkenliği 20 µO-cm'dir.

Elektrik direncinin önemli olmadığı uygulamalarda nispeten daha ince tabakalar kaplanır. Isıl işlem uygulamaları ve kaplama banyosunun kimyasal formülasyonu da direnci etkiler. Isıl işlem görmüş nikel tabakasının içindeki fosforun çökelti haline geçmesi nedeni ile iletkenliği iki ile dört kat arasında artar. Fosforun nikel tabakası içersinde termal genleşmesi üzerinde de güçlü etkisi vardır [5].

4.2.2 Akımsız nikelin mekanik özellikleri

Amorf özelliğe sahip diğer kaplamalarla aynı özelliğe sahiptir. Yüksek dirençli, kopmaya dayanıklı elastikiyeti (esnemesi) yüksek modüllüdür.

4.2.2.1 Çekme direnci

Sertleştirilmiş birçok çelikle eşdeğerdir. Çalıştığı ortamda uzun süre parçanın zarar görmeden çalışmasını sağlar. Nikel tabakasının içinde bulunan fosfor yüzdesine bağlı olarak 700 Mpa

(100kpsi)'a kadar dayanıklılık gösterir.

4.2.2.2 Kopma

Uzama özelliği kompozisyonu ile birlikte değişkenlik gösterir. Kopmaya olan dayanıklılığı birçok mühendislik malzemesinden daha iyidir. Muhtelif uygulama talepleri için yeterli seviyededir. İnce kaplama yapılmış tabaka kendi etrafında tam bir daire oluşacak şekilde büküldüğünde çatlama ya da kopma meydana gelmez. Malzeme ile birlikte süner. Bu nedenle yaylara ve esneyen bütün parçalara başarıyla uygulanır. Çekilerek ya da bükülerek çalışan parçalara uygulanması ise doğru değildir. Çünkü az bir deformasyon tabakanın çatlamasına bu da korozyon ve abrazyon direncinin azalmasına neden olur. Düşük fosfor oranı ya da metalik ya da sülfür içeren ilave katkılar kopmaya olan dayanıklılığını artırır. Neredeyse sıfır kopma noktasına gelir.

4.2.2.3 Görünüm

Kaplanan nikel tabakasının görüntüsü banyo formülasyonuna ve alt malzemenin topografisine bağlı olarak değişiklik gösterir. Banyo solüsyonları mattan parlağa doğru ayarlayabilmek mümkündür. Ayna parlaklığında parlatılmış yüzeylerde aynı parlaklıkta kaplama tabakası uygulanabildiği gibi yine polisaj yapılmış, kumlanmış ya da döküm yüzeylerde parlak alınsa da ayna parlaklığına ulaşmak mümkün değildir. Korozyona karşı koruma, mükemmel uzama ve düşük stres, kalın kaplama ve en az çillenme istenildiği durumda mümkün olduğu kadar parlak kaplama talep etmekten kaçınmak gerekmektedir.

4.2.2.4 Nüfuziyet

Nikel tabakasının birçok alt malzemeyle olan nüfuziyeti mükemmeldir. Katalitik metallerin tümünde başlangıç reaksiyonu oluşur, alt malzeme üzerindeki mikroskobik parçacıklar banyo solüsyonu tarafından temizlenerek kaplandığı için hem mekanik hem de metalik bağ oluşur. Katalitik olmayan, pasif metallerde (paslanmaz çelik gibi) başlangıç reaksiyonu oluşmaz bu durum nüfuziyeti azaltır, çok ince bir tabaka akımlı nikel uygulanarak başlangıç reaksiyonu oluşturulur. Alüminyumda ise nikel tabakası 130-200˚C, 1 ile 4 saat arasında fırınlama işlemi uygulanarak tabakadaki hidrojen serbest bırakılır. Tabakanın alt malzemeye difüzyonu sağlanarak bağ kuvveti artırılır. Mil çeliği ile oluşturduğu bağ kuvveti 30,000-60,0000 psi'dir.

4.2.2.5 Sertlik

En önemli özelliği sertliğidir. Kaplanan tabakanın mikro sertliği 500-700 HV100 'dür. Yaklaşık 45-58 HRC(Rockwell)'e karşılık gelir ki sertleştirilmiş alaşımlı çelikle aynıdır.

Kaplama işlemi sonrasında uygulanan ısıl işlemle meydana gelen alaşım tabaka çöktürülerek 1100 HV100 sertliğine ulaşılır ki bu da sert krom kaplama tabakasının sertliği ile aynıdır.

Bazı parçaların hassasiyeti ve alt malzemenin özelliği nedeniyle yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemi tolere etmeyebilir. Bu durumda daha düşük sıcaklıklarda uzun süreli ısıl işlem uygulanmasını gerektirir ki yine istenen sertliğe ulaşılır.

En sık uygulanan 340˚C'de 4 ile 6 saat ve 290˚C'de 10 ile 12 saat'lik ısıl işlemle 950-1000 HV100 sertliğine ulaşılır. 260˚C'de uygulanan ısıl işlemle daha düşük sertlik elde edilir. 230˚C ve daha düşük sıcaklıklarda uygulanması durumunda ise sertlikte çok az artış elde edilir. Düşük sıcaklıklarda sertleştirilme işle işlemi en az uygulanan durumlardır. 180-200˚C'deki 2 ile 4 saat ısıl işlem ise daha çok alt malzemeyle olan bağ kuvvetini artırmak ve tabaka içersindeki hidrojeni dışarı atarak gerilimi gidermek amacı ile yapılır.

En mükemmel sertlik ise 400˚C'lik ısıl işlemde elde edilir ki sert krom sertliği ile eşdeğer hatta bazen de daha sert tabaka elde etmek mümkündür.

4.2.2.6 Yıpranma ve aşınma direnci

Aşınma mekanik olarak yüzeyden malzemenin azalması demektir. Sertleştirilme uygulanmış olsun veya uygulanmamış olsun her iki durumda da yıpranmaya ve aşınmaya karşı direnci mükemmeldir. Laboratuar test sonuçları göstermiştir ki tam anlamı ile ısıl işlem uygulanmış nikel tabakasının yağlı ya da yağsız haliyle aşınmaya karşı direnci sert krom ile aynıdır. Bu özelliği ile yüksek alaşımlı malzemeler ve sert krom kaplamaya olan ihtiyacı ortadan kaldırır.

Akımsız nikel ile kaplanmış, ısıl işlem uygulanmış V Blokların yağlanarak Faleks aşınma testi uygulanmasından sonra sert krom ile karşılaştırıldığında daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Yüksek fosfor içeren nikel tabakaları ise yapışmadan kaynaklanan aşınmalara karşı daha dayanıklıdır.

4.2.2.7 Sürtünme özellikleri

Sürtünme karakteri mükemmeldir. Yağlanmış tabakanın sürtünme katsayısı 0,13, yağlanmamış tabakanın ise 0,6'dır. PTFE kompozit kaplamanın ise kuru iken 0,17 yağlanmış durumda iken 0,07'dir. Nikel tabakasında bulunan fosfor doğal kaydırıcılık sağlar. Parçanın fazla ısınmasını böylelikle engeller. Parçanın çalışma esnasında sürtünme ile oluşan fazla ısınmanın ve sonrasında soğumanın meydana getirdiği aşırı genleşme ve büzülme gibi olumsuz etkileri ortadan kaldırarak daha uzun süre parça bozulmadan çalışmasını sağlar. Bu özelliği nedeniyle plastik enjeksiyon kalıplarında rahatlıkla kullanılır.

4.2.2.8 Lehim ve kaynak yapılabilmesi

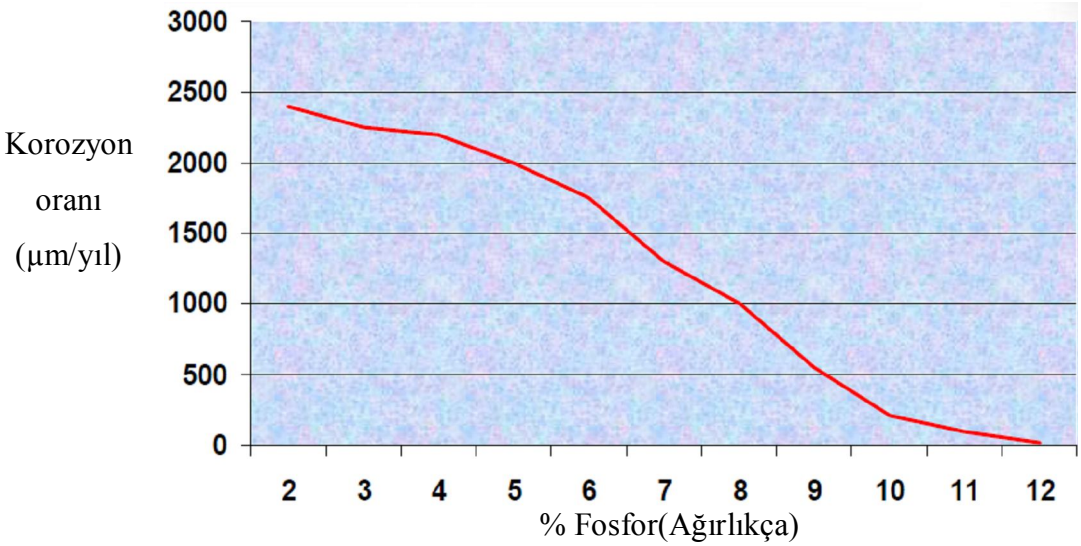
Akımsız nikel tabakası rahatlıkla lehimlenebilir. Özellikle elektronikte akımsız nikel kaplanmış hafif metaller de (alüminyum gibi) lehim uygulanır. Nikel fosfor alaşımının kaynak edilebilme noktasının çok düşük olması ve içerisindeki fosforun çelik içerisine difüze olması ve çeliği kırılgan yapıya dönüştürmesi sebebi ile kaynak edilebilmesi çok zordur. Saflık derecesi yüksek paslanmaz çelik elektrot kullanarak yardımcı gaz verilerek kaynak yapıldığını gösteren başarılı çalışmalar olmuştur. Yüksek nikel destekleyici halkaları borulama sisteminde uygulanmıştır.

4.2.2.9 Kompozit kaplanabilme özelliği

PTFE, silisyum karbür ve elmas ile birlikte kaplanabilme özelliği bulunur. Sonuçta kompozit nikel tabakası elde edilir ve abrazyon direnci mükemmeldir.

4.2.2.10 Korozyon direnci

Bariyer kaplamadır. Alt malzemeyi çevre şartlarından tamamen izole eder. Akımsız nikel tabakasında bulunan fosfor oranına, nikel tabakasının kalınlığına ön yüzey hazırlama ve kaplama sonrası son işlemlere ve alt malzemeye bağlı olarak direnç gösterir. Son derece pasif olması nedeni ile çevresel şartlara karşı dirençlidir. Fosfor oranı değiştikçe pasiflik (korozyon) direncide değişir [7]. Şekil 4.3'de korozyon oranı ve fosfor içeriği arasındaki ilişki görülmektedir.



Şekil 4.3 Korozyon oranı ve fosfor içeriği arasındaki ilişki [6]

Oksit meydana getiren asitler dışında birçok organik ve inorganik kimyasallara karşı dayanıklıdır. Özellikle nötr ve alkali solüsyonlara karşı direnci çok iyidir. 25 mikron kalınlıkta kaplanmış çelik ya da alüminyum malzeme yıllarca korozif endüstriyel ve deniz şartlarına dayanabilir [7].

Mükemmel korozyon direnci nedeniyle, akımsız nikel kaplama korozif ortam için tasarlanmış kaplama parçası olduğu zaman kullanılmaktadır. Kaplanan parça kaplamadan sonra daha sert olmamalıdır çünkü sertlik korozyon direncini önemli ölçüde düşürür (Bal Seal Engineering Co., 2003). Isıl işlem uygulamak nikel tabakasının korozyona olan direncini etkiler. Isıl işlem uygulanmış nikel tabakasında fosfor oranı azalır. Amorf (camsı-metalik yapı) özelliğini kaybeder. Aktif/pasif küçük korozyon hücreleri meydana gelir ve tüm yapı içersinde dağılır, yapıda meydana gelen çekme-büzülmeden dolayı amorf yapı mikro çatlaklar içeren yapıya dönüşür. Isıl işlemle birlikte sertliği artan tabakanın korozyon direnci azalır. Elektro kaplamalarla aynı seviyeye iner. Korozyon direncinin daha önemli olduğu parçalarda ısıl işlem uygulanmamalıdır [7].

4.3 Akımsız Nikel Kaplamanın Karakteristik Özellikleri

Katodik metal yığılmasında metal iyonlarının indirgenmesi için elektronlar, harici bir akım kaynağı ile sağlanır iken, elektrolitik olmayan metal yığılmasın da ise harici bir akım kaynağı kullanılmaksızın elektronlar kimyasal veya elektro kimyasal proses ile sağlanmaktadır.

Elektrolitik olmayan kaplama da indirgenme için gerekli elektronlar bir indirgeyici madde ile sağlanır ($R^{n+)}$. Bu kısaca şöyle gösterilir;

$$R^{n+} \rightarrow R^{(+n+2)} + 2e^{-} \qquad (4.1)$$

$$M^{2+} + 2e^{-} \rightarrow M \qquad (4.2)$$

İndirgeyici madde R^{n+} oksitlenir ve elektron verir. Çeşitli indirgeyiciler, kaplanacak malzemenin cinsine bağlı olarak kullanılabilir. Bu proseste katalitik etki çok önemli rol oynamaktadır. Periyodik tabloda nikeli de içeren sekizinci grup elementler katalitik etki gösterirler. Böylece nikelin ilk yığılması gerçekleşir. "Elektrolitik Olmayan Kaplama" prosesi kendi kendini devam ettirir, bu nedenle oto-katalitik olarak tanımlanması daha uygundur. Bu prosesle teorik olarak kaplama tabakası kalınlığında bir sınırlama getirmeyen yığılmalar elde etmek önemli bir özelliktir. Yığılma reaksiyonunda daldırma kaplama şu gerçeğe bağlıdır; kaplanacak metal kaplama metalinin metal iyonlarının potansiyeline göre negatif potansiyeldedir. Bu proses yalnızca katalitik yüzeylere uygulanmaz aynı zamanda, bakır ve bakır alaşımları veya plastik malzemeler gibi katalitik olmayan malzemelerinde elektrolitik

olmayan yolla tatmin edici bir şekilde nikel kaplanabilmeleri mümkündür. Bunu sağlamak için; bu tür malzemeler önce bir ön kaplama ile çok ince bir tabaka halinde kaplanırlar. Bu çok ince tabaka kaplamada ya elektrolitik olmayan nikel banyosunda, malzemeyi aniden katodik yapmakla yahut da çelik gibi katodik bir metal ile bu parçaları temas haline geçirmek ile olur.

4.3.1 Genel karakteristikler

Kimyasal nikel kaplama ile kalite ve kalınlık yönünden eşit kaplamaların elde edilmesi mümkündür. Kimyasal nikel kaplamanın hızı; 2–3 A/dm^2 akım yoğunluğundaki galvanik proseslerin hızları ile yaklaşık olarak aynıdır ve hız 10–20 mikron/saat' e ulaşır.

Kimyasal nikel kaplama proseslerinin genel karakteristikleri;

- Sulu ayrıştırma çözeltisi, indirgeyici ortamda nikel iyonlarını sağlayan bir bileşik içerirler. Çözelti stabilize edilmiştir, bu nedenle tavsiye edilen çalışma şartlarında komponentler birbirlerine etkimezler.
- Kaplanacak yüzey, katalizör olarak rol oynar. Bu yüzeyin malzemesi kendinden katalitik özelliklerde olmalı veya bir katalizör vasıtası ile aktive edilmelidir. Kaplama metali de katalitik olarak etkin olmalıdır. Böylece ayrışım işleminin homojen kristalleşme karakteri önlenir.
- Ayrışım hızı öncelikle çözeltinin sıcaklığına bağlıdır. İlave edilen tamponlar, kompleks teşkil edici maddeler, hızlandırıcılar ve dengeleyiciler optimum ayrışım hızını ve çözelti dengesini temin ederler.
- Reaksiyonlar sonucu oluşan kaplamalar saf değil, çoğunlukla fosfor veya bor içeriklidir. Bu elementler indirgeyici maddelerden kaynaklanmakta ve yapılan işlemin şartlarına bağlı olarak miktarları değişmektedir.
- Metal ayrışımı ile harcanan kimyasal maddeler, sürekli olarak veya zaman zaman, konsantrasyon belirli bir minimum değerin altına düştüğünde ilave edilirler. Bu rejenerasyon, oksidasyon ürünleri artıncaya (zenginleştirilinceye) kadar ve değiştirilemeyen bileşikler rahatsız edici etkiler verinceye kadar mümkündür (Gökkurt, 2007).

4.4 Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Sınıflandırılması

Akımsız nikel kaplama banyolarını genel olarak dört gruba ayırabiliriz. Bunlar;

- Alkali, Nikel-Fosfor,
- Asidik, Nikel –Fosfor,

- Yüksek fosforlu
- Düşük fosforlu
- Orta fosforlu
- Alkali, Nikel-Bor,
- Asidik, Nikel-Bor banyolarıdır.

Ayrıca indirgeyici ortamın cinsine göre banyoları sınıflandırırsak;

- Hipofosfitli banyolar
- Borhidrürlü banyolar
- Hidrazinli (Hydrazine) banyolardır (Henry, 1997).

4.5 Akımsız Nikel Kaplama Türleri

Akımsız nikel kaplamaları genel olarak üç gruba ayırmak mümkündür;

- Nikel-Fosfor Kaplamalar
- Nikel –Bor Kaplamalar
- Nikel-Kompozitler

4.5.1 Nikel-Fosfor kaplamalar

Akımsız nikel-fosfor kaplamalar ağırlıkça %1-13 aralığında fosfor içerir. Elde edilen kaplamaların özellikleri banyonun içeriğine ve çalışma koşullarına bağlıdır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerin belirlenmesinde fosfor içeriğinin de rolü vardır. Fosfor içeriğine göre kaplama özellikleri değişiklik gösterir. Bu nedenle Nikel-fosfor kaplamaları banyodaki fosfor miktarına göre 3 gruba ayrılır;

- Düşük Fosforlu Kaplamalar
- Orta Fosforlu Kaplamalar
- Yüksek Fosforlu Kaplamalar

4.5.1.1 Düşük fosforlu kaplamalar

Ağırlıkça % 1-4 arasında fosfor içeren kaplamalardır. Bu tür kaplamaların özellikleri;

- Yüksek kaplama sertliği,
- Mükemmel aşınma direnci,
- Alkali ortamda yüksek korozyon direnci,
- Yüksek erime noktası (1200 °C) ,
- Kolay lehimlenebilmedir.

Ayrıca orta ve yüksek fosforlu kaplamalardan daha pahalıdırlar.

4.5.1.2 Orta fosforlu kaplamalar

Ağırlıkça %4-10 arasında fosfor içeren kaplamalardır. Bu tür kaplamalar;

- Alkali ve asidik her iki ortamda da iyi korozyon direnci,
- Mükemmel kayganlık,
- Parlak dekoratif görünüm sağlar.

Orta fosforlu kaplamalar diğer türlere göre maliyeti en ucuz olan kaplamalardır.

4.5.1.3 Yüksek fosforlu kaplamalar

Ağırlıkça % 10-12,5 arasında fosfor içeren kaplamalardır. Bu tür kaplamaların özellikleri;

- Çok çeşitli ortamlarda en yüksek korozyon direnci sağlama,
- Kolay lehimlenme,
- Mükemmel süneklik,
- Manyetik olmama,
- Mükemmel difüzyon bariyer,
- Yüksek kalınlıkları kolaylıkla oluşturabilmektir [8].

4.5.2 Nikel-Bor kaplamalar

Ağırlıkça %1-6 oranında bor içeren kaplamalardır. Bu kaplamaların;

- Yüksek kaplama sertliği ve üstün aşınma direnci,
- Yüksek erime noktası (1080 °C),
- Kolay lehimlenebilme özelliklerinin yanında çok pahalı maliyet gerektirirler ve ince birikimle sınırlıdırlar. Çizelge 4.1'de kompozit olmayan akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması verilmektedir.

Çizelge 4.1 Kompozit olmayan akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması

Parametreler	**Düşük Fosforlu Kaplamalar**	**Orta Fosforlu Kaplamalar**	**Yüksek Fosforlu Kaplamalar**	**Nikel-Bor Kaplamalar**
Sert lehimlenme	✔	✔	✔	✔
Yüksek sertlik	✔			✔
Yüksek sıcaklık direnci	✔			✔
Manyetik olmama			✔	
Lehimlenme	✔		✔	✔
Aşınma direnci	✔			✔
Kaynaklama	✔	✔	✔	✔
Korozyon direnci	✔	✔	✔	✔

4.5.3 Nikel kompozitler

En çok kullanılan nikel kompozitler;

- Ni/PTFE,
- Ni/SiC,
- Ni/Al_2O_3,
- Ni/elmastır [6].

4.6 Kaplama Banyolarında Oluşan Reaksiyonlar

Akımsız nikel kaplama üretimi katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir indirgeyici etkisi ile indirgenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Nikel metalinin kendiside katalitik bir etki gösterdiği için nikelin metalik hale dönüşmesinden sonra reaksiyon nikel yüzeyinde devam eder. Metal iyonunun indirgenmesi;

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ ……İndirgenme metalinin açığa çıkması (4.3)

$R^{z+} \rightarrow R^{(z+n)} + ne^-$ …….Bir başka iyonun oksitlenmesi (4.4)

$M^{n+} + R^{z+} \rightarrow R^{(z+n)} + M$…Toplam reaksiyon
(4.5)

Denklem (4.3) ve (4.4)'de verilen kısmi reaksiyonlar ve denklem (4.5)'de verilen toplam reaksiyon ile olay basit bir şekilde gösterilmiştir. Kullanılan banyoların içindeki indirgeyicilerin cinsine bağlı olarak nikel metali ile birlikte fosfor (Hipofosfit indirgeyiciler de) açığa çıkar ve bu şekilde elde edilen nikel katmanı arı nikel olmayıp, bir nikel-fosfor veya

nikel-bor alaşımıdır. İndirgeyici olarak hidrazin kullanılması durumunda saf nikel kaplamalar da elde edilebilir.

Periyodik tabloda nikel'i içeren sekizinci grup elementler katalitik etki gösterirler. Böylece nikelin ilk yığılması gerçekleştirilir. "Akımsız Kaplama" prosesi kendi kendini devam ettirir ve bu nedenle "otokatalitik" olarak tanımlanması daha uygundur.

En çok kullanılan indirgeyici "sodyum hipofosfit" olup, kimyasal bileşimi $NaH_2PO_2.H_2O$'dur. Nikel iyonlarının indirgenmesi aşağıdaki denklem ile oluşur;

$$Ni^{2+} + 2(H_2PO_2)^- + 2H_2O \rightarrow Ni^0 + 2(H_2PO_3)^- + 2H^+ \quad (4.6)$$

Reaksiyon aktif katalitik yüzeylerde ve artan asidik oluşum ile ortofosfiti oluşturur.

$$(H_2PO_2)^- + H_2O \rightarrow H^+ + (HPO_3)^- + 2H_{abs} \quad (4.7)$$

$$Ni^{++} + 2H_{abs} \rightarrow Ni^0 + 2H^+ \quad (4.8)$$

$$2H_{abs} \rightarrow H_2 \quad (4.9)$$

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2 \quad (4.10)$$

$$H_2PO_2^- + H_{abs} \rightarrow H_2O + OH^- + P \quad (4.11)$$

$$3H_2PO_2^- \rightarrow H_2PO_3 + H_2O + 2OH^- + 2P \quad (4.12)$$

Katalitik bir yüzey üzerinde ve yeterli enerji olduğunda hipofosfit iyonları ortofosfite yükseltgenir. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeyde absorbe olur. Bu durumda katalizör yüzeyinde bulunan nikel, absorbe edilmiş aktif hidrojen tarafından indirgenir. Absorbe edilmiş hidrojenin bir miktarı aynı zamanda katalitik yüzeydeki az miktardaki hipofosfiti suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirger. Mevcut hipofosfitin büyük kısmı katalitik olarak nikel ve fosfor çözeltisinden bağımsız bir şekilde ortofosfite ve hidrojen gazına yükseltgenir ve akımsız nikel çözeltilerinde düşük verime yol açar. Denklem 12'de görüldüğü gibi nikel ile birlikte fosfor açığa çıkar ve bu fosfor ise kaplanan tabakaya karışır.

4.7 Akımsız Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri

4.7.1 İndirgeyiciler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan en yaygın indirgeyiciler şunlardır;

- Sodyum Hipofosfit ($NaH_2PO_2.H_2O$)
- Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$)

- Aminoboranlar (R_3NBH_3) (R: hidrojen veya hidrokarbon köküdür)
- Dimetil aminoboran $(CH_3)_2NHBH_3$,
- Dietil aminoboran $(C_2H_5)_2NHBH_3$ ve
- Hidrazin (H_2N-NH_2) (Kahriman ve Avcı, 2005).

- **Sodyum hipofosfit**

Metal ve metal alaşımlarının akımsız kaplanmasında, özellikle akımsız nikel kaplamada yaygın olarak kullanılan indirgeyici madde sodyum hipofosfittir ($NaH_2PO_2.H_2O$), ve moleküler ağırlığı 106 g/mol dür. Renksiz kristaller halindedir, suda kolayca çözünür. (1000 g/1 kg 25^oC'de). Akımsız nikel banyoları için kaplama oranı ile kaplamanın fosfor oranı birlikte hipofosfit konsantresine bağlıdır (Feldstein vd., 1970).

4.7.2 Hızlandırıcılar

Kompleks oluşturucuların etkisi ile yavaşlayan nikel kaplama hızı endüstriyel açıdan kabul edilemeyecek değerlere düşer. Bu hızı arttırmak için banyolara çok az bir oranda "hızlandırıcılar" katılır. Genelde konsantrasyonları 220 ppm arasında değişir. Hipofosfitli banyolarda süksinik asit yaygın olarak kullanılan frenleyicilerdir. Diğer karbonik asitler çözünebilir florürler, tioüre gibi kükürtlü bileşikler ve bazı solventler hızlandırıcı olarak kullanılmışlardır.

4.7.3 Nikel iyonu içeren tuzlar

Akımsız nikel kaplama banyolarında nikel iyon kaynağı olarak kullanılan tuz çözeltileri; nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetattır. Bunların bileşimleri ve içerdikleri nikel miktarları aşağıdaki Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Nikel iyonu içeren tuzlar ve bileşimleri

Tuz	**Kimyasal formülü**	**% Ni oranı**
Nikel Klorür	$NiCl_2.6H_2O$	%24,7 Ni
Nikel Sülfat	$NiSO_4.6H_2O$	%23 Ni
Nikel Asetat	$Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$	%23,6 Ni

4.7.4 Kompleks oluşturucular

Kompleks oluşturucu maddelerin görevi olumsuz nikel banyo çözeltisinin kendi kendine ayrışmasını engellemek ve indirgenmenin yalnız katalitik yüzey üzerinde meydana gelmesini sağlamaktır. Genelde serbest nikel miktarını ayarlayan organik asitler veya onların tuzlarından meydana gelirler. Örneğin; sodyum hipofosfitli banyolarda nikel- fosfit çöküşünü engelleyerek banyoyu kararlı kılarlar. Kompleks oluşturucular olarak ilk zamanlar da glikolik, sitrik ve asetik asit tuzları kullanılmıştır. Günümüzde daha çok dikarboksilatlar kullanılmaktadır. Süksinik, glutamik, laktik, propionik ve aminoasetik asit bunlar arasında sayılabilir. Genelde kompleks oluşturucuların varlığı, laktik asit dışında metalin indirgenme hızını düşürür. Kullanılan kompleks oluşturucuya bağlı olarak nikel kaplama tabakasının fosfor içeriği (Hipofosfitli banyolarda) iç gerilmeleri ve gözeneklilik özellikleri değişir.

4.7.5 Kararlaştırıcılar ve frenleyiciler

Akımsız nikel kaplama banyolarında kabul edilebilir bir hızda kaplama hızı elde edebilmek için banyonun belirli oranlarda kararsız olması gerekir. Bu tür banyolarda ise çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı olarak kararsız hale geçerek nikelin toz nikel ve nikel-fosfit (hipofosfitli çözeltilerde) veya nikel-borür (borhidrürlü çözeltilerde) halinde çökmesine neden olur. Çökmenin temelde nedeni banyoda kolloidal veya çok küçük boyutta katı çekirdeklerin bulunması veya meydana gelmesidir. Yüksek alan/hacim oranına sahip bu yüzeylerde indirgeme hızla gelişir ve banyo bozulur. Bu olaydan önce banyoda çok şiddetli bir gaz çıkısı olur ve siyah toz nikel açığa çıkar. Banyodaki kararsızlık;

- Banyonun fazla ısınması,
- İndirgeyicilerin yüksek konsantrasyonlarda katılması ve banyoda yüksek indirgeyici içeren bölgelerin oluşması,
- Sistemdeki tozların yüzeyinde katalitik etki ile indirgenmenin başlaması,
- Hipofosfitin ayrışması sonucu oluşan ortofosfitin, çözünürlük sınırının üzerindeki oranlarda banyoda bulunması,
- Banyoda Pd gibi reaksiyonu hızlandıran elementlerin taşınması.

Genelde banyo kontrolü, filtrasyonu ve karıştırılması ile sağlanırken ortama katılan kararlaştırıcı etkisi olan stabilizörlerle kolloidal maddelerin üzerinde indirgenme engellenerek çökme tehlikesinin önüne geçilmektedir. Bu stabilizörler aynı zamanda gözenekliliği arttırmakta, sünekliliği azaltmakta ve dolayısıyla korozyon ve aşınma direncini azaltmaktadır.

Frenleyici olarak hipofosfitli çözeltilerde;

- Tioure gibi kükürtlü bileşikler,
- Molibdat veya iyodat gibi oksianyonlar,
- Kurşun, bizmut, kalay veya kadmiyum gibi ağır metal iyonları,
- Son yıllarda da oleatlar ve bazı doymamış asitler gibi organik maddeler kullanılmaktadır.

Frenleyiciler çok küçük oranlarda faydalı bazen parlatıcı olarak görev görmelerine karşın, kritik konsantrasyonların üzerinde reaksiyonları tamamen durdurabilmektedir. Özellikle kükürtlü bileşikler başta olmak üzere bazıları da kaplamada iç gerilmelere neden olmakta, gözenekliği arttırmakta ve sünekliliği azaltmaktadır. Bunun sonucu olarak kaplamanın korozyon ve aşınma direnci de azalmaktadır.

4.7.6 Tamponlayıcılar

Kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, hücre reaksiyonu ile oluşan hidrojen iyonu nedeni ile çözeltinin asitlik derecesini arttırır, yani pH değerini düşürür. Genellikle kompleks oluşturucu katkı maddeleri pH'ı sabit tutma yani tamponlama yönünde etki gösterseler de zaman zaman banyoya amonyak, hidroksitler ve karbonatlar ilavesi ile pH'ın düşürülmesi sağlanır. pH'ın fazla düşmesi banyoda metal toplanma hızını büyük oranda azaltır. Özellikle pH değeri 3'ün altında ise bu değer ile çalışılamaz.

4.7.7 Islatıcılar

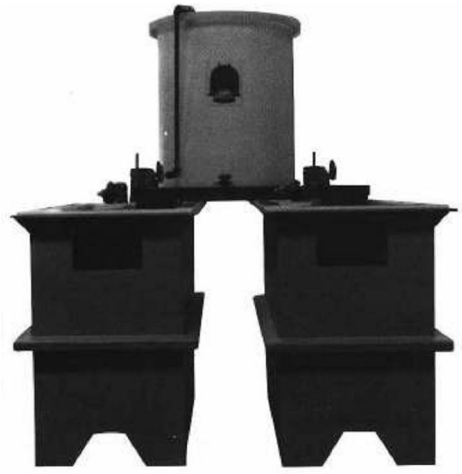
Çözeltide kaplanacak yüzeyin her tarafının ıslatılması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen gaz habbeciklerinin yüzeye yapışmadan ayrılmasını sağlamak amacı ile çözeltilere ıslatıcılar katılır. Gaz habbeciklerinin yüzeye yapışır kalması durumunda o noktalarda metal birikimi olmaz ve oyuk oluşur. Uygulamada kullanılan ıslatıcılar alkol, sülfonatlar, yağ asidi sülfonatları ve etilen oksit türevleri gibi iyonik olmayan ürünlerdir (Kahriman ve Avcı, 2005).

4.8 Kaplama Banyolarında Kullanılan Malzemeler

4.8.1 Plastik esaslı tanklar

En yüksek kalitede akımsız nikel kaplama elde edebilmek için genellikle kaplama anında ikiz tank sistemi tercih edilir. Akımsız nikel kaplama banyolarında tank malzemesi olarak genellikle yüzeyler dâhil; PVC, polipropilen veya cam elyaf takviye edilmiş polyester malzemeler kullanılır. Bu malzemeler istenilen ölçülerde kesilip, planlanan hacim doğrultusunda plastik kaynağı ile kare veya dikdörtgen banyolar hazırlanır. Kaynak işlemine

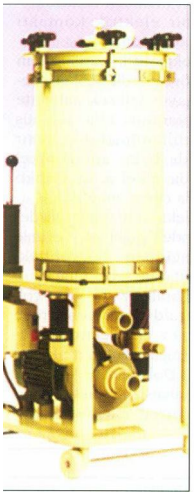
dikkat edilerek, kaynak yerlerinden sızdırmazlık testi yapılır. Şekil 4.4'de bir ikiz tank sistemi görülmektedir.



Şekil 4.4 Akımsız nikel kaplama prosesinde kullanılan bir ikiz tank sistemi

4.8.2 Filtre

Kaplama prosesi esnasında çözelti mutlaka filtre işleminden geçirilmelidir. Banyodaki kirli partikülleri kaldıracak ve optimal şartlar altında temizlenmesini sağlamak için bir filtre sistemi gereklidir. Kaplama banyo çözeltisi saatte 8–10 defa sirküle edilmelidir. Eğer filtre sistemi yeterli değil ise parçaların yüzeyinde pürüzlülük oluşarak kaplamanın kalitesini büyük oranda düşürür. Filtre torbaları banyonun çalışma süresine bağlı olarak 2 ile 8 saatte bir değiştirilmelidir. Şekil 4.5'de kaplama banyolarında kullanılan filtre gösterilmektedir.



Şekil 4.5 Kaplama banyolarında kullanılan filtre

4.8.3 Karıştırıcı

Akımsız nikel kaplama banyosundaki hareketin amacı, kaplanacak parçalara taze elektroliti temin edebilme imkânını vermek içindir. Kaplama banyosundaki çözeltinin karışması için, hava üfleme veya karıştırıcı pervane tertibatı olmalıdır. Bu karıştırıcı yardımı ile kaplama çözeltisi devamlı hareket halinde olacağından dolayı kaplama reaksiyonu hızlanarak verimli ve istenilen özelliklerde kaplama tabakası elde edilir.

4.8.4 Isıtıcı

Akımsız nikel kaplama banyolarını ısıtmak için değişik enerji biçimleri kullanılabilir. Kaplama banyolarında kullanılan ısıtıcılar üzeri teflon kaplı paslanmaz ısıtıcılardır. Bu ısıtıcıların ebadı ise banyoların boyuna göre değişmektedir. Teflon muhafazasız paslanmaz çelik ısıtıcılar kullanılmamalıdır. Bu tür ısıtıcılar kaplama anında reaksiyona girerek kaplanır, bu da banyodaki nikel miktarını düşürür. Kaplama banyolarının sıcaklığı sık aralıklar ile ölçülerek hem ısıtıcıların çalışıp çalışmadığı hem de proses sıcaklığı kontrol altında tutulmuş olur. Şekil 4.6'da kaplama banyolarında kullanılan ısıtıcılar görülmektedir.



Şekil 4.6 Teflon muhafazalı paslanmaz çelik ısıtıcılar

4.9 Banyonun Kaplama Prosesine Hazırlanması

4.9.1 Çözeltinin ilk defa/ tekrar hazırlanması

Bu tür kaplama prosesinin en önemli aşamasından birisi çözeltinin hazırlama işlemidir. Kaplama çözeltisi hazırlanır iken işlem adımları kontrol altında yapılmalıdır. Burada çözelti hazırlama işlemi "ilk defa hazırlama / tekrar hazırlama" şeklinde açıklanabilir.

4.9.1.1 Çözeltinin ilk defa hazırlanması

Akımsız nikel kaplama çözeltileri; kurulum çözeltisi ve ilave çözeltisi seklinde iki gruptadır. Kurulum çözeltileri sadece ilk kurulum aşamasında kullanılır. İlave çözeltiler ise kaplama prosesi devam ederken banyoya ilave edilir. Kaplama banyosunun aktivasyon işlemi yapılıp deiyonize su ile yıkanır. Banyonun 1/3'ü deiyonize su ile doldurulur. Kaplama çözeltisini ithal eden firmadan çözelti kurulum değerleri alınarak banyoya ilave edilir. Daha sonra banyo, çalışma çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanarak hazırlanır.

4.9.1.2 Çözeltinin tekrar hazırlanması

Daha önce hazırlanmış çözeltinin tekrar kaplama prosesine hazırlanması işlemi farklıdır. Çözelti kaplama banyosundan dinlendirme tankına boşaltılır. Kaplama banyosunun aktivasyonu yapılır. Aktivasyon ise saf nitrik asit ile en az 8 saat beklemek sureti ile yapılır. Nitrik asit boşaltılır, deiyonize su ile banyo yıkanır. Tekrar banyo deiyonize su ile doldurulur ve %3 oranında amonyak ilave edilerek 10–15 dakika karıştırılır. Amonyaklı su boşaltılıp, deiyonize su ile kaplama banyosu yıkanarak temizlenir. Aktivasyon işlemi biten kaplama banyosuna, dinlendirme tankına alınmış olan kaplama çözeltisi ilave edilerek kaplama prosesine hazır hale getirilir.

Çizelge 4.3 Akımsız nikel kaplama çözeltisinin bileşimi

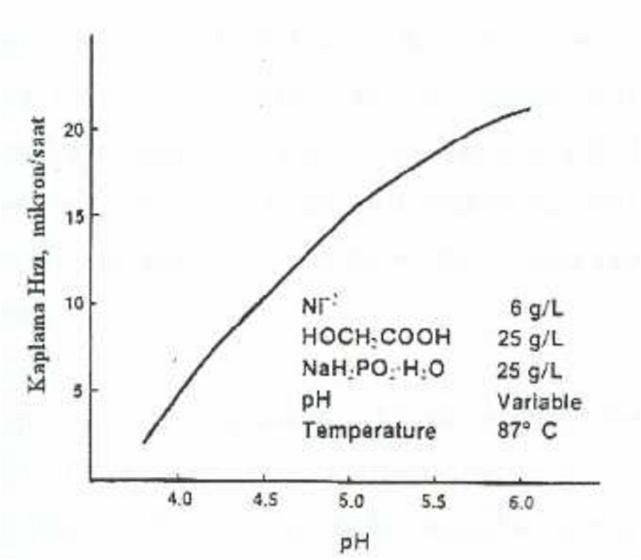
Ana Bileşen	**Çözeltideki Miktar**	**Alternatif Bileşen**
Nikel sülfat	25–40 g/L	Nikel-klorür, nikel-sülfat ve nikel asetat
Kompleks bileşenler	30–50 g/L	Laktik, sitrik, glikolik, malik asit ve tuz bileşimleri
İndirgeyici	25–38 g/L	Sodyum hipofosfit, Dimetil aminoboran
Kararlaştırıcı ve frenleyici	0,5–1 ppm	Kurşun, kadmiyum, tioure, bizmut, kalay iyonları vs.
pH	4,6–5	
Sıcaklık	85–95^{o}C	
Kaplama hızı	7–20 mikron/saat	

4.9.2 Çözelti bileşimi

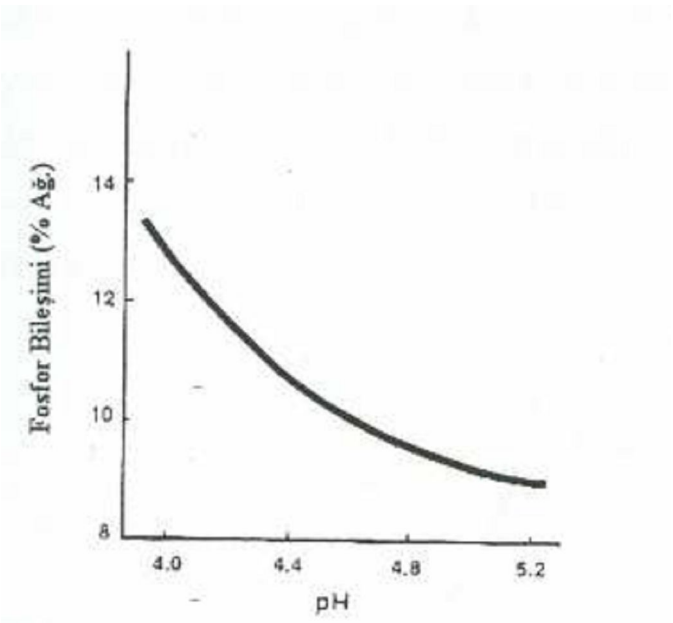
Akımsız nikel kaplama çözeltilerinin bileşimleri fosfor miktarına ve kimyasal türüne göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 4.3'de kaplama çözeltisinin bileşimi görülmektedir.

4.9.3 pH değeri

pH kontrolü akımsız nikel kaplama prosesinin en önemli kontrol mekanizmalarındandır. Bu nedenle pH değeri devamlı kontrol altında olmalıdır. Çünkü kimyasal ilavesi ve kaplama prosesi esnasında banyonun pH değerinde değişiklikler meydana gelir. En iyi kaplama hızı 4,8–5 pH değerleri arasında elde edilir. pH değeri arttıkça kaplama hızı artar. pH değerini yükseltmek için; %50'lik amonyak ilave edilir. Seyreltik sülfürik asit ilavesi ile de pH değeri düşürülür. pH ölçümü dijital pH metre veya pH kâğıdı yardımı ile yapılır. Şekil 4.7'de pH değeri ile kaplama hızı arasındaki ilişki görülmektedir. pH değeri arttıkça kaplama kalınlığı da artmaktadır. Çözeltinin pH değeri ile fosfor miktarı arasındaki ilişki ise Şekil 4.8'de açıkça görülmektedir. Çözeltinin pH değerinin artması ile fosfor miktarı azalır.

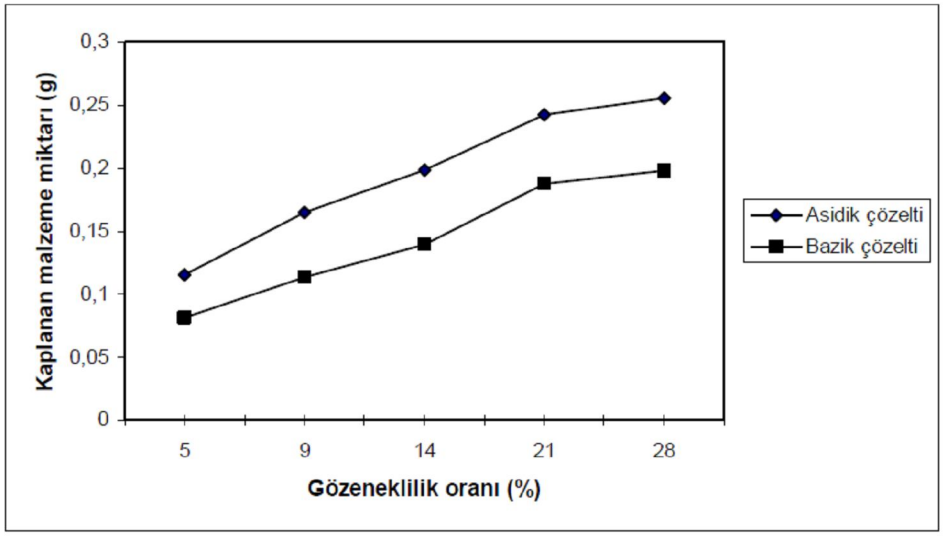


Şekil 4.7 pH değeri ile kaplama hızı arasındaki ilişki



Şekil 4.8 Çözeltinin pH değeri ile fosfor miktarı arasındaki ilişki (Gökkurt, 2007)

Şekil 4.9'da asidik ve bazik banyolarda akımsız nikel kaplanmış numunelerin gözeneklilik oranına bağlı kaplanan malzeme miktarları verilmektedir. Hem asidik hem de bazik akımsız nikel kaplanan numunelerde gözeneklilik oranının artmasıyla birlikte kaplanan malzeme miktarı da artmıştır. Aynı süre kaplama işlemi uygulanmasına karşın kaplanan malzeme miktarları karşılaştırıldığında asidik çözeltiyle elde edilen miktarın bazik çözeltiye oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Asidik ortamda akımsız nikel kaplama hızı ve kaplama kalitesi bazik ortama oranla daha yüksektir.

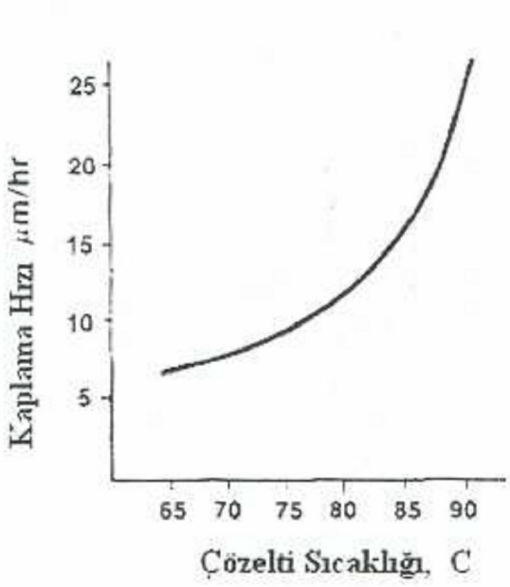


Şekil 4.9 Asidik ve bazik çözeltilerde akımsız nikel kaplanmış numunelerin gözeneklilik oranına göre kaplanan malzeme miktarı (Matik ve Çıtak, 2005b)

4.9.4 Çözelti sıcaklığı

Akımsız nikel kaplama prosesi oto katalitik bir reaksiyondur. Katalitik reaksiyonların belirli bir hızda ilerleyebilmeleri için enerjiye gerek vardır. Nikel kaplama banyolarında enerji çözeltinin ısıtılması ile sağlanır. Kaplama işlemi sıcaklığı 85–95^{o}C arasındadır.

Kaplama esnasında çözelti sirküle edildiği için hava ile temastan dolayı sıcaklıkta ani düşmeler olabilir. Bunu önlemek için ısıtıcılar kontrollü olarak devamlı çalıştırılmalıdır. Aynı zamanda hava karıştırma sistemi de ısıtma işlemine başlamadan önce mutlaka çalıştırılmalıdır. Asit tipi banyolar genelde yüksek sıcaklıklarda ve duyarlı sıcaklık kontrolü ile çalıştırılırlar. Sıcaklık artısı genelde nikel kaplama hızını arttırır. Hipofosfitli banyolarda sıcaklık artışı ile kaplamanın fosfor oranı da azalır. Şekil 4.10'da çözelti sıcaklığı ile kaplama hızı arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre akımsız nikel kaplamalarda 80 ^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda kaplama hızında artış olmakta ve ideal kaplama sıcaklığı ise 85–95^{o}C arasındadır. Örneğin, 70 ^{o}C'de saatte yaklaşık 6 µm, 85 ^{o}C'de ise yaklaşık 16 µm kaplama kalınlığı elde edilmektedir.



Şekil 4.10 Çözelti sıcaklığı ile kaplama hızı arasındaki ilişki

4.9.5 Filtre işlemi

Kaplama banyolarını temiz tutmanın önemi çok fazladır. Kaplama çözeltisi; prosesle beraber başlayıp, kaplama işlemi gerçekleşene kadar filtre edilmelidir. Filtre edilmemesi halinde banyodaki fiziki kirlilikler üzerine nikel kaplama oluşma riski vardır, daha da önemlisi bu parçacıklar kaplamaya karışarak pürüzlü kaplamaya neden olurlar. Filtre ve devir daim pompası mutlaka asit'e dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır. Banyo çözeltisi saatte 5-10 (debisi) defa filtreden geçirilmelidir. Banyoda oluşan tortular veya kirlenmeler filtre içinde tutulmaktadır. Filtre olarak aside dayanıklı ve 5 mikrometre gözenekliliğe sahip özel torbalar kullanılmaktadır.

4.10 Kaplama Prosesi İşlem Kademeleri

4.10.1 Yüzey temizliği (yağ alma)

Yüzey işlem proseslerinde en iyi sonuçlar malzemenin üzerindeki yağ, kir, pas, oksit, kalıp artıkları, kesme yağları ve kaydırıcılar gibi kirliliklerin temizlenmesi ile alınır. Düz yüzeyli ve karmaşık şekilli parçanın kirlilik derecesine ve şekline göre temizlik işlemi daha etkili olarak yapılabilir. İşlem zamanı parçanın tipine ve kirlilik derecesine göre 5–10 dakika civarında değişir. Kaplama sanayinde yağ giderici olarak, klorlanmış solventler ve alkali kimyasallar kullanılmaktadır. Zehirli ve ozon tabakasına zarar veren bazı klorlanmış hidrokarbonların uluslararası bir anlaşma ile kullanımı yasaklanmıştır. Buna rağmen basit yağ giderme işlemlerinde trikloretilen ve oksitlenmiş yağların giderilmesinde metilen klorür tercih

edilmektedir. Trikloretilen ısıtılarak buhar fazına geçirilir ve temizliği yapılacak malzeme buhar içerisinde 5–10 dakika bekletilerek işlem gerçekleştirilir.

4.10.2 Kumlama

Akımsız nikel ile kaplanacak parçaların ve malzemelerin yüzeyi temiz olmalı ve oksit filmi içermemelidir. Çözücü buhar ile yağ gidermede dâhil olmak üzere normal ön işlem yöntemleri ile uzaklaştırılamayan ağır katkılar, boyalar, organik tabakalar içeren yüzeyler kaplamaya uygun değildir. Bunlar kumlama işlemi ile giderilir. Kum olarak; silis, cam kürecik veya alüminyum oksit tozlar kullanılır. Kumlamanın en önemli diğer avantajı yüzey pürüzlendirilerek kaplamanın yapışması sağlanır ve bağ mukavemeti arttırılır. Bu kademe polimerik yapıya sahip malzemeler için kullanılmamaktadır. Polimerik yapıya sahip malzemeler kaplamadan önce sadece bir alkalik sıcak yağlama banyosunda yağdan arındırılarak askılama sürecine dâhil edilirler.

4.10.3 Askılama

Akımsız nikel kaplamanın en büyük avantajlarından biri iş parçasına elektriksel kontağın gerekli olmamasıdır. Bu nedenle askılama işleminin amacı, ön işlem kademeleri ve kaplama esnasında parçanın çözelti içerisinde istenilen konumda tutulmasını sağlamaktır. Askılar düz, çubuk, kutu T ve kademeli çubuk seklinde olabilir. Askı malzemeleri neopren veya yumuşak lastik kaplanmış çelik, sıcaklık ve aside dayanıklı vinil pilastisol kaplı çelik veya paslanmaz çelik olabilir. Paslanmaz çelik askılar periyodik olarak %15'lik HNO_3 çözeltisinde pasive edilmelidir.

4.10.4 Yüzey hazırlama

Kaplama öncesi malzemelerin yüzeyinin prosese hazır hale getirilmesi gerekir ve buna ön aktifleme işlemi denilir. Malzeme üzerinde ince film halinde aktiflenmiş yapı elde edilir. Alt malzeme türüne göre değişik aktivasyon işlemi uygulanır. Çelik, sfero ve dökme demir gibi metaller için tek tip aktivasyon, alüminyum alt malzeme için ise ayrı bir aktivasyon işlemi uygulanırken, plastik malzemeler için iki ayrı ön aktivasyon işlemi uygulanmaktadır.

Yağ alma banyoları genellikle alkali, akımsız nikel banyoları asidiktir. Bu nedenle yağ almadan sonra akımsız kaplama öncesi parçaların seyreltik sülfürik asit banyosuna daldırılması önerilir.

4.10.5 Durulama

Kaplama prosesinden önce malzemelerin yıkama işleminden geçirilmesi gerekir. Bunun için malzemeler, kademeli ve taşkanlı durulama banyosundan geçirilir. Burada kullanılan suyun sert su olmaması gerekir, sanayide genellikle şebeke suyu kullanılmaktadır. Ancak akımsız nikel banyosu saf su ile kurulmalıdır.

4.10.6 Kaplama prosesi

Kaplama yapılacak parçalar hazırlanan kaplama banyosunda istenilen kalınlığa kadar kaplanır. Parçaların yanına numune test parçaları konularak her saat bu test parçaları çıkartılarak kalınlık ölçülür. Kaplama banyosunun sıcaklığı 85–95 ^{o}C ve pH ise 4,6–5,0 arasında olmalıdır. Kaplama işlemi devam ederken sıcaklık ve pH ölçümü belirli aralıklar ile periyodik olarak ölçülüp proses formuna kaydedilir. Sirkülasyon ile banyo çözeltisi karıştırılmalı ve filtreden geçirilerek banyodaki tortular (fiziki kirlilikler) temizlenmelidir. Kaplama çözeltisinin analizi belirli aralıklar ile yapılarak eksilen çözelti ilave edilir. Bu analiz yöntemi kullanılan kimyasal türüne göre değişmektedir. Tedarikçi firmadan kimyasal temin edilirken analiz ve ilave yöntemi hakkında detaylı bilgiler alınarak o bilgiler doğrultusunda analizler yapılır (Gökkurt, 2007).

5. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMALARIN ENDÜSTRİDE KULLANIM ALANLARI

Akımsız nikel kaplamalar başlıca beş farklı kazanım elde etmek amacı ile kullanılır:

- Korozyona karşı direnç kazandırmak,
- Aşınmaya karşı direnç kazandırmak,
- Kaydırıcılığının yüksek olması,
- Lehimlenebilir olması,
- Aşınmış parçanın ölçü toleranslarını değiştirmeden ve sonrasında taşlama gibi mekanik işlemlere gerek kalmadan kurtarılması.

Ayrıca iletkenlik sağlama, homojen ve aynı kalınlıkta kaplamaların gerektiği durumlarda da akımsız nikel kaplama uygulanmaktadır [9]. Çizelge 5.1'de akımsız nikel kaplamaların değişik sektörlerde kullanım oranları, Çizelge 5.2'de ise çeşitli sektörlerde uygulamaları görülmektedir.

Çizelge 5.1 Akımsız nikel kaplamaların değişik sektörlerde kullanım oranları [6]

Sektör	**Kullanım Oranı**
Uzay	%9
Otomotiv	%5
Bilgisayar-Elekronik	%28
Gıda	%3
Hidrolik	%3
Makina	%8
Nükleer	%2
Petrol	%3
Plastik	%5
Enerji	%3
Matbaa	%3
Pompa	%4
Tekstil	%5
Vanalar	%12
Petrokimya	%2
Diğerleri	%5

5.1 Petrol, Gaz ve Kimya Endüstrisi

Korozyona karşı korumak amacı ile en yaygın kullanım alanına sahiptir. Agresif asit ve gazların meydana getirdiği korozyon ve erozyona karşı direnç kazandırmak için yüksek fosforlu nikel kaplama seçilir. Kullanıldığı ekipmanlar; vanalar, şoklar, bloverler, çamur pompaları, dalgıç pompaları, çeker rodlar, seperatörler, toplayıcılar, ısı eşanjörleri, boru ve fittingler, üretim tüpleridir.

5.2 Tıp, Diş ve İlaç

Korozyona ve aşınmaya karşı süper direnci nedeni ile tıp, diş ve ilaç sektörüne ait cihazlarda kullanılır. Dezenfektan ortamlarda hizmet verebildiği ve sağlık açısından bünyesinde mikrop barındırmadığı için (amorf yapısı nedeni ile) oldukça pahalı olan paslanmaz çelik yerine çelik ya da alüminyum kullanılmasına imkân vermektedir.

Kullanıldığı yerler makaslar, enjeksiyon iğneleri, klipsler, ilaçta yolluklar, ölçülendirme elekleri, hap taşıma hatları, doldurma ekipmanlarıdır.

5.3 Matbaa ve Tekstil Endüstrisi

Baskı merdane ve rulolarında çok eskiden beri kullanılmakta olup tekstilde ise son yıllarda kullanım alanları artmaya başlamıştır. Eşit ve homojen kaplanabilmesinden dolayı ölçü ve balans hassasiyetini korur. Kaplamadan sonra ilave bir mekanik işleme gerek kalmaz. (Honlama, taşlama, ya da polisaj gibi) Kaydırıcılığının ve aşınma direncinin olması nedeni ile ekipmanların kullanım ömürlerini artırır. Tekstilde kullanıldığı yerler ise; iplik besleyicileri, kumaş makasları, iğneler, bobinler, mekikler, tığlar (rapier), koparma iğneleridir.

5.4 Uzay Sanayi

Uzay sanayinde ise hafif metalleri korozyon ve aşınmaya karşı koruduğu için tercih edilir. Kaplama öncesi parlatma yapıldığı zaman kaplama sonrası görünüm paslanmaz çelik görünümündedir. Uçak ya da hava araçlarının birçok parçalarında kullanılır. Motor aksamları, yapısal hava çerçevelerinde, birçok dişli parçalarında, yakıt sistemlerinde kompresör kanatlarında ve servo vanalarında. düzenli ve homojen kaplanabildiği için, tüm resesif iç bölgelerde her tarafında aynı kalınlıkta kaplama yapılabildiği için kaynaklı tanklarda ve kompleks hidrolik vanalarda ve manifold sistemlerinde, ABS sistemlerinde, yakıt enjeksiyon pompalarında, buzlanma kesici vanalarda, uçak motorunda, yağ pompalarında, şaselerde, kemerlerde ve karbüratörlerde kullanılmaktadır.

5.5 Paketleme, Taşıma ve Gıda

Paketleme makinelerinde taşıma ekipman ve araçlarında korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olan akımsız nikel kaplama kullanılır. Kimyasallardan etkilenmeyen yapısı ve temizlenmesinin kolay olması nedeni ile tercih edilir. Örneğin sodyum hidroksit, gıdaya uygun asitler balık yağının taşındığı taşıma araçları gibi. Hidrolik silindirlerde, besleme ve çıkış yataklarında, şaftlarda, yürüyen zincir ve bantlarda, bağlantı elemanlarında yine homojen kaplandığı için tercih edilir. Gıdada spesifik aplikasyonları ise pnömatik şekerleme makinelerinde, hamburger kalıp ve grilerinde, ısıtma tablalarında pişirme kaplarında, tavalarda ve çikolata kalıplarındadır.

5.6 Maden

Madende kullanılan ekipmanlar asitli maden sularının yeraltında bulunması nedeni ile ayrıca çevre şartları bakımından da oldukça korozif ve aşındırmaya müsait ortamlardır. Çeliğin bu ortamlarda da çok çabuk korozyona uğrayıp malzemenin karıncalanması nedeni ile tercih edilir. Yer altı madenlerin tozlu ortamlar olması sebebi ile de malzeme üzerinde meydana gelen erozyonu da engeller. Ağır maden şartlarında malzemelerin karıncalanmasını engeller. Bilinen uygulamaları; hidrolik parçalara, çerçeve, jet pompalarının silindir başları, boru bağlantıları, tüpler, maden makine parçalara uygulanmaktadır.

5.7 Ağaç ve Kâğıt

Ağaç işleme el aletleri, yoğun korozif ve aşındırıcı ortamlarda çalışan kâğıt ekipmanları, ham ağaç içersinde bulunan tuz ve organik asitler birçok malzemenin süratle zarar görmesine sebep olur. Akımsız nikel kaplama bu şartlara karşı koruma sağlar. Ayrıca bıçak görevi gören plakaların tutucularına zımpara plakalarına kesme ve ufalama makinelerinde, en fazla diferansiyel pinlerine uygulanmaktadır.

5.8 Otomotiv

İlk zamanlarda plastiklerin kaplanması dışında kullanımı çok azdı. Şimdilerde uzun ömürlü olması ve güvenlik nedeniyle otomotivde birçok parçalarda kullanılmaktadır. Fren disklerindeki yastık tutucuları, fren silindirleri, şanzıman dişlileri, piston rodları, egzoz, debriyaj kutusu, susturucu, egzoz borusu ve manifoldu, kilit sistemleri, diferansiyel pinleri spesifik uygulamalardır.

5.9 Kalıp

Akımsız nikel ve akımsız nikel/PTFE kaplamanın bütün yüzeylerde homojen kaplanabilmesi ve en çekinik resesif bölgelerde bile kaplama oluşması nedeni ile kalıp yüzeylerinde de ikinci bir kalıp yüzeyi meydana getirir. Doğal kaydırıcılığı nedeniyle enjeksiyon sırasında hem malzemenin kalıp üzerinden rahatlıkla akmasını hem de hızlı ve kolaylıkla sıyrılmasını sağlar. Artan sıcaklıkla oluşan yüksek sertliği ile kalıpların erozyon ve abrazyona uğramasını engelleyerek kalıp kullanım ömrünü artırır. ABS, PVC, polikarbonatlar, akrilikler ve bunların termoplastik haline dönüşmesini sağlayan katkıları enjeksiyon sırasında korozif duman üretirler. Akımsız nikel kaplama kalıpları bu dumana karşı da tam korur. Benzer şekilde sadece plastik enjeksiyon kalıplarında değil ayrıca zamak döküm kalıplarında ve cam kalıplarında da başarıyla uygulanmaktadır.

5.10 Elektronik

Ko-aksiyal konnektörleri, başlıklar, yerleştiriciler, şaselerde, kaynak makinelerinde, diot kutularında, şalterlerde, iç kesicilerde ve hafıza disklerinde ve durumlarda ve daha birçok uygulamaları mevcuttur. Süper korozyon direnci ve lehimlenebilme özelliği, homojen kaplanabilirliği ve elektrik, termal ve fiziksel özellikleri nedeni ile tercih edilmektedir. Mikro çatlak içermediği için mikro dalga iletme özelliğine sahiptir. Bu nedenle radar “awe guide” ve anten sistemlerinde de kullanılmaktadır [9]. Şekil 5.1’de akımsız nikel kaplamaların bazı uygulamalarına ait örnekler gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Akımsız nikel kaplamaların değişik sektörlerdeki bazı uygulama alanlarına ait örnekler [10]

6. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA BANYOLARINDA OLUŞAN PROBLEMLER ve ÖNERİLER

Diğer kaplama proseslerinde olduğu gibi, akımsız nikel kaplama prosesinde de; kaplama anında veya kaplama sonrası kaplama tabakasında bazı sorunlarla karşılaşılabilir. Bu problemleri önceden fark edip çözüm yolları bulunmalıdır. Çizelge 6.1'de yüksek oranda kaplama, Çizelge 6.2'de ise düşük oranda kaplama probleminin muhtemel sebepleri ve bu öneriler verilmektedir.

Çizelge 6.1 Yüksek oranda kaplama

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Banyonun yüksek ısıda olması	Isı ölçme aletleri kontrol edilmelidir.
Çok Yüksek pH değeri	Sülfürik asit ile pH düşürülmelidir.
Çok yüksek nikel derişimi	Nikel derişimi kontrol edilmeli, Nikel derişimi%120'den fazla ise damıtılmış su ile banyo %95'e seyreltilmelidir.

Çizelge 6.2 Düşük oranda kaplama

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Düşük nikel derişimi	Nikel derişimi kontrol edilmeli, düşükse gerekli ilaveler yapılmalıdır.
Düşük pH değeri	pH kontrol edilir ve düşükse amonyak ilavesi yapılarak ayarlanmalıdır.
Kirlenmiş çözelti	Su ve hava girdilerinin saf olduğundan emin olunmalı, kalay içeren yapı malzemeleri kullanılmamalı, kirlilik yıkanmalı ya da başka bir ön işlem uygulanmalıdır.

Çizelge 6.3'de yetersiz korozyon direnci, Çizelge 6.4'de ise eksik kaplama, düşük örtücülük, kenarlarda soyulma ve beyazlık problemlerinin muhtemel sebepleri ve öneriler verilmektedir.

Çizelge 6.3 Yetersiz korozyon direnci

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Düşük fosfor içeriği	pH'ı ve indirgeme yoğunlaşması azaltılarak fosfor içeriğini arttırılmalıdır.
Metalik kirlilik	Banyoyu yıkanmalı ya da değiştirilmelidir.
Yetersiz banyo kontrolü	Tekdüze ısı sağlanmalı, pH'ı ve ikmali kontrol edilmelidir.

Çizelge 6.4 Eksik kaplama, düşük örtücülük, kenarlarda soyulma ve beyazlık

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Yetersiz temizleme	Sıcaklığı kontrol edilmelidir. Temizliği, temizleyici konsantrasyonu ve diğer ön temizleme çözeltileri kontrol edilmelidir.
Yetersiz aktifleştirme	Aktifleştiricileri kontrol edilmelidir. Bazı metaller ve alaşımlar özel hazırlıklar gerektirir (pirinç, bakır, alüminyum ve magnezyum).
Yetersiz durulama	Durulama sıcaklığı ve süresi kontrol edilmelidir. Durulamalar temiz olmalıdır.
Metalik kirlilik	Banyo boşta çalıştırılıp temizlenmeli ya da banyo atılıp yenisi kullanılmalıdır.
Organik kirlilik	Banyo soğutulmalı, karbon muamelesi yapılmalı ve filtre edilmelidir. Durulayıcılarda banyoya karışan artık madde olup olmadığını kontrol edilmelidir.
Çok fazla hava karıştırması	Hava karıştırması azaltılmalıdır.

Çizelge 6.5'de gözenekli kaplama, Çizelge 6.6'da ise kaplamada pürüzlülük probleminin muhtemel sebepleri ve öneriler verilmektedir.

Çizelge 6.5 Gözenekli kaplama

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Organik kirlenme	Banyo soğutulmalı, karbon muamelesi yapılmalı ve filtrelenmelidir.
Yeterli olmayan ya da zayıf dağıtılmış hava karıştırması	Hava karıştırılması geliştirilmelidir.
Banyoda yüzen parçalar	Filtre kontrol edilmeli ve parça girmesi engellenmelidir.

Çizelge 6.6 Kaplamada pürüzlülük

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Yeterli olmayan filtreleme işlemi	Çözelti yüksek akış hızlarında 5 mikrondan filtrelenmelidir.
Çözeltinin bulanıklığı	pH'ı kontrol edilmelidir. Yüksek pH buna sebep olabilir. pH'ı ayarlanmalıdır
Kirlenmiş hazırlama suyu	Suyun kalitesi kontrol edilmelidir. Gerektiği gibi kalitesi yükseltilmeldir.
Belli bölgede yoğunlaşan aşırı ısınma	Hava karıştırması kontrol edilmelidir.
Kaplanan madde üzerinde metal ya da toprak parçaları	Hava karıştırması azaltılmalıdır.
Kirlenmiş filtre kartuşları, astarları ya da torbaları	Hazırlamadan önce olan astarlar yıkanmalı, filtreler değiştirilmelidir.
Kaplanan maddenin tek tarafının etkilenmesi	Karıştırma arttırılmalıdır.

Çizelge 6.7'de bulanık banyo, Çizelge 6.8'de ise tank duvarlarında metal tortulanması probleminin muhtemel sebepleri verilmektedir.

Çizelge 6.7 Bulanık banyo

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
pH değeri çok yüksek	Seyreltik sülfürik asit kullanılarak pH değeri düşürülmelidir.
Yüksek oranda hipofosfat	Banyonun daha önceki işlemleri uygulanarak bileşim kontrol edilmelidir.
Banyonun eski olması nedeniyle yüksek orto hipofosfit derişimi	Yeni banyo hazırlanmalıdır.
Karıştırma için kullanılan havanın kirliliği	Hava filtresi temizlenmeli ve temiz hava sağlanmalıdır.
Uygun olmayan su kullanımından dolayı kirlilik	Tümüyle deiyonize su kullanılmalıdır.
Çinko, demir veya alüminyumdan dolayı kirlenme	Kaplama banyosu yeniden hazırlanmalıdır.

Çizelge 6.8 Tank duvarlarında metal tortulanması

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Banyo yeterince sık ikinci tanka pompalanmamışsa	Yaklaşık 8-10 saat sonra banyo ikinci tanka boşaltılıp temizlenmelidir.
Çok kısa etkisizleştirme zamanı	Nitrik asit en az 6 saat tankta bekletilmelidir.
Nitrik asit aşırı derece seyreltik	Nitrik asitin konsantrasyonu %30 arttırılmalıdır.
Tank malzemesi hasarlı ya da zarar görmüş	Tank astarı değiştirilmelidir.

Çizelge 6.9'da donuk veya mat kaplama probleminin muhtemel sebepleri ve öneriler verilmektedir.

Çizelge 6.9 Donuk veya mat kaplama

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Organik kirlilik.	Banyoyu soğutulmalı, karbon muamelesi yapılmalı ve filtre edilmelidir.
Yetersiz temizleme	Temizlemeyi iyileştirilmelidir.
Banyo çok eski (15 kez ya da daha fazla yenilenmiş)	Yeni banyo hazırlanmalıdır.
Yüksek ya da düşük pH	Asit veya alkali ile banyo pH'ı ayarlanmalıdır.
Banyoda dengesizlik.	Nikel ve indirgeyici kontrol edilmeli gerekirse ayarlanmalıdır.
Düşük kalite substrat	Substrat iyileştirilmelidir.
Düşük sıcaklık	Sıcaklığı ayarlanmalıdır.
Metalik kirlenme	Geniş bir yüzey kullanarak banyo boşta çalıştırıp temizlenmelidir.
Düşük indirgeyici içeriği	İndirgeyici yoğunluğu kontrol edilmeli ve ayarlanmalıdır.
Düşük metal içeriği	Metal ilavesi yapılmalıdır.

Çizelge 6.10'da ise yetersiz yapışma probleminin muhtemel sebepleri ve öneriler verilmektedir.

Çizelge 6.10 Yetersiz yapışma [3]

Muhtemel Sebepler	**Öneriler**
Yetersiz yüzey hazırlaması	Temizleme ve durulama iyileştirilmelidir.
Metal kirliliği	Banyo temizlenmeli ya da yeniden hazırlanmalıdır.
Asit inhibütörlerinin girmesi	İnhibitör olmayan asit kullanılmalı. Durulama koşulları iyileştirilmelidir.
Organik kirlilik	Banyo soğutulmalı, karbon muamelesi yapılmalı ve filtrelenmelidir.
Uygunsuz sıcaklık muamelesi	Isıtma zamanı ve sıcaklık düzeltilmelidir.
Alaşımın kalitesi	Alaşım kalitesi kontrol edilmelidir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Akımsız nikel kaplamada üç farklı yabancı bileşen ilaveleriyle iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Kaplanan parçaların kristal yapısı ve dış görünümü göz önüne alınarak sonuçlar yorumlanmış ve en uygun kompozisyon seçilmiştir.

7.1 Deney Koşulların Seçimi

Akımsız nikel kaplama konusunda uygulama yapabilmek için Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuarı seçilmiş ve gerekli ekipmanlar sağlanarak uygun çalışma ortamı oluşturulmuştur.

7.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar

Deneysel çalışmada kullanılan ekipmanların hepsi ve mevcut olan malzemeler Yıldız Teknik üniversitesinden, diğer malzemeler Irmak Dış Tic. San. ve Ltd. Şti'den temin edilmiştir. Akımsız nikel kaplamada iyileştirme çalışmaları için Merck firması tarafından üretilen 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzu ve tioglikolik asit kullanılmıştır. Kaplanan plakaların optik mikroskop görüntüleri için Leica DMLM Microscope+QWIN Programme Image Analyzer optik mikroskop kullanılmıştır.

7.3 Kimyasalların Seçimi

Akımsız nikel kaplamada asidik banyo kullanılmış ve banyo kompozisyonun içeriği iki ana çözeltiden oluşmaktadır. Bunlar;

- **1. Ana çözelti**

Saf su = 828,7g/L

Nikel Sülfat = 360 g/L

H_2SO_4 = 32,7 g/L

- **2. Ana çözelti**

Saf su = 309 g/L

Sıvı Kostik = 220 g/L

Maleik Anhidrit = 10 g/L

Laktik Asit = 133 g/L

Glykolik Asit = 133 g/L

Sodyum Asetat = 200 g/L

Sodyum Hipofosfit = 320 g/L

İlk hazırlanan bu ana çözeltilerden (2 adet) 75'er ml ile bir litre banyo kurulur. pH kontrolü yapılır ve ısıtılır. Yeteri sıcaklığa geldikten sonra çalışmaya başlanır. Banyo çalışma sıcaklığı 90°C ve pH=4,8'dir.

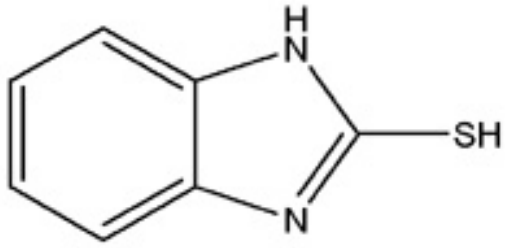
Deneysel çalışmada iyileştirme için kullanılan yabancı bileşenlerin seçimi literatür araştırması ve Merck firmasından tavsiye sonucunda olmuştur. Bu kimyasalların özellikleri ve kullanım alanları aşağıda açıklanmıştır;

- **2-merkaptobenzimidazol**

2-merkaptobenzimidazol tat olarak biraz acı ve beyaz amorf tozdur. Çizelge 7.1'de 2-merkaptobenzimidazolün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir ve Şekil 7.1'de 2-merkaptobenzimidazolün moleküler yapısı görülmektedir.

Çizelge 7.1 2-merkaptobenzimidazolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Moleküler Formülü	$C_7H_6N_2S$
Molekül Ağırlığı	150,22 g/mol
Erime Noktası	295-302 ºC
Kaynama noktası	Mevcut değil
Çözünürlük	Su (350 mg/L, 25 ºC),etanol(çözünür,20°C), aseton(çözünür,20 °C)



Şekil 7.1 2-merkaptobenzimidazolün moleküler yapısı

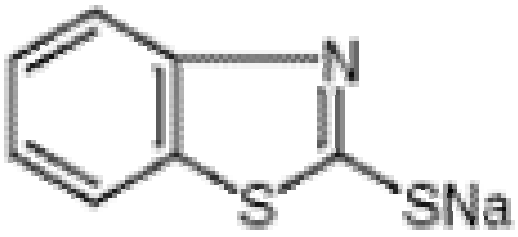
2-merkaptobenzimidazol, elektrolitik kaplama kimyasalları olarak, kauçuk kimyasında ısıya, oksijen ve buhara dayanmak zorunda olan ısı dayanıklı kauçuk parçalar için antioksidan olarak, anti ülser ilaç üretiminde ayrıca dayanıklı-geçirmez kumaş üretiminde leke tutmazlık kazandırmak amacıyla kullanılır. Sentetik kauçuklara ek olarak doğal kauçuklarda da kullanılır.

- **2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzu**

2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzu görünüş olarak sarı-kahve sıvıdır. Çizelge 7.2'de 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri ve Şekil 7.2'de ise 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun moleküler yapısı görülmektedir.

Çizelge 7.2 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Moleküler Formülü	$C_7H_4NNaS_2$
Molekül Ağırlığı	189,23g/mol
Erime Noktası	-14 °C
Kaynama noktası	108 °C
Çözünürlük	Suda çözünebilir



Şekil 7.2 2-merkaptobenzotiazol sodyum tuzunun moleküler yapısı

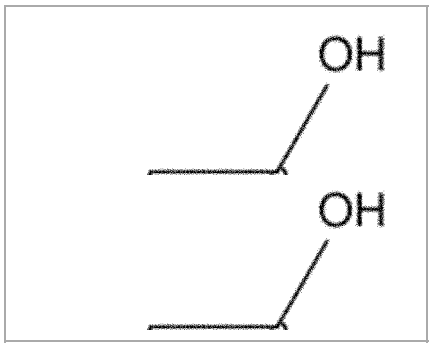
2-merkaptobenzotiazol veya onun sodyum tuzu tekstilde, kâğıt boyutlandırmalar ve su bazlı yapıştırıcılarda ayrıca petrol ürünleri ve yağları kesmede korozyon inhibitörü olarak ve lastik ve diğer kauçuk parçaların üretiminde sertleştirme hızlandırıcısı olarak kullanılmaktadır. Metil metakrilat kopolimerleri, akrinonitril polimer, poliester elyaf vs. için termal stabilizatör, doğal ve sentetik kauçuk sertleştirmede hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır.

- **Tioglikolik asit**

Tioglikolik asit $HSCH_2CO_2H$ formülünde organik bileşiktir. Yapısında hem karboksilik asit hem de tyol(merkaptan) içerir. Kuvvetli hoş olmayan kokusuyla berrak bir sıvıdır. Hava ile kolayca oksitlenerek disülfüre dönüşür. Çizelge 7.3'de tioglikolik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir. Şekil 7.3'de tioglikolik asitin moleküler yapısı görülmektedir.

Çizelge 7.3 Tioglikolik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Moleküler Formülü	$C_2H_4O_2S$
Molekül Ağırlığı	92,11 g/mol
Erime Noktası	-16 °C
Kaynama noktası	96 °C
Çözünürlük	Suda çözünebilir.



Şekil 7.3 Tioglikolik asitin moleküler yapısı

Tioglikolik asit, kimyasal bir tüy dökücü olarak kullanmak için 1940'larda geliştirildi ve hala özellikle kalsiyum tioglikolat tuz formunda kullanılır. PVC stabilizatörlerin sentezinde, petrol endüstrisinde korozyon inhibisyonunda, ilaç, tarımsal kimyasalları ve boyaların üretiminde, saç bakım ürünleri (dalgalandırma, saç düzleştirmede), kumaş boyama ve deri işlemede kullanılmaktadır.

7.4 Deneysel Çalışmada İzlenen Aşamalar

İlk hazırlanan bu ana çözeltilerden 75'er ml ile 1 litre banyo kurulur.

Kaplamada izlenen aşamalar şöyledir;

Tüm kaplamalar 90 °C sıcaklıkta ve pH=4,8 yapılmıştır.

1. Kaplanacak plaka önce yağ alma beherine alınır, durulamadan önce bir sünger ile ovalanır. Tekrar yağ alma beherine daldırılıp çıkarılır ve çeşme altında durulanır.
2. Durulanan plaka kurutulmadan önce yüzeyin ıslanıp ıslanmadığı kontrol edilir. Her taraf ıslanmadıysa tekrar yağ alma beherine atılır ve sonra sünger ile tekrar ovalanır ve durulanarak, ıslanıp ıslanmadığı kontrol edilir.
3. Tamamen ıslandığı anlaşılan plakalar tam olarak kurutulur, tartılır ve isimlendirilir.
4. Tartımdan sonra yaklaşık % 2'lik sülfürik asit çözeltisinde 5 -10 saniye bekletilir ve akar su altında iyice durulandıktan sonra akımsız nikel banyosuna asılır.

5. 90°C de 10 dk. süre ile kaplama gerçekleştirilir.

6. Her plaka kaplandıktan sonra akar suda durulanır, iyice kurulanır ve tartılır.

Her iki plaka kaplandıktan sonra pH kontrolü ve nikel analizi yapılmalıdır.

7.4.1 Nikel analizi

- 10 ml banyo çözeltisi bir erlene konur ve üzerine yaklaşık 100 ml saf su ilave edilir
- Üzerine 5 ml amonyak ve yaklaşık 0,5 g müreksit indikatörü ilave edilip iyice karıştırılır
- Hemen EDTA ile mor renge kadar titre edilir. EDTA sarfiyatı (S) olarak not edilir.

SONUÇ : (S) X 0,587 = g/L metalik nikel

Gerekli düzeltme ve ilave yapılır. pH değeri kaplama yaptıkça düşer bu nedenle sulandırılmış amonyak ile pH değeri düzeltilir. 1 g/L nikel eksiği için 10 ml nikel stok çözeltisi ilave edilmelidir. Nikel ilavesi yapıldıktan sonra her 10 ml nikel çözeltisi ile 8 ml indirgen çözeltisi ilave edilmelidir.

Banyoda çalıştıkça eksilen kimyasalların takviyesi ise stok çözeltiler ile yapılmıştır.

7.4.2 Stok çözeltilerin hazırlanışı

7.4.2.1 Nikel çözeltisi hazırlanması

45 gr nikel sülfat bir miktar sıcak saf suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır. Bu çözelti banyoda eksilen nikeli tamamlamak için kullanılacaktır. 1 g/L nikel için bu çözeltiden 10 ml gerekir.

7.4.2.2 İndirgen çözeltisi hazırlanması

10,0 g sıvı kostik
0,5 g maleik anhidrid
6,7 g laktik asit
6,7 g glykolik asit
6,7 g sodyum asetat
16,7 g sodyum hipofosfit

Bir miktar saf suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır. Bu çözelti banyoda eksilen hipofosfiti tamamlamak için kullanılacaktır. Nikel ilavesi yapıldıktan sonra her 10 ml nikel çözeltisi ile 8 ml bu çözeltiden ilave edilir.

7.5 Yapılan Deneyler

Toplam 112 adet demir sac plakaya yabancı bileşen miktarları sürekli değiştirilerek akımsız nikel kaplama uygulanmış ve her birinin kaplama hızı hesaplanmıştır. Kaplanan plakalardan yorumlayarak doğru sonuca ulaşmak için en uygun olanlar seçilmiş ve incelenmiştir. Toplam 9 adet banyo kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda, her kaplama süresince sıcaklık 90°C ve pH= 4,8 olarak ayarlanmıştır.

- **1 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L' ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.4'de 1 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.4 1 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
01	Yok	33,4517	33,8962	21,40
02	Yok	30,6226	30,9650	16,48
03	2 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,5632	33,5632	0
04	2 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,4147	33,4147	0
05	2 ml tioglikolik asit	33,7166	33,7166	0
06	Yok	33,3940	33,3940	0
07	Yok	33,6215	33,6215	0
08	Yok	33,6007	33,6007	0

- **2 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L' ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır ve kaplama süresince sıcaklık 90 °C ve pH=4,8 olarak ayarlanmıştır. Çizelge 7.5'de 2 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.5 2 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
09	Yok	34,0129	34,6319	19,87
10	2 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,3404	33,3944	1,73
11	2 ml tioglikolik asit	33,6848	33,7134	0,91
12	2 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,7501	33,7654	0,49

- **3 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L' ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Ancak 30 ml nikel stok ilavesi yapılmıştır, bu durumda banyoda 9 g/L nikel bulunmaktadır. Çizelge 7.6'de 3 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.6 3 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
13	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,9627	34,7547	25,42
14	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,4948	34,5026	32,35
15	0,5 ml tioglikolik asit	33,6508	34,4758	26,48
16	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,6598	34,3646	22,62
17	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,9007	34,2355	10,74
18	0,5 ml tioglikolik asit	33,7337	34,0224	9,26
19	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,5440	34,1827	20,50
20	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,9470	34,2248	8,91
21	Yok	32,8415	33,0476	6,61
22	0,3 ml tioglikolik asit	33,0306	33,0446	0,44
23	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,9714	32,5681	12,94
24	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,9390	32,9390	0

- **4 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L'ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.7'da 4 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.7 4 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
25	0,3 ml tioglikolik asit	33,0866	33,8744	25,29
26	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,8369	33,4808	20,67
27	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,2576	33,9064	20,82
28	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,1280	33,6139	15,59
29	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,9606	33,3358	12,04
30	0,3 ml tioglikolik asit	32,9306	33,1564	7,24
31	0,3 ml tioglikolik asit	32,7498	32,9230	5,56
32	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,8587	32,9514	2,97
33	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,0326	33,0340	0,044
34	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,0387	33,1519	5,45

- **5 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L' ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.8' de 5 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.8 5 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
35	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,1260	33,6702	26,20
36	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,2807	32,7549	22,83
37	0,3 ml tioglikolik asit	33,0152	33,4564	21,24
38	0,3 ml tioglikolik asit	33,9274	33,3874	26,00
39	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	33,0705	33,3374	12,85
40	0,3 ml 2-merkaptobenzomidazol	32,7325	33,0158	13,64
41	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,1591	33,5663	19,60
42	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	30,6998	30,9007	9,67
43	0,3 ml tioglikolik asit	30,8953	31,0688	8,35
44	0,3 ml tioglikolik asit	33,5053	33,5624	2,74
45	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,9868	33,0274	1,95
46	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,0223	33,1498	6,13
47	0,3 ml tioglikolik asit	32,7590	32,8250	3,17
48	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,7977	32,8477	2,40
49	0,3 ml 2-merkaptobenzomidazol	32,4069	32,4280	1,01
50	0,3 ml 2-merkaptobenzomidazol	33,2596	33,2875	1,34
51	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,5589	32,5607	0,086
52	0,3 ml tioglikolik asit	32,3078	32,3091	0,062
53	Yok(Her bir bileşen 1,8 ml mevcut)	33,2234	33,3875	7,90

- **6 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L'ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.9'de 6 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.9 6 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
54	0,1 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,3556	32,9892	30,51
55	0,1 ml tioglikolik asit	32,9075	33,4205	24,70
56	0,1 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,4801	34,1096	30,31
57	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,8093	33,2859	22,95
58	0,5 ml tioglikolik asit	32,5468	32,7899	11,70
59	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,5182	33,7779	12,50
60	0,2 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,5653	32,7615	9,44
61	0,2 ml tioglikolik asit	33,0191	33,3443	15,65
62	0,2 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,1595	32,4671	14,81

- **7 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L'ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.10'da 7 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.10 7 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
63	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	33,1424	33,7570	29,59
64	0,5 ml tioglikolik asit	32,4449	33,0126	27,33
65	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,4738	32,9398	22,43
66	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,3406	32,5704	11,06
67	0,5 ml tioglikolik asit	32,9207	33,2694	16,79
68	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,5125	32,5132	0,033
69	Yok(Her bir bileşen 1 ml mevcut)	32,2120	32,2121	0,0048
70	Yok(Her bir bileşen 1 ml mevcut)	32,4074	32,4127	0,255
71	0,5 ml tioglikolik asit	32,9750	32,9811	0,293
72	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,2617	32,2641	0,115
73	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,5096	32,5096	0
74	Yok(Her bir bileşen 1,5 ml mevcut)	32,4897	32,4897	0

- **8 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L'ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.11'da 8 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.11 8 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
75	0,5 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,9103	33,4251	24,78
76	0,5 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,9683	33,4233	21,91
77	0,5 ml tioglikolik asit	32,7348	33,3865	31,38
78	Yok	32,9911	33,5404	26,45
79	Yok	32,9075	33,4867	27,89
80	Yok	32,4509	32,9370	23,40
81	Yok	32,5529	33,1351	28,03
82	Yok	32,4214	32,7808	17,30
83	Yok	32,5836	32,9339	16,86

- **9 no'lu banyo**

75 ml banyo bileşenlerinden alınıp su ile 1 L' ye tamamlanarak banyo oluşturulmuştur. Hiçbir yabancı bileşen ilavesi yapılmamıştır. Çizelge 7.11'de 9 no'lu banyoya ait kaplamalar ve sonuçları verilmektedir.

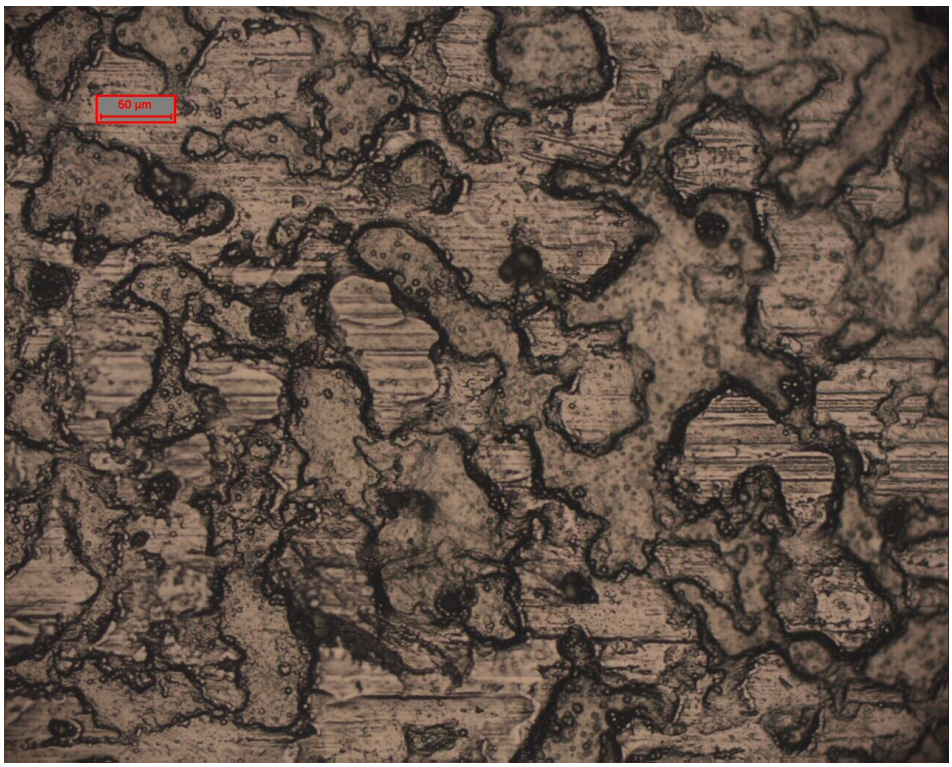
Çizelge 7.12 9 no'lu banyoda gerçekleştirilen kaplamalar ve sonuçları

Plaka no	**Yabancı bileşen ilavesi**	**Kaplama öncesi tartım(g)**	**Kaplama sonrası tartım(g)**	**Kaplama hızı (µ/h)**
84	0,2 ml tioglikolik asit	32,6090	33,3158	34,03
85	0,2 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,6960	33,3498	31,48
86	0,2 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,5083	33,0693	27,01
87	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,6420	33,2863	31,02
88	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,7566	33,2500	23,75
89	0,3 ml tioglikolik asit	32,3149	32,7910	22,92
90	Yok(Her bir bileşen 0,5 ml mevcut)	32,6318	32,9500	15,32
91	"	32,5206	32,9631	21,30
92	"	32,5328	32,8758	16,51
93	"	32,7452	33,0609	15,20
94	"	32,4518	32,7483	14,27
95	"	32,4265	32,6773	12,07
96	"	32,6291	32,9066	13,36
97	"	32,6986	32,9560	12,39
98	"	32,6761	32,8537	8,55
99	"	32,5048	32,6394	6,48
100	0,2 ml tioglikolik asit	32,6021	32,7501	7,12
101	0,2 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,5907	32,6025	0,568
102	0,2 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,7358	32,7404	0,221
103	Yok(Her bir bileşen 0,7 ml mevcut)	32,6177	32,6187	0,048
104	"	32,5474	32,5511	0,1781
105	"	32,6516	32,6516	0
106	"	32,5688	32,5882	0,934
107	"	32,5574	32,5981	1,95
108	0,3 ml 2-merkaptobenzimidazol	32,6183	32,7547	6,56
109	0,3 ml 2-merkaptobenzotiazol	32,6235	32,6277	0,20
110	0,3 ml tioglikolik asit	32,6048	32,6105	0,2744
111	Yok(Her bir bileşen 1 ml mevcut)	32,6705	32,6874	0,8138
112	"	32,6088	32,6254	0,7993

7.6 Deney Sonuçları

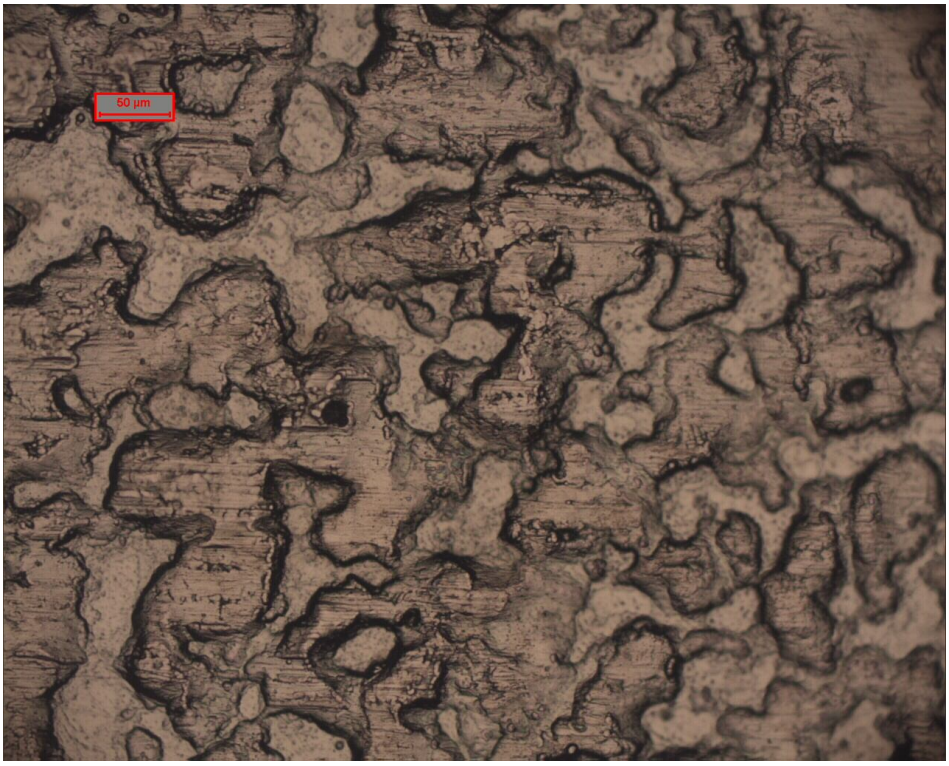
Yapılan deneylerde elde edilen plakalardan uygun olanları seçilmiş ve optik mikroskop görüntüleri alınmıştır.

2 no'lu banyoda kaplanan 9 no'lu plakaya ait optik mikroskop görüntü Şekil 7.4'de verilmektedir.

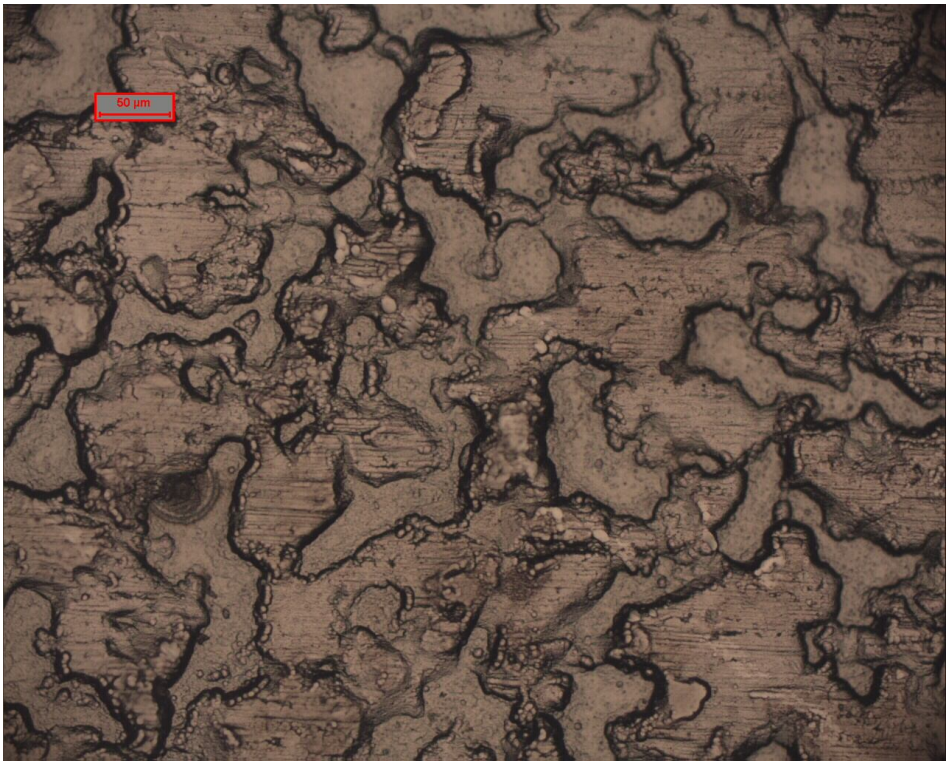


Şekil 7.4 9 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

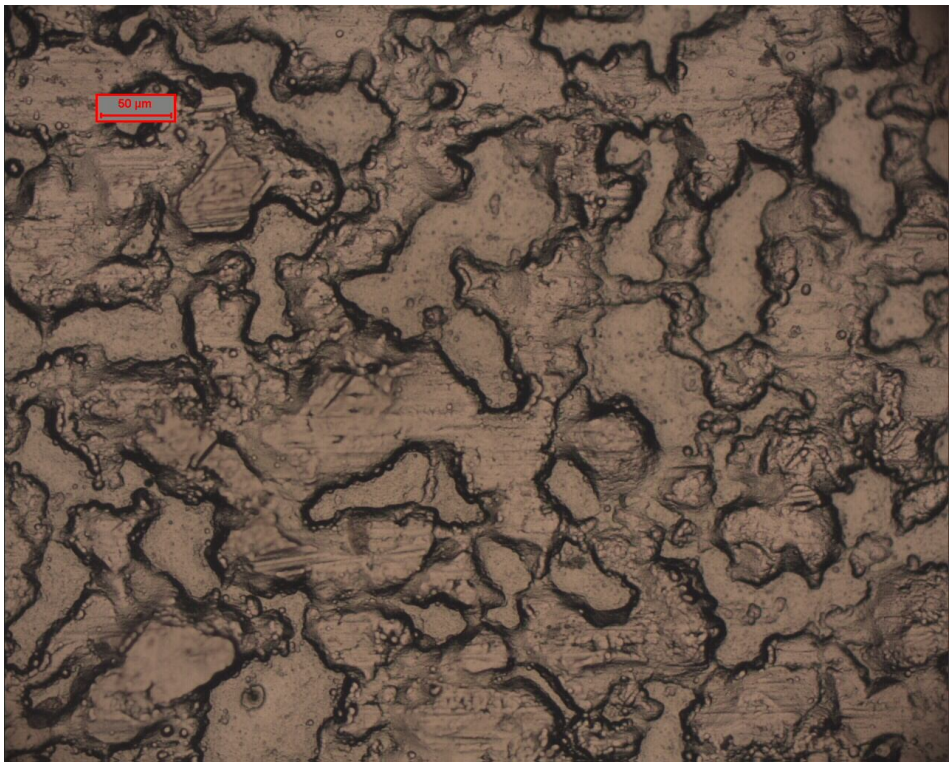
Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de, 3 no'lu banyoda kaplanan 13, 14, 15 no'lu plakaların optik mikroskop görüntüleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.5 13 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

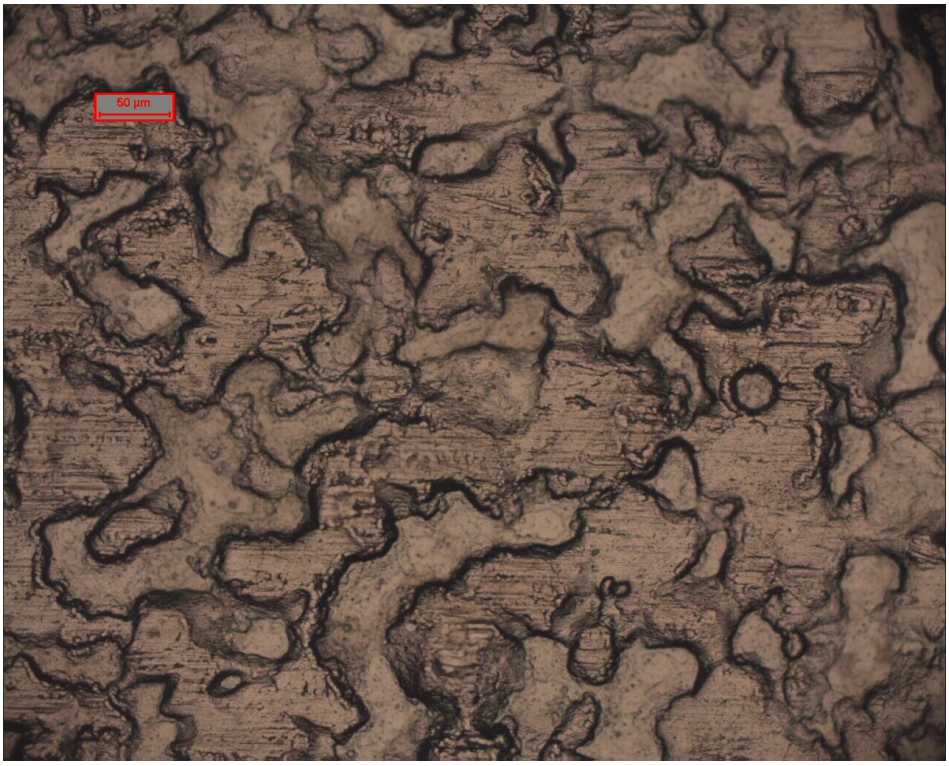


Şekil 7.6 14 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

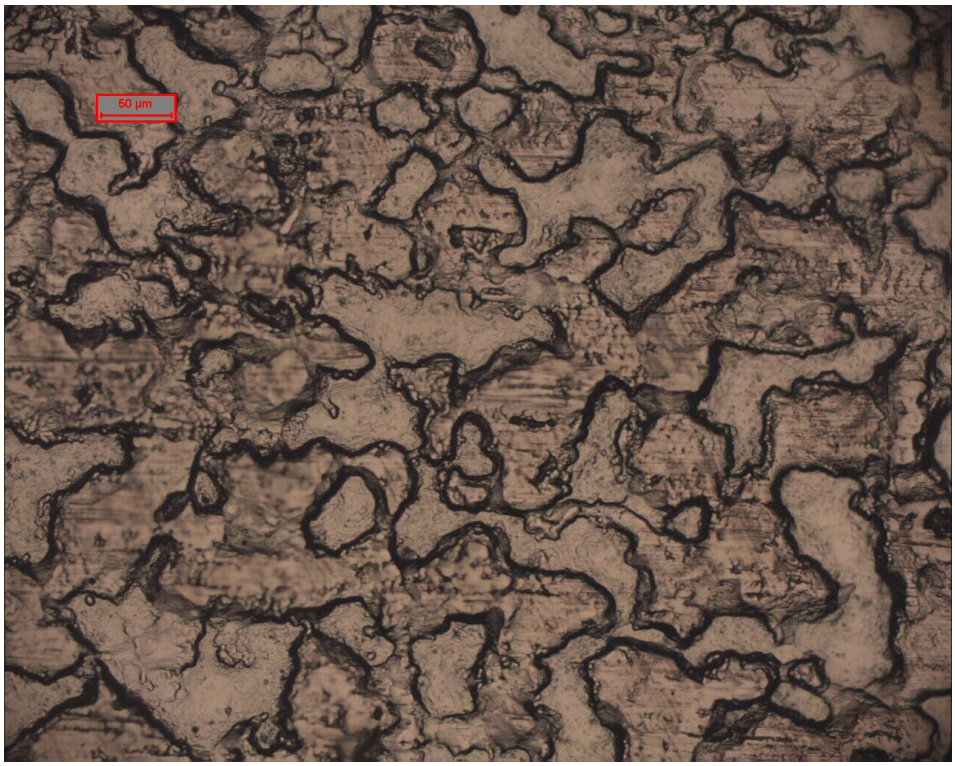


Şekil 7.7 15 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

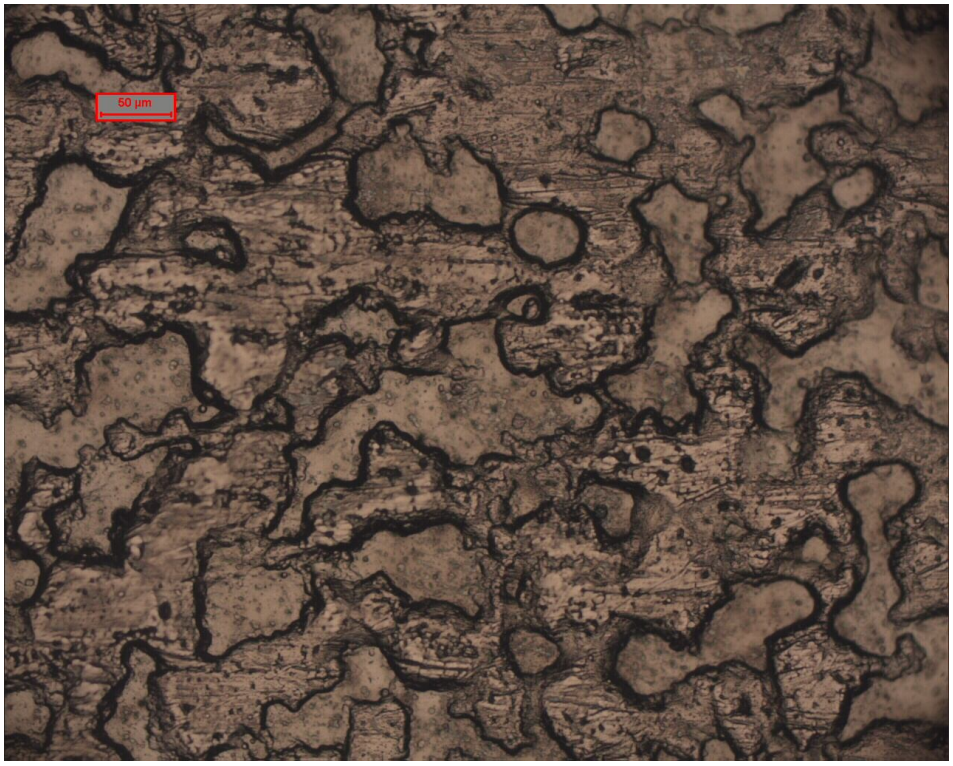
Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'de, 4 no'lu banyoda kaplanan 25, 26, 27 no'lu plakalara ait optik mikroskop görüntüleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.8 25 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

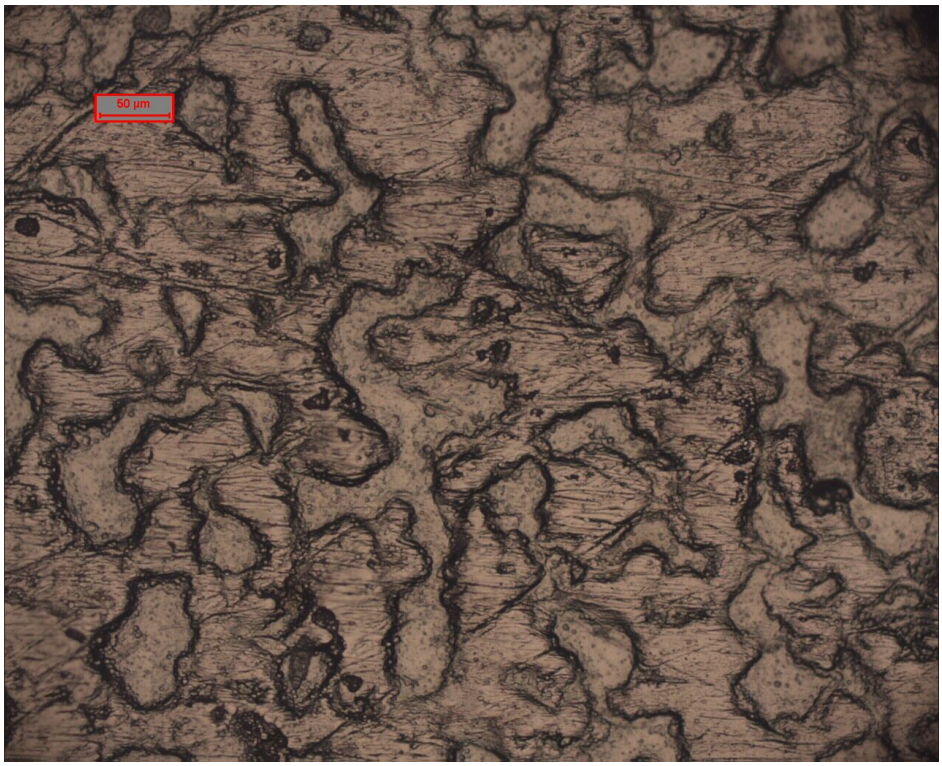


Şekil 7.9 26 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

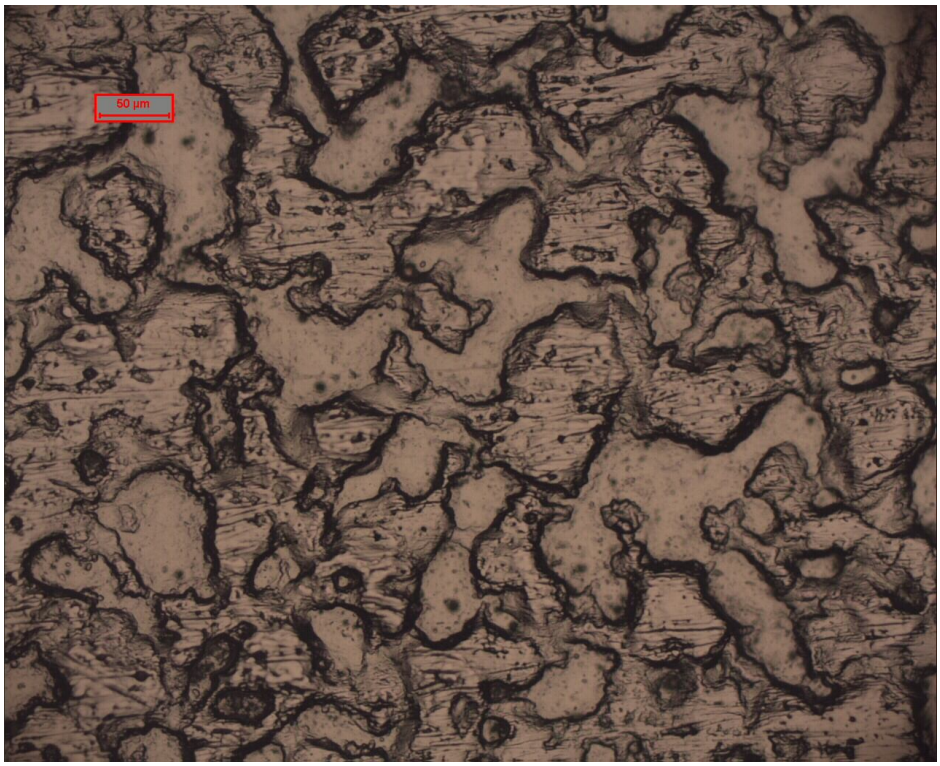


Şekil 7.10 27 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

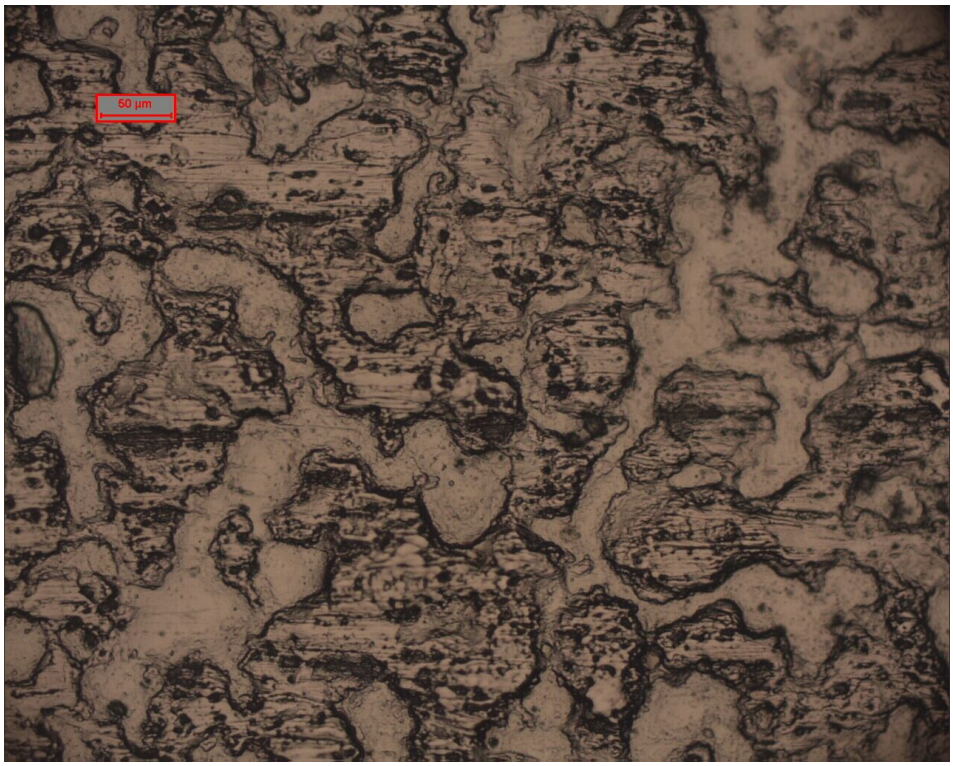
Şekil 7.11, Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'da, 5 no'lu banyoda kaplanan 35, 36, 37 no'lu plakalara ait optik mikroskop görüntüleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.11 35 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

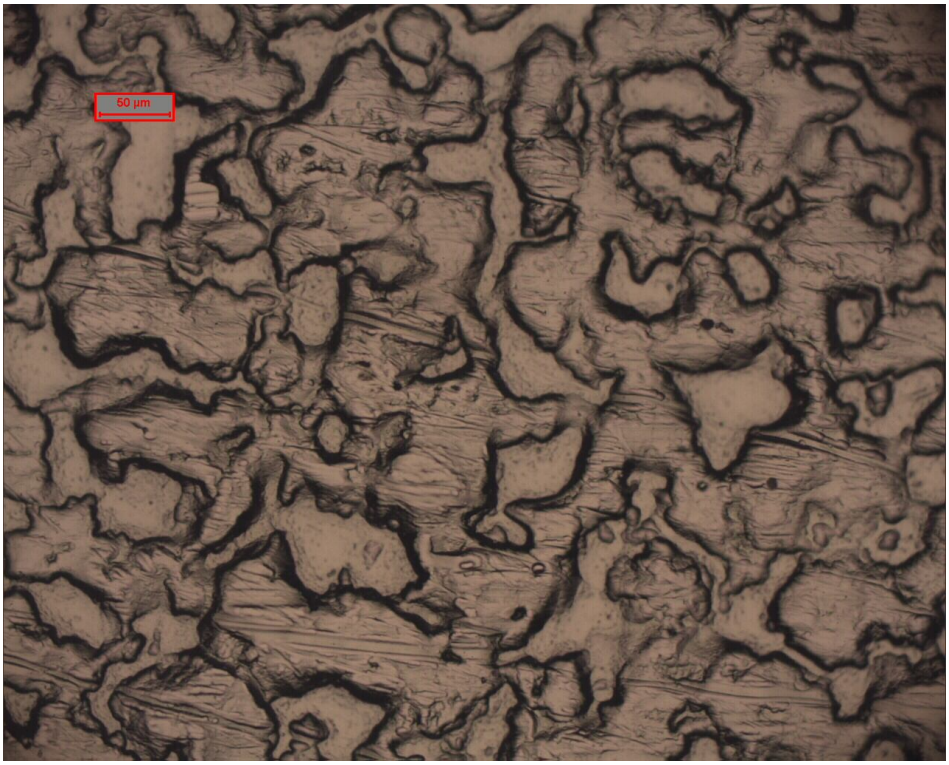


Şekil 7.12 36 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

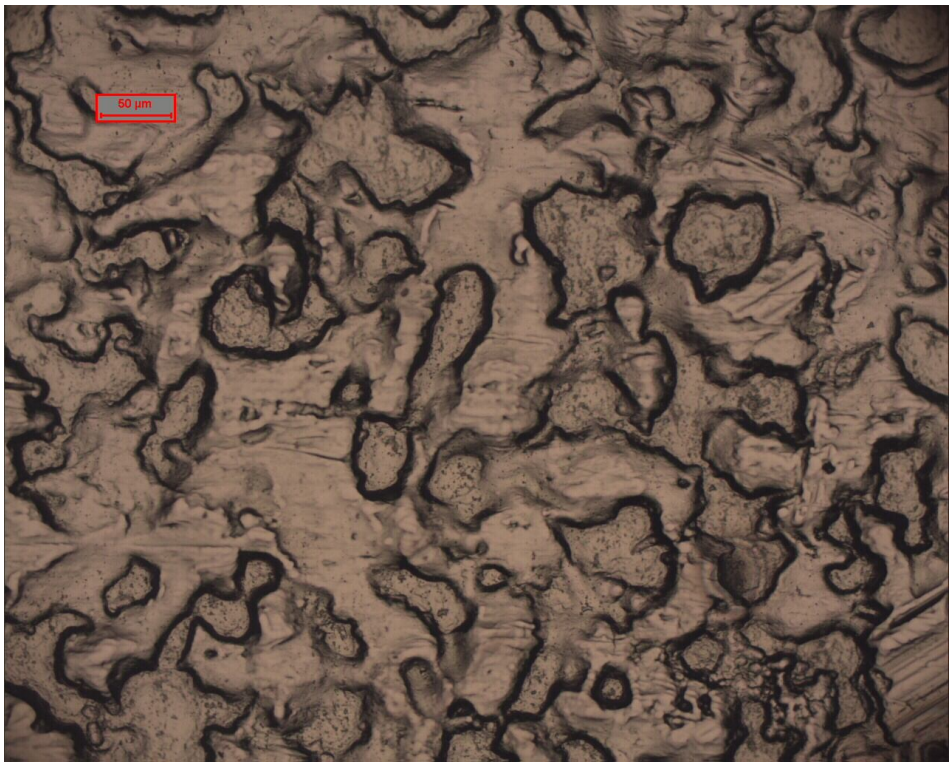


Şekil 7.13 37 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

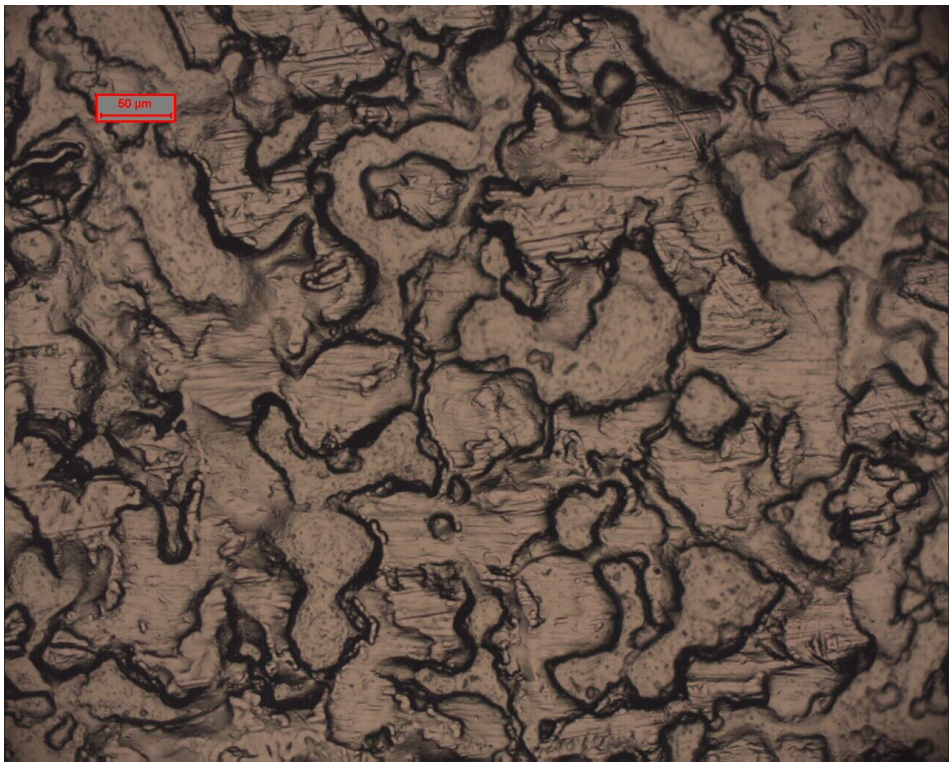
Şekil 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18 ve 7.19'da, 8 no'lu banyoda kaplanan plakalara ait optik mikroskop görüntüleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.14 75 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü



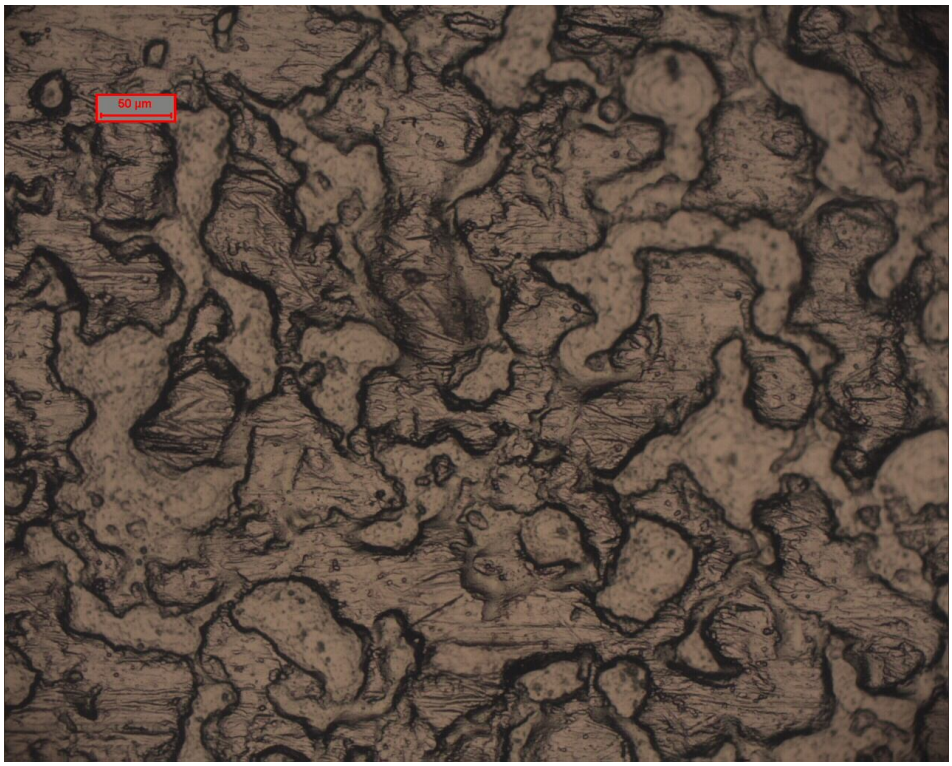
Şekil 7.15 76 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü



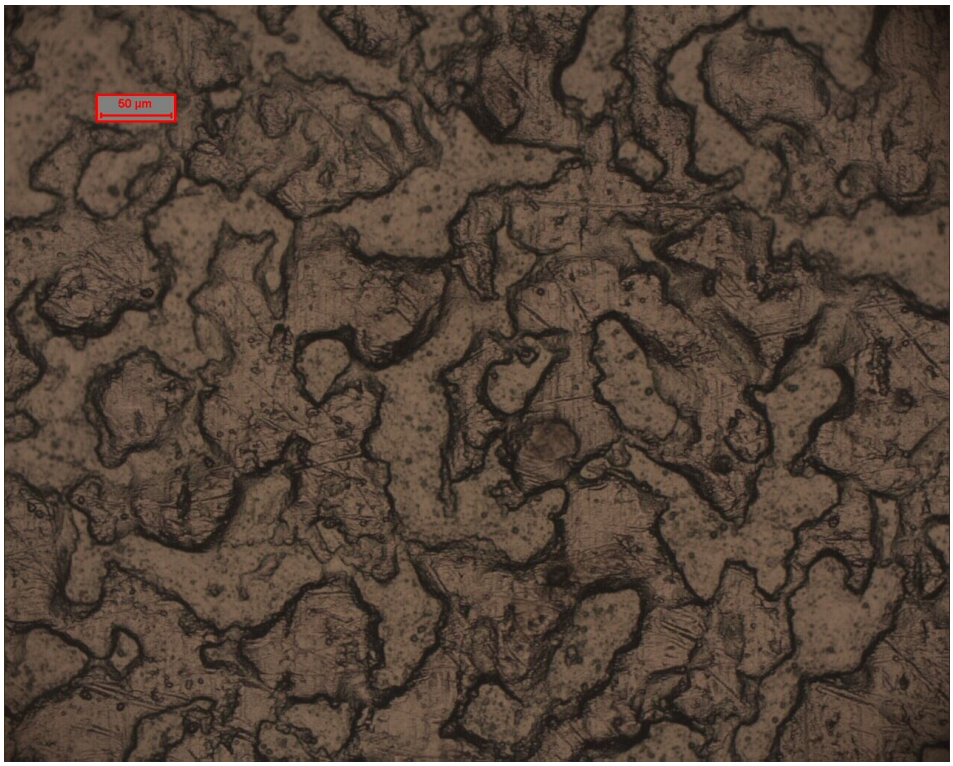
Şekil 7.16 77 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü



Şekil 7.17 81 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

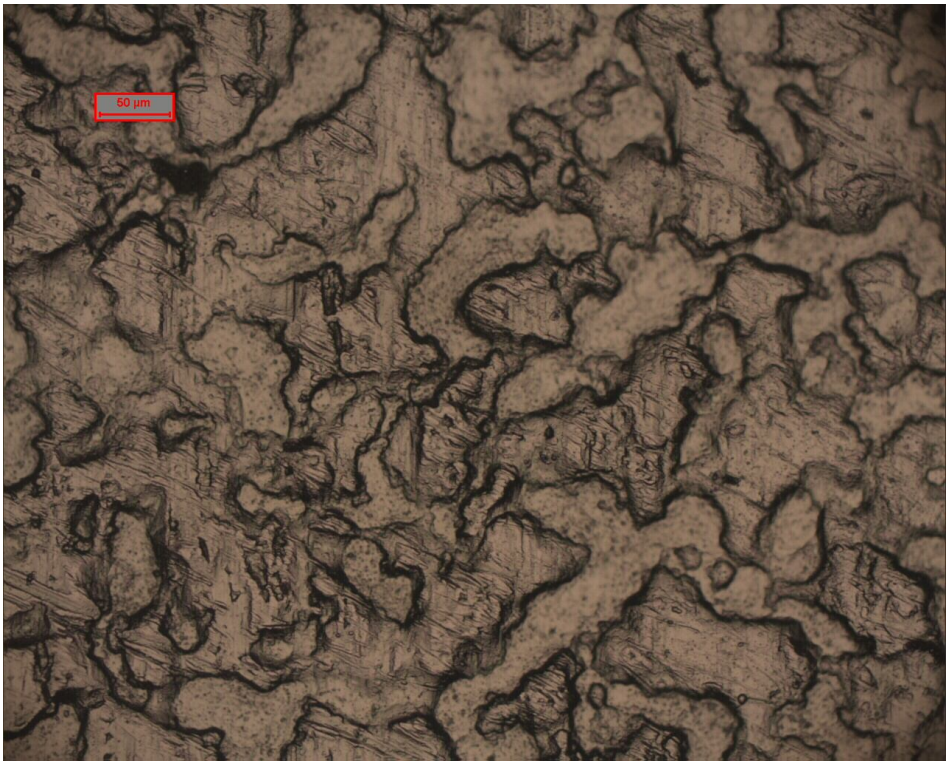


Şekil 7.18 82 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

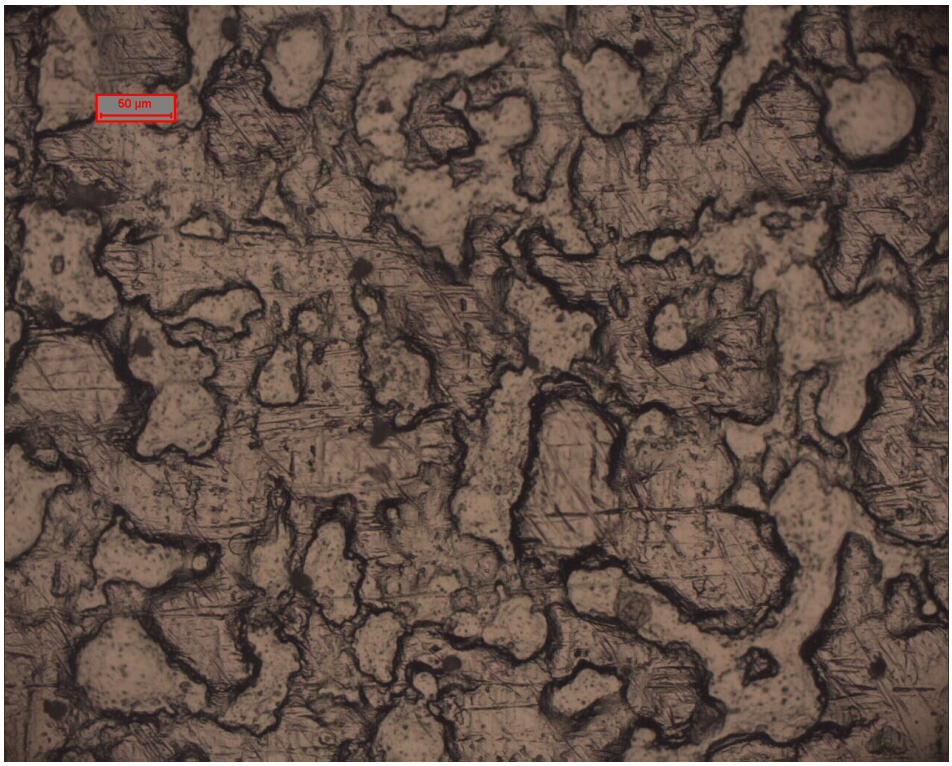


Şekil 7.19 83 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

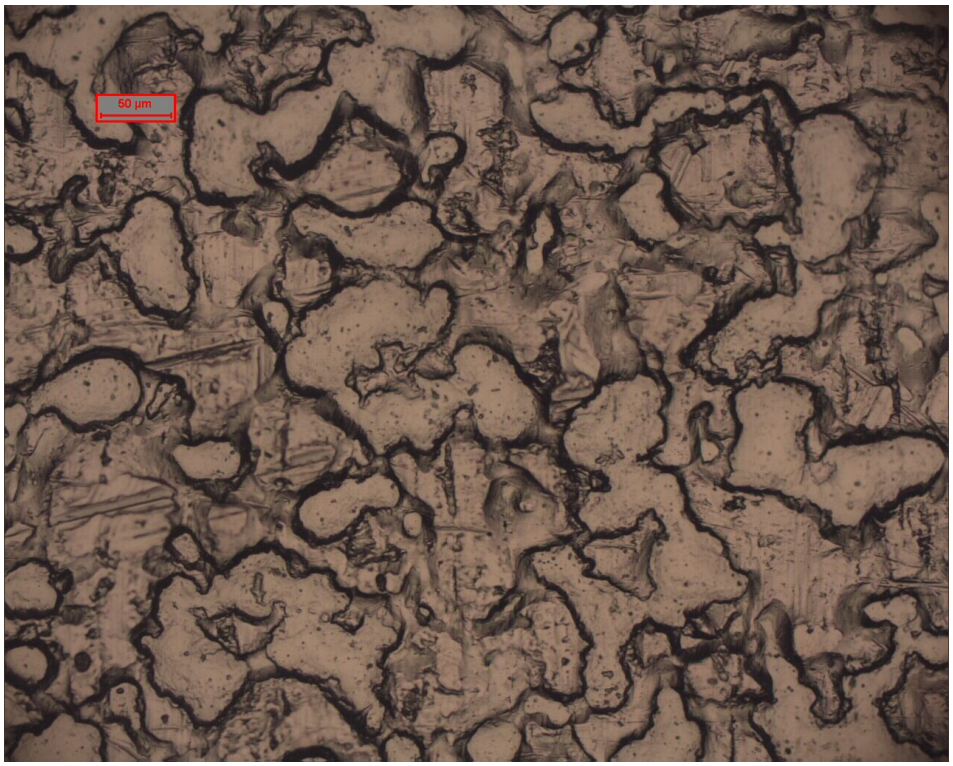
Şekil 7.20, Şekil 7.21 ve Şekil 7.22'de, 9 no'lu banyoda hazırlanan 90, 95, 100 no'lu plakalara ait optik mikroskop görüntüleri sırasıyla verilmektedir.



Şekil 7.20 90 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü



Şekil 7.21 95 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü



Şekil 7.22 100 no'lu plakanın optik mikroskop görüntüsü

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Akımsız nikel kaplamalar, ülkemizde son yıllarda kullanılmaya başlanmış ve endüstriyel kullanım alanı hızla gelişmiştir. Kaplama kalınlığının malzeme yüzeyinde homojen(eşit) olması, karmaşık şekilli parçaların da rahatlıkla kaplanabilmesi, çok iyi korozyon dayanımı, aşınmaya karşı mukavemet ve yüksek kaplama sertliğinden dolayı endüstride tercih edilir kaplamalardır.

Bu çalışmada akımsız nikel kaplamaları iyileştirme için 3 farklı yabancı bileşen; 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzotiazol ve tioglikolik asit kullanılmıştır. Bu bileşenlerin etkileri incelenmiş ve sonuç olarak; 2-merkaptobenzimidazolün kristal yapıyı inceltip uzattığı görülmüştür. Diğer bileşenlerinde parlatmada etkisi söz konusudur ancak ana parlatıcı 2-merkaptobenzotiazoldür, tioglikolik asit ise kristal yapıyı düzeltmektedir. Banyo yaşlandıkça kristaller büyümekte, renkte mat gözükmeler söz konusudur. Kaplama hızı yavaşlamaktadır. Bu etkiler göz önüne alınarak akımsız nikel kaplamada yabancı bileşenler 5 ml'yi geçmemelidir.

Bu miktar aşıldığı takdirde banyo kaplaması durmaktadır. Ayrıca tüm katkıların sonradan ilave miktarı (bir defada) kuruluş miktarının % 5' inden fazla olması halinde banyoda kaplamalar durma noktasına gelmektedir.

Her üç organik katkılar 2,5 ml/L veya biraz daha az olursa banyo en az iki saat takviyesiz çalışabilmektedir.

Organik katkıların en uygun miktarı 1,5-2,5 ml/L olarak tespit edilmiştir. Bu etkiler göz önüne alınarak akımsız nikel kaplamada ilave katkı miktarları aşağıdaki gibidir:

- 3 g/L 2-merkaptobenzimidazol
- 4 g/L tioglikolik asit
- 2 g/L 2-merkaptobenzotiazol olmalıdır.

KAYNAKLAR

Balaraju, J.N., Sankara Narayanan,T.S.N. ve Seshadri, S.K., (2006), "Structure and Phase Transformation Behaviour of Electroless Ni–P Composite Coatings", Materials Research Bullettin, 41: 847–860.

Berk,V., (2004), Yüzey İşlemlerTeknolojileri I, Kimya Y.Mühendisi.

Burakowski, T. ve Wierzchon, T., (1999), Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies, CRC Press, NY.

Chen ,B.H., Hong, L., Ma ,Y. ve Ko ,T.M., (2002), "Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni-P Alloy Deposits", Ind. Eng. Chem. Res., 41(11): 2668-2678.

Cheong, W.J., Luan, B. L., Shoesmith, D. W., (2004), "The Effects of Stabilizers on the Bath Stability of Electroless Ni Deposition and the Deposit", Applied Surface Science, 229:282–300.

Çetinkaya, E., (2006), "Çinko-Nikel Alaşım Kaplamalarının Karakteristiklerinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Electroless Nickel Plating, A General Description of Electroless Nickel Plating and Its Effect on BAL™ Seal Performance in Reciprocating and Rotary Service, Technical Report, Bal Seal Engineering Co, Inc.U.S.A, 2003.

Feldstein,N., Lancsek, T. S., ve Ami, J.A., (1970), "Potentiometric Analysis of Hypophosphite in Electroless Nickel Plating Baths", Anal. Chem., 42 (8):945-946.

Gökkurt, T., (2007), "Farklı Yöntemlerle Kaplanan Termoplastiklerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi", Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Henry, J.R., (1997), "Electroless (Autocatalytic) Plating", Metal Finishing Guidebook and Directorry Issue, 95 (1A).

Kahriman, A., Gündüz, O., Bozkurt,Y. ve Salman, S., (2008), "Akımsız Ni P Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüzey İşlemler Dergisi, Ocak-Şubat, 60-66.

Kahriman, A. ve Avcı, E., (2005), "Akımsız Nikel Kaplamalar Tarihçesi, Gelişimi ve Banyo Bileşenleri", Yüzey İşlemler Dergisi, 42:50-54.

Matik, U. ve Çıtak, R., (2005a), "Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Demir Esaslı Parçalarda Asidik ve Bazik Akımsız Nikel Çözeltilerin Kaplama Kalitesine Etkisi" Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 20:239-246.

Matik, U. ve Çıtak, R., (2005b), "Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Demir Esaslı Parçalarda Asidik ve Bazik Akımsız Nikel Çözeltilerin Kaplama Miktarına Etkisi", Teknoloji Dergisi, 8:51-56.

Saraç, A.S., (1995), Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Yüzey İşlemler Sanayi Kataloğu, (2006), 45-49, 107.

Zhang, Q., Wu, M. ve Zhao, W., (2005), "Electroless Nickel Plating on Hollow Glass Microspheres, Surface & Coatings Technology, 192: 213–219.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.famakkaplama.com/image/pdf/korozyon.pdf

[2] www.yuzeyislem-kumlama.com/yayinlar/metal_kaplamanin_dunu.pdf

[3] www.yuzeyislemler.com

[4] www.huglukaplama.com/tr/nikel-kaplama.html

[5] www.akimsiznikel.com

[6] www.asetsdefense.org/documents/Workshops/SURF-FIN-TempeAZ-02

08/Briefings/Weamer-ElectrolessNi.pdf

[7] www.bilesim.com

[8] www.millerplating.com/plating/electroless_nickelbody.html

[9] www.galvanoteknik.org

[10] http://machinedesign.com/article/tips-for-specifying-electroless-nickel-coatings–1102

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	19.09.1983	
Doğum yeri	Edirne	
Lise	1997–2001	Babaeski Süper Lisesi
Lisans	2001–2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2006-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2008-Devam ediyor Orkim Galenik ve Sağlık Ürünleri Lab.A.Ş