



T.C.  
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLONİTRİL BUTADİEN STİREN (ABS)  
YÜZEY AKTİVASYON TEKNİKLERİ VE  
ELEKTROKİMYASAL METAL KAPLAMA

Ali BULGURU

KİMYA  
ANABİLİM DALI

OSMANIYE  
NİSAN - 2014

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı 11YLKMY002 no'lu öğrencisi Ali BULGURU tarafından Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN danışmanlığında hazırlanan “Akrilonitril - butadien - stiren (ABS) yüzey aktivasyon teknikleri ve elektrokimyasal metal kaplama” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN (Danışman) .....

Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ (Üye) .....

Doç. Dr. Mustafa KELEŞ (Üye) .....

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

**Ali BULGURU**

**Üniversitesi** : Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi  
**Enstitüsü** : Fen Bilimleri Enstitüsü  
**Anabilim Dalı** : Kimya  
**Tez Danışmanı** : Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN  
**Tez Türü** : Yüksek Lisans  
**Tarihi** : Nisan - 2014

**Ali BULGURU**

**AKRİLONİTRİL - BUTADİEN - STİREN (ABS) YÜZEY AKTİVASYON  
TEKNİKLERİ VE ELEKTROKİMYASAL METAL KAPLAMA**

**ÖZET**

Bu çalışmada, akrilonitril bütadien stiren (ABS) plastiklerinin yüzey aktivasyonu ve elektrokimyasal olarak metal kaplanmasında endüstride yaygın olarak kullanılan çevreye zararlı kimyasal maddeler içeren ve aşındırma banyosu olarak kullanılan kromik asit ve sülfürik asit çözeltisine alternatif çevreye daha az zararlı, aşındırıcı  $MnO_2 + H_2SO_4$  kolloid çözeltisi kullanılarak aşındırma işlemi gerçekleştirilmiş, yüzey aktifleştirici olarak Pd-Sn çözeltisine alternatif nikel (II) asetat ya da kobalt (II) klorür çözeltileri kullanılarak  $NaBH_4$  veya  $Na_2S_2O_4$  ile indirgeme yapılmıştır. Ayrıca, yine çevreyle dost polipirol çözeltisi ile yüzey aktifleştirme işleminin endüstriyel olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yapılan araştırma ve çalışmalar sonucunda,  $MnO_2 + H_2SO_4$  kolloid çözeltisinin aşındırma etkisinin, kromik asit aşındırma çözeltisinin yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Aşındırma sonrası -COOH ve -OH gruplarının oluşumu sonucu nikel iyonları yüzeyde adsorplanmış ve güçlü bir indirgen olan sodyum borhidrür ile nikel iyonları yüzeyde indirgenmiştir. Deney sonuçları, söz konusu yöntemin geleneksel yöntem olan Pd katalizörü yerine kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelime:** ABS, Metal Kaplama, Yüzey Aşındırma, Polipirol, X - kesim Bant Testi

**University** : **Osmaniye Korkut Ata University**  
**Institute** : **Institute of Natural and Applied Sciences**  
**Science Programme** : **Chemistry**  
**Supervisor** : **Assoc. Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN**  
**Degree Awarded** : **MSc.**  
**Date** : **April - 2014**

**Ali BULGURU**

**SURFACE ACTIVATION TECHNIQUES FOR ACRYLONITRILE -  
BUTADIENE - STYRENE (ABS) SURFACE AND METAL  
ELECTROPLATING**

**ABSTRACT**

In this study, when making etch process of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) plastic materials to surface activation and electrochemical metal deposition is used environmentally friendly  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  colloid suspension instead of chromic acid and sulfuric acid etching bath by using industry widely, including environmentally hazardous chemical materials, nickel (II) acetate and cobalt (II) chloride solutions used as alternative of surface activator material Pd-Sn solution and reduction process made with  $\text{NaBH}_4$  or  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . However, environmentally friendly polypyrrole solution was reached to industrial surface activation process. This study results show that  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  colloid suspension can be used instead of chromic acid etch bath. In the aftermath of etch process, nickel ions were adsorbed on the surface as a result of the occurrence of -COOH and -OH functional group, and strongly reducer sodium borohydride is reduced with nickel ions. Experimental observations show that the alternative method can be used instead of Pd catalysts.

**Key Words:** ABS, Metal Coating, Surface Etching, Polypyrrole, X - Cut Tape Test

*Çok kıymetli aileme...*

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Sayın Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bölümdeki çalışmalarım süresince beni destekleyen Araştırma Görevlisi Murat FARSAK ile diğer bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışmalarım da kullandığım ABS plastikleri temin ettiğimiz TARMAK Tarım Makinaları İnş. San. Tic. Ltd. Şti.'ne, yüksek lisans çalışmamın her aşamasında beni destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen kurum müdürüm Turgut ÇALIŞKAN'a, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

<b>TEZ ONAYI</b>	
<b>TEZ BİLDİRİMİ</b>	
<b>ÖZET</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>İTHAF SAYFASI</b>	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>v</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>viii</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b>	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL BİLGİLER</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Kaplama</b>	<b>3</b>
2.1.1. Metal Kaplama	3
2.1.2. Elektrolit	6
2.1.3. Akım Yoğunluğu	9
2.1.4. Katot	10
2.1.5. Anot	10
2.1.6. Ön (Yüzey) İşlemleri	11
2.1.7. Sıcak Yağ Alma	12
2.1.8. Asidik Temizlik (Asidik Piklaj)	12
2.1.9. Elektrolitik Yağ Alma	13
2.1.10. Durulamalar	13
2.1.11. Kaplama Donanımları	14
<b>2.2. Akımsız Kaplamalar</b>	<b>15</b>
<b>2.3. Akımlı Kaplamalar</b>	<b>17</b>
2.3.1. Bakır Kaplama	17
2.3.2. Nikel Kaplama	18
<b>2.4. Akrilonitril Butadien Stiren (ABS)</b>	<b>20</b>
2.4.1. ABS'nin Uygulama Alanları	22
2.4.2. ABS Plastiklerin Kaplanması	24
2.4.3. ABS Plastiklerinin Metal Kaplama İşlemi İçin Hazırlanması	25
2.4.4. ABS Plastik Üzerine Metal Kaplanması	27
<b>3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b>	<b>29</b>
<b>4. MALZEME VE YÖNTEM</b>	<b>37</b>
<b>4.1. ABS Kaplamalarda Ve Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Maddeler</b>	<b>37</b>



<b>4.2. Yöntem</b>	<b>40</b>
4.2.1. Aşındırma Ve Aktivasyon İşlemleri	40
4.2.2. Alternatif Aşındırma Ve Aktivasyon İşlemleri	41
4.2.3. Akımsız Metal Kaplama	41
4.2.4. Akımlı Metal Kaplama	42
4.2.5. İletken Polimer Kaplama	43
4.2.6. ABS Üzerine Metal Kaplı Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi	44
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>45</b>
<b>5.1. Kromik Asit İle Kimyasal Aşındırma Ve Pd-Sn İle Aktivasyon İşlemleri</b>	<b>45</b>
<b>5.2. MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İle Kimyasal Aşındırma Ve Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> İle Aktivasyon İşlemleri</b>	<b>47</b>
<b>5.3. ABS Yüzeyinin Polipirol (ppy) İle Aktivasyon İşlemleri</b>	<b>52</b>
<b>5.4. Kaplamaların Adezyon (Yapışma) Testleri</b>	<b>55</b>
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>60</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>66</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çeşitli metallerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2.2.	Bakırın elektrokimyasal özellikleri.....	17
Çizelge 2.3.	ABS malzemesinin avantaj-dezavantaj uygulama alanları ve özellikleri.....	23
Çizelge 5.1.	$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aşındırma banyosunda bekletilen ABS örneklerin test sonuçları.....	45
Çizelge 5.2.	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aşındırma banyosunda bekletilen ABS örneklerin test sonuçları.....	47
Çizelge 5.3.	Aktivasyon işleminde 1 L çözeltide kullanılan maddelerin miktarları ve fiyatları.....	52
Çizelge 5.4.	ABS üzerine PPy kaplama işleminde 1 L çözeltide kullanılan maddelerin miktarları ve fiyatları.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrolitik kaplama banyosunun şematik görünümü.....	4
Şekil 2.2. Kaplama imalathanesinden görünüm.....	5
Şekil 2.3. Metal iyonlarının yer değiştirme Tepkimesi.....	15
Şekil 2.4. ABS'nin monomer yapısı .....	20
Şekil 2.5. ABS'nin zincir yapısı.....	21
Şekil 2.6. ABS plastiklerin ham ve metal kaplanmış görüntüleri .....	25
Şekil 2.7. Otomotiv sektöründe kullanılan ABS plastiklerinin metal kaplama örnekleri .....	25
Şekil 2.8. a) Aşındırmadan önce ABS b) Aşındırmadan sonra ABS .....	26
Şekil 4.1. Akrilonitril Bütadien Stiren'nin (ABS) kimyasal yapısı .....	37
Şekil 4.2. Doğru akım kaynağı ile akımlı metal kaplama genel görünümü.....	39
Şekil 4.3. Kimyasal polipirol sentezi .....	43
Şekil 5.1. ABS Yüzey Fotoğrafları (Pd-Sn çözeltisi ile aktive edilmiş).....	45
Şekil 5.2. CrO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılmış ABS üzerine metal kaplama aşamaları .....	47
Şekil 5.3. ABS Yüzey Fotoğrafları (MnO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılmış, Ni(Ac) <sub>2</sub> çözeltisi ile aktive edilmiş).....	48
Şekil 5.4. MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılmış ABS üzerine metal kaplama aşamaları .....	51
Şekil 5.5. ABS Yüzey Fotoğrafları (Polipirol kaplı yüzey).....	53
Şekil 5.6. Polipirol kaplı ABS üzerine metal kaplama aşamaları .....	55
Şekil 5.7. CrO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılan, Pd-Sn ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri .....	56
Şekil 5.8. MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılan, Ni/NaBH <sub>4</sub> ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri .....	57
Şekil 5.9. PPy ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri .....	58

## SİMGELER ve KISALTMALAR

i	: Akım yoğunluğu ( $A\ dm^{-2}$ )
ABS	: Akrilonitril butadien stiren
ASTM	: Amerikan test ve malzeme derneği
CTS	: citosan
DC	: Doğru akım kaynağı
DMAB	: Dimetil amin boran
$E^0$	: Standart indirgenme potansiyeli (V)
EDS	: Enerji dağılımlı X - ışını spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform infrared
GO	: Grafen oksit
IR	: Kızılötesi
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilen glikol
PET	: Polietilen tetra ftalat
POP	: Plastik üzerine kaplama
PP	: Polipropilen
PPy	: Polipirol
PVC	: Polivinil klorür
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobisi
TGA	: Termogravimetri
XPS	: X - ışınları fotoelektron spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

İletken olmayan malzemelerin kaplanması uzun yıllardır yapılmaktadır. 1960'lı yılların başında, kimyasal işleme tekniklerinin gelişmesiyle plastik üzerine kaplamalar ticari bir düzeyde yapılmaya başlamıştır. Plastik kaplama sanayi özellikle otomotiv, sıhhi tesisat ve elektronik cihaz endüstrisinde tercih edilmiştir. Daha sonraki yıllarda, birçok polimer film, elyaf ve plastik yüzeyleri; gıda paketlenme, mikroelektronik, bilgisayar teknolojisi ve otomotiv endüstrisinde elektromanyetik perdeleme özelliği sağlaması amacıyla, metal kaplanmıştır [1].

Son yıllarda, metal folyo ve laminatlar, iletken boya ve laklar, püskürtme kaplamalar, vakumla kaplamalar, alev ile ark püskürtmeler ve akımsız metal kaplamalar gibi metal kaplama teknikleri gelişmiştir [1-3]. Metal kaplamalarda, akımsız metal kaplamalar en çok tercih edilenlerdendir [2,4]. Çünkü akımsız kaplamalar, metalin yüzeye sıkı tutunması, mükemmel iletkenliği ve karmaşık yapıya ya da iletken olmayan malzemelere uygulanabilmesinden dolayı avantajlara sahiptir. Birçok polimer malzemelere uygulanabilirliğinden dolayı akımsız kaplamalar yaygın olarak tercih edilmektedir. Endüstride kullanılan polimerik ya da plastik malzemeler, farklı karakteristiklerdeki ürünleri meydana getirmede olanak sağlamakta ve gerekli işlevselliği olan çeşitlilik arz eden, estetik, sağlam ve sonuç maliyetinde çok küçük artışlarla istenilen karakteristikte dirençli polimerik malzeme oluşturulabilmektedir.

Otomotiv endüstrisi, büyük ölçüde metal ile kaplanmış ve metalik olmayan plastik parçalar kullanmaktadır. Bu endüstriyel sektörlerde, nikel ve bakır kaplamalar kullanılan bazı plastik parçalarda estetik metalik görünüm son derece önemlidir. Plastiklerdeki metalik görünümler, metal substratlara göre hem pratik hem de ekonomiktir. Ancak, iletken olmayan malzemelerin yüzeyinde, iletken metalik film oluşturulabilmesi için akımsız kaplama işlemine gereksinim vardır. Böylece malzeme yüzeyinde elektrolitik kaplama gerçekleştirilebilecektir. Akımsız kaplama işlemlerinin en önemli avantajlarından biri, elektrik akımına gereksinim olmamasıdır [5,6]. Kusursuz bir metal kaplama için metal filminin yüzeye iyi yapışmasına imkan sağlayan, pürüzlülük, substrat yüzeyi üzerinde poroz yapı oluşturma gibi belirli

şartların sağlanması gereklidir. Bu tür koşullar altında, akrilonitril bütadien stiren, akımsız kaplama için yüzeyin seçimli aşındırılmasına fiziksel ve kimyasal şartlar sağladığından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Teknikte kimyasal aşındırma ABS dışında polipropilen, polisülfon, polietersülfon, polieterimid, teflon, poliakril eter, polikarbonat, polifenilen oksit, poliasetal, minerallerle güçlendirilmiş poliamid vb. malzemelere de uygulanabilmektedir. [8-10]. Ancak bu malzemelerin çoğunda, metal kaplamanın substrat üzerine ya çok az ya da hiç kaplanmadığı literatürde belirtilmektedir [11]. Kaplama endüstrisinde, sadece ABS plastik üzerine metal kaplama kabul edilebilir yapışma özelliğine sahiptir. Bu polimer, kauçuk faz içerisinde düzgün bir şekilde dağılan bütadien vasıtasıyla akrilonitril - stiren matriksinden oluşmaktadır. Bu yapı onu metal kaplama için benzersiz ve vazgeçilmez hale getirmektedir. Çünkü bütadienin aşındırılması ile matriks üzerinde seçimli olarak mikro delikler oluşmasına sebep olmakta ve böylelikle akımsız kaplamalarda bağlayıcı bölgeler olarak kullanılmaktadırlar [11].

Bu çalışmada, ABS plastik üzerine metal kaplama endüstride uygulanan geleneksel yöntemlerin dışında, çevre ile dost ve çok daha ekonomik metal kaplama yöntemleri araştırılmıştır. Çevreye zararlı kimyasal maddeler içeren aşındırma banyosu olarak krom (VI) çözeltisi yerine Mangan (IV) çözeltisi alternatif olarak kullanılmıştır. Yüzey aktifleştirici olarak Pd-Sn çözeltisine alternatif nikel (II) asetat ya da kobalt (II) klorür tuzları kullanılmıştır. Ayrıca, ABS yüzeyinin aktifleştirilmesinde çevreyle dost ve ekonomik olan polipirol'ün uygulanabilirliği araştırılmıştır. Böylelikle, üniversitenin bilimsel birikimini sanayicinin hizmetine sunmak amaçlanmıştır.

## **2. KURAMSAL BİLGİLER**

### **2.1. Kaplama**

Temiz bir yüzey üzerine yapılan her tür işleme yüzey işlemi denir. Yapıştırmadan, boyamaya, ısıl işlem, kaplamaya kadar son derece geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu tür işlemler ara işlem olabildiği gibi son işlem (finishing) olarak da uygulanabilir. Bazen hem ara işlem hem de son işlem olarak birkaç aşamada da uygulanabilir. Metal kaplama önemli ve çok yaygın bir yüzey işlemdir ve genellikle son işlem olarak uygulanır [12].

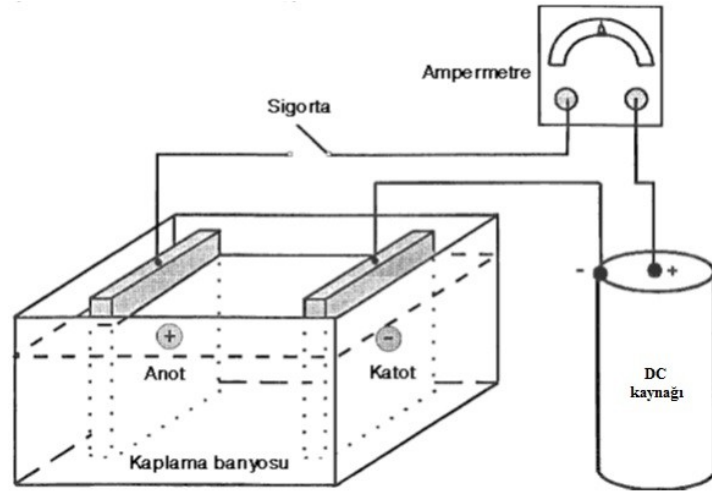
**Metal kaplama aşağıda belirtilen amaçlar için uygulanır:**

1. Korozyon ya da dış etkenlerden korumak,
2. Dekoratif görünüm,
3. Mühendislik (fonksiyonel) amaçlı,
4. Mekanik dayanım (aşınma dayanımı, sertlik),
5. Ölçüden düşmüş parçaların kurtarılması,
6. Malzemeye bazı özellikler (lehimlenebilme, iletkenlik, ışık veya ısı absorpsiyonu gibi) kazandırmak.

#### **2.1.1. Metal Kaplama**

İtalyan asıllı hekim ve fizikçi olan Luigi Galvani 18. yy.' da elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla değerli olmayan malzemelerin değerli metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer ederek metal kaplamanın temelini bulmuştur [13]. Birçok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra, bu konuda birçok bilim adamı çalışmış ancak temel teorisini Faraday bulmuştur. Faraday, uygulanan akım değeri ile transfer edilen iyonlar arasındaki bağıntıyı  $Q = I.t$  eşitliği ile formüle etmiştir [14]. Kendi adıyla anılan bu kanunlarla, artık tüm kaplama işlemleri günümüzde teorik olarak hesaplanabilmektedir. Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok

metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın ve en iyi bilineni, elektrolitik kaplamadır. Ancak, metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20. yy.'da olmuştur. Fakat 20. yy.'nin son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmıştır ve hala üzerinde yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. İletken bir yüzey tabakası sağlamak koşuluyla, metal ya da metal olmayan bir madde metalik olarak kaplanabilir [13].



Şekil 2.1. Elektrolitik kaplama banyosunun şematik görünümü

Genel olarak elektrolitik metal kaplama, bir elektrolit içindeki metal iyonlarının elektrik akımı ile katot üzerine iletilip bağlanmasıdır. İletilen bu metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan yükseltgenerek ve çözünerek elektrolite geçer, ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu ilave edilerek anot olarak ise bir soy metal kullanılır. Bir metal kaplama banyosunun elektrolit çözücüsü sudur.

Elektrolit içinde; kaplama metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar bulunur. İletkenliği sağlayan bu tuzlar da aynı zamanda kaplama yapacak metal iyonları ile kompleks bir bileşik yapabilir. Ayrıca, elektrolit içerisinde kaplama hatalarını azaltmak ve kaplama kalitesini arttırmak için bazı organik kimyasallar bulunur.

Bu organik kimyasallar;

- Kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler,



- Metal yüzeydeki akım yoğunluğu dağılımını düzenler,
- Metalin örtücülüğünü artırır,
- Kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önler ve iyonların girişkenliğini artırır,
- Kaplamanın parlaklığını artırır (bazı yüzey aktif maddeler).

Bunun yanında, elektrolitin karıştırılması için hava ya da mekanik karıştırıcı (difüzyon aşırı gerilimi azaltmak) kullanılır ve safsızlıkların alınması için filtrasyon sistemine, ana güç kaynağından gerekli düşük gerilim ve doğru akım sağlamak amacıyla elektriksel donanımlara, kaplama hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim duyulmaktadır [15].



Şekil 2.2. Kaplama imalathanesinden görünüm

Kaplama sonucunda oluşan metal, kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, kaplanan metalin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Kaplanacak metalin, kristal yapısı kaplama hücresinin

özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi, elektrolitin kimyasal bileşimi diğeri ise akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı büyük önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenin kontrolü, istenen standartta kaplama elde edilmesini sağlar [13].

### **2.1.2. Elektrolit**

Elektrolit, kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltilerdir. Bazı metallerin negatif yük bırakma potansiyeli yüksek olduğundan sulu çözeltileri kullanılarak kaplanamazlar, bu tür hücrelere gerilim uygulandığında kaplama gerçekleşmez ve katotta hidrojen gazı çıkışı olmaktadır.

Bir hücreye gerilim uygulandığında, hücrede geçerli koşullar altında negatif değerde ayrışma potansiyeli için katotta indirgenme reaksiyonu olur. Ayrışma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vb. gibi etkenlerle değişir. Bu değişimin büyüklüğü her metal türü için farklı değerdedir. Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki metalin indirgenme potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her iki metal iyonunun da katotta birikimi gerçekleşir. İki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamayı meydana getirir. Hidrojenin indirgenme potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı da gözlenir. Uygulamada birçok metal kaplama sistemlerinde bu durumla karşılaşılır. Söz konusu durum, akım veriminin düşmesine neden olur. Ayrıca, hidrojen çıkışı kaplamada delik ve gözeneklerin oluşumuna neden olduğu gibi kaplanan metal tarafından hidrojen absorpsiyonu kırılmalığa neden olur, kusurlu kaplamalar gerçekleşir. Bunun yanında, hidrojen kabarcıkları, çözeltide etkili bir karışmayı sağlar [16].

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu, o metalin basit bir tuzunun çözeltilisini kullanmaktır. Uygulamada ekonomik yönden, başlıca istenen şey metal iyonlarının birikim hızıdır. Aksi halde yüksek akım yoğunluğunda çalışmak gerekecektir. Katotta derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak için çözeltideki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Aynı zamanda çözeltiye iyi bir

iletkenlik sağlamak ve dirence ait kayıpları azaltmak için, çözeltilerdeki toplam iyonik derişimin de yüksek olması gerekir. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise, metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmamasıdır. Nitrat, klorür ve sülfat genellikle kullanılan anyonlardır ve aynı zamanda bunların tuzlarının karışımı da kullanılır. Bazı sistemlerde ise, fluoroboratlara ve bazı organik asitlerin tuzları kullanılmaktadır. Bazı durumlarda, metal bir kompleks iyon halinde bulunuyorsa, daha iyi bir kaplamanın elde edildiği bilinmektedir. Bir kompleks iyon; bir basit metal iyonu ile bazı asit anyonların birleşmesi sonucu verdikleri yeni bir yüklü iyondur. Örneğin, gümüş iyonları ve siyanür iyonları birleşerek gümüş siyanür iyonunu oluştururlar. Sözü edilen bu kompleks tuzlar, kaplamada genellikle kullanılan kompleks tuz türleridir [17].

Çözeltinin pH değeri, bazı kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Bazı kaplama banyolarında çözelti ortamı asidik olmalıdır, aksi takdirde alkali ortamda metal tuzlarının kullanımı metalin hidroksitleri halinde çökmesine neden olur.

Diğer yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır, bunun nedeni kompleks iyonların çoğu asidik çözeltilerde kararsız halde bulunur. Hidrojen ya da hidroksil iyonlarının çözeltilerde bulunması iletkenliği artırır ve bu amaçla bazen asidin aşırısı çözeltilere eklenir. Hidrojen iyonu derişimindeki artış indirgenme potansiyelinin değişmesine, bu ise katotta hidrojen çıkışına neden olur. Çözelti pH' ı aynı zamanda kompleks iyonunun yapısını ve serbest iyonun hidrasyon derecesini etkileyerek birikimin özelliğini etkilemiş olur. Eğer katotta hidrojen gazı çıkışı anotta da oksijen gazı çıkışı gerçekleşmiş ise çözeltinin pH' ı da değişim gösterir bu nedenle çözeltinin pH' ı uygun şekilde düzenlenmelidir. Bazı kaplama banyolarında en uygun pH değeri korumak amacıyla tampon çözeltiler kullanılır. Kaplama kalitesinin iyileştirmek amacıyla elektrolite katkı maddeleri de eklenir. Bu katkı maddelerinin etkileri deneysel gözlemler sonucu saptanan, genellikle organik, kısmen de kolloidal maddelerdir. Bu maddeler kaplama birikimin içinde çok azda olsa kalır (% 0.01). Ancak bu miktar bile kaplamanın özelliğinde büyük değişimlere yol açabilir [18].

Katkı maddelerinin kullanımındaki ilk uygulamalarda büyük boyuttaki düzensizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır. Yakın geçmişte, çok daha küçük boyuttaki düzensizlikleri giderici katkı maddeleri bulunmuştur [13].

Büyük boyutlu (mikroskobik) düzensizliklerin giderilmesi, düzgün fakat donuk bir yüzey verir. Küçük boyutlu (mikroskobik) düzensizliklerin giderilmesi, daha sonra parlatmaya gereksinim göstermeyen parlak yüzey elde edilmesini sağlar. Kaplama banyolarında kullanılan katkı maddelerinin özelliği ve miktarı deneysel olarak saptanmıştır, öte yandan bu tür katkı maddelerinin kaplanacak maddenin yüzeyinde de etkileri olduğunu gözlenmiştir. Bu katkı maddeleri kaplanacak yüzey tarafından adsorplanarak, kristalin büyümesini önler ve daha ince bir kaplama oluşmasına neden olur. Katkı maddeleri, kaplamanın görünümünde olduğu kadar mekanik özellikler üzerinde de etkilidir. Parlak kaplamalar, diğerlerine oranla daha ince tanecikli kaplamalardır. Elektrolitteki safsızlıklar, metal iyonlarının istenmeyen özellikte kaplama yüzeyine yapışmasına neden olur. Yüzeyi kaplayacak iyonlar, ayrışma potansiyeline bağlı olarak ya katotta birikebilirler ya da çözültide kalırlar. Katotta birikmeseler bile, kaplamanın kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki ederek kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur.

Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilerek uzaklaştırılması gerekir. Organik safsızlıklar katkı maddelerin davrandığı biçimde, aynı mekanizma ile kaplama kalitesinin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla filtrasyonun yanı sıra elektrolitin hazırlanması sırasındaki saflaştırma işlemlerinin sağlanması yeterli olabilir, fakat elektrolitin sürekli sirküle edilmesi ve saflaştırılması gereken durumlarda söz konusudur [19].

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini artırır, bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Sıcaklık, kaplama banyosunu etkiler ve sıcaklıktaki artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıkta, suyun buharlaşmasına neden olur. Kaplama banyolarındaki yüksek asit derişimi veya siyanürün bu ortamda bulunması oluşan gazla tehlikeli durumlar sebep olur ve kesin önlemlerin alınması gerekir [20]. Diğer değişkenler de göz önüne alınarak, en uygun sıcaklık; kaplama hızı ve kaplama kalitesinin, en iyi olacağı genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır.

Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından hemen hemen kaynama noktasına kadar değişebilen bir aralığı kapsar.

Termal konveksiyon akımları, kaplama banyolarında bir miktar karıştırma sağlar. Karıştırmanın herhangi bir türü metal iyonlarının katoda ulaşma hızını artırır ve derişim polarizasyonunu azaltır. Hidrojen, katotta metalin birikmesi sonucu açığa çıkıyorsa, yüzeyi terk eden kabarcıklar çok etkili bir karışma sağlar. Diğer bazı sistemlerde bu etki, tankın dibinden hava kabarcıkları göndererek sağlanabilir. Endüstriyel işlemlerde çoğunda kaplanan metalin hareketi ve elektrolitin filtreler boyunca dolaşımı bir karıştırma görevi görür. Eğer elektrolit filtre edilmemişse, katı taneciklerin çözeltide süspansiyon halde kalması problemler doğurur. Mekanik karıştırma pek yaygın değildir, fakat bazı durumlarda katodun kendisi çevresinde döndürülerek karışma sağlanabilir.

### **2.1.3. Akım Yoğunluğu**

Hücre koşullarında katot tepkimesi en düşük negatif değere sahip ayrışma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük potansiyele sahip tepkimedir. Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanan gerilimin bu iki değer farkından büyük olması gerekir.

Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden, akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir, fakat gerilimdeki artış, akımda da bir artışa neden olur. Kaplanan yüzeyin katottaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belirli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olur ya da belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama işlemi sağlar.

Elektrolitik kaplamada limit akım yoğunluğu terimi, yeterli birikimin elde edilmediği değer üzerindeki değeri ifade eder. Bu değer üzerinde birikim, koyu ve pudramsı ya da süngerimsi görüntüde olabilir. Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gereklidir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1 - 10 A dm<sup>-2</sup> aralığındadır. Kaplama kalınlığının, yüzeyin her bölgesinde aynı olması için, akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması gerekir. Bu, ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki

uzaklık aynı ise olasıdır. Uygulamada ise durum bundan farklıdır; anot ve katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklı, bu yüzden de bu noktalardaki akım yoğunluğu farklıdır. Bu tür durumlarda kaplama yoğunluğu her noktada aynı değildir [15].

#### **2.1.4. Katot**

Kaplama banyosunda kaplanacak malzeme katot olarak bağlanır.

#### **2.1.5. Anot**

Genel olarak uygulamada kaplanacak metalin çözünebilen türü, anot olarak kullanılabilir. Bu yolla, metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte metal iyonu derişiminin sabit kalmasını sağlamak, anottaki akım veriminin katottaki ile aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse, belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir. Anodun pasifleşmesi önlenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullarda, anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olur. Klorür çözeltisinde bulunan bakır anot, yüksek akım yoğunluklarında ince bir oksit tabakası tarafından pasif hale gelir. Alkali banyoda demir, ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Nikel de ince bir oksit tabakası ile kaplanmaya yatkın bir metaldir. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse, elektrot potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar, pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçimi ile mümkündür. Kullanılacak anodun cinsi çok önemli bir etkidir. Diğer elementlerden eser miktarda bulunması, genellikle pasifleşme şansını azaltır (Örneğin nikel anoda % 0,1 oranında sülfür katılması gibi) [13].

Diğer önemli bir etken anot polarizasyonunun büyüklüğüdür, bu ise toplam gerilimi etkiler. Anodik polarizasyon, bazen anotta kontrol edilebilecek miktarlarda diğer maddelerin bulunması ve bunların fiziksel halleri ile azaltılabilir. Aynı zamanda, anodun çözünme biçimi de bu yolla kontrol edilebilir. Eğer çözünme düzensiz biçimde ise, anot yüzeyinde kırılmalara ve metal taneciklerinin ayrılmasına neden olur. Kaplama üzerindeki etkisi bir yana bırakılsa bile, bu tanecikler boşa gidecektir. Bu tanecikler anodun çözünmesi sırasında, serbest hale geçen diğer çözünmeyen

maddelerle birlikte filtrasyon işleminde ayrılırlar. Filtrasyon yerine kullanılabilen diğer bir yöntem ise, gözenekli torba ya da uygun bir diyafram kullanılarak anodun, banyonun diğer bölgelerinden ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla, sentetik iplikten dokunmuş dokuma bezi kullanılarak elektrolitten daha az etkilenmesi sağlanır. Bazı kaplamalarda çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir, ancak metal iyonu derişiminin başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türden anot kullanılması halinde anot tepkimesi oksijen gazının açığa çıkmasına neden olur ve bunun sonucu olarak çözeltinin asitliğinde önemli bir artış söz konusudur. Çözeltinin pH' ının önemli olduğu kaplamalarda pH düzenli olarak ayarlanmalıdır [16].

Çizelge 2.1. Çeşitli metallerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması

<b>Metal Adı</b>	<b>Kullanım amacı</b>
Çinko	Koruma, dekoratif
Nikel	Koruma, dekoratif, mühendislik
Bakır	Dekoratif, mühendislik
Krom	Dekoratif, mühendislik
Kalay	Koruma, dekoratif
Gümüş	Dekoratif, mühendislik
Rodyum	Dekoratif, mühendislik
Palladyum	Dekoratif, mühendislik
Rutenyum	Dekoratif
Platin	Mühendislik

### 2.1.6. Ön (Yüzey) İşlemleri

Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması daima gereklidir. Bu işlem için gerekli araç ve gereçler kaplama tesisini tamamlayan parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce sadece yağ ve pislikten değil aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakalardan da (oksit vb.) arındırılması gerekmektedir.

Temizlemedeki ilk adım yağ ve pisliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir, fakat genellikle kullanılan bazlar; sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum meta silikat ve sodyum siyanürdür. Genellikle çözelti deterjan ya da sabun içerir ve ısıtılır. Büyük parçalar el ile çok

sayıda küçük parça ise bir varilde temizleyici çözelti ile temizlenir. Normal olarak temizleme, parçanın temizleme çözeltisine daldırılması ya da püskürtme ile yıkama şeklinde tarif edilir.

Temizleme işlemlerinde elektroliz sık sık başvurulan bir yoldur. Bir elektrolitik hücrede parça katot ya da anot haline getirilir, hidrojen ya da oksijen çıkışı ile temizleme işlemi olur. Çözeltiyi içinde bulunduran kap, genellikle diğer elektrotlar ve en fazla gaz çıkışını sağlamak amacıyla yüksek akım yoğunluğu uygulanır. Katodik ve anodik temizlemenin her ikisinin de bazı yararlı ve sakıncalı tarafları vardır. Bazı birikimlerde polarite belirli süre aralıklarıyla değiştirilir. Alkali işlemde sonra parça yıkanır ve asit içerisine daldırılır. Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzeyin oluşmasını sağlar. Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir (ABS kaplamalar) [21].

#### **2.1.7. Sıcak Yağ Alma**

Kaplanacak parça yağ, kir ve oksitlerden tamamen arındırılmış olmalıdır. Bu nedenle parça kaplanmadan önce temizlenmelidir. Bu amaçla, önce alkali ortamda sıcak yağ alma işlemi uygulanır. Parçalar kaplamaya gelmeden önce birçok fiziksel işlemde geçerler. Örneğin kesme, preslerde şekillendirme gibi işlemler yapılır. Bu tür işlemlerin parçaya hasar vermeden ve hatasız yapılabilmesi için parçalar yağlanır. Ayrıca parçalar fiziksel işleme tabi tutulmadan önce metal parçalar üreticiler tarafınca paslanmaya karşı yağlanırlar, bu türden yağlar sıcak yağ alma banyolarında temizlenirler [21].

#### **2.1.8. Asidik Temizlik (Asidik Piklaj)**

Parçalar her ne kadar yağlansa da, ortam koşullarının çok farklı olması nedeniyle çoğu zaman paslanırlar. Kaplamanın iyi yapışmasını sağlamak amacıyla bu pasın giderilmesi gerekir. Bu amaçla % 20 – % 50 asit içeren banyolar kullanılır. Bu banyolara, piklaj (pickling) banyosu adı verilir.



Yukarıda da bahsedildiği gibi piklaj banyosunun en yoğun metal kirliliği demirdir. Demir kirliliği, banyoya daldırma esnasında pas ve demirin malzeme üzerinden aşınmasıyla karışır. Banyodaki demir kirliliğini azaltmanın tek yolu, demir parçanın aşınmasını engellemektir. Bu amaçla banyoda asitle birlikte uygun bir inhibitör kullanılmalıdır. İnhibitör, demir parçanın asitle aşınmasını engelleyerek hem banyonun kirlenmesini geciktirir, hem de asit tüketiminin azalmasını sağlar.

İnhibitör demir parça üzerinde geçici bir tabaka oluşturarak asidin demirle temasını keser, böylece asit sadece parça üzerindeki pası söker. Burada önemli olan inhibitörün parça yüzeyine yapışarak asidin metalle temasını kesmektir, ancak pas üzerine yapışmamalıdır, aksi takdirde temizlik gerçekleşmeyecektir [21].

#### **2.1.9. Elektrolitik Yağ Alma**

Gözle bakıldığında tam düz gibi görülen parçalar aslında düz değildir. Mikroskop altında incelendiğinde düz sanılan parçaların yüzeyinde mikro çukurcukların olduğu görülür. Sıcak yağ alma banyolarının bileşiminde kullanılan kimyasallar genellikle büyük moleküler yapılı olmaları ve yağ tuttuktan sonra daha da şişmeleri sonucu, bu banyolarda mikro çukurcuklar tam temizlenemeyebilirler. Bu amaçla parçalar, elektrolitik yağ alma işlemine alınır. Banyolar alkali karakterdedir ve işi yapan aslında sudur. Burada, su elektroliz olurken katot üzerinde hidrojen gazı çıkar. Hidrojen gazı mikro çukurcuklar içinde de oluşur, oluşan hidrojen gazı yukarı doğru çıkarken bu çukurlardaki yağ taneciklerini beraberinde sürükler ve ortamdaki az miktarda kimyasal da bu yağı çözer ve emülsifiye eder [21].

#### **2.1.10. Durulamalar**

Banyolarda durulamanın iyi yapılması gerekir. Aksi takdirde taşınma ile banyolarda kirlenecektir. En etkin durulama akarsuyla yapılır. Bu durumda yıkama suyu hep taze olur ve kullanılan su atılmış olur. Böylece bir sonraki banyoya kirlilik yerine sadece su taşınmış olur [21].

### 2.1.11. Kaplama Donanımları

**Tekneler:** Banyo çözeltileri cinsine ve diğer şartlara bağlı olarak tekne malzemeleri sert PVC, PP, lastik kaplı çelik sac, akrilik plastikler, antimonlu kurşun levhalardan yapılmaktadır. Plastik levhalardan yapılanlar, genellikle kendi cinsinden çubuk kullanılarak kaynak edilir ve kendini taşıyacak yardımcı bir tekne (ahşap ya da çelik sac) içine yerleştirilir. Bu durumda, plastik levha kalınlığı tekne büyüklüğüne göre 3 - 20 mm arasında seçilebilir. Tambur kaplama malzemesi de benzer plastiklerden biçimlendirilerek yapılabilir. Teknelerin yerleştirilmesi sırasında ısı ve elektrik yalıtımları sağlanmalıdır.

**Isıtıcılar:** Sıcak çalışmalar için kullanılan ısıtıcılar banyo çözeltilerinden etkilenmemeli, temizlik amacıyla kolay sökülür takılır olmalıdır. Sıcaklık ayarının termostatlı olması sistemin kontrolünü kolaylaştırır.

**Hava temizleyici ve duman emiciler:** Çalışma sıcaklığında bazı banyo çözeltilerinin buharlaşması ve bazı maddelerin yüksek kaynama noktalı olmalarına rağmen buharla sürüklenmeleri sonucu atmosfer bozulur. Tekne kenarlarından bunların emilerek dışarı atılarak filtrelenmesi uygun bir emici donanımla sağlanır.

**Baralar:** Akım taşıyan, genellikle bakır veya pirinç malzemedir çubuklardır. Baraların, belirli bir akım taşıma kapasiteleri vardır.

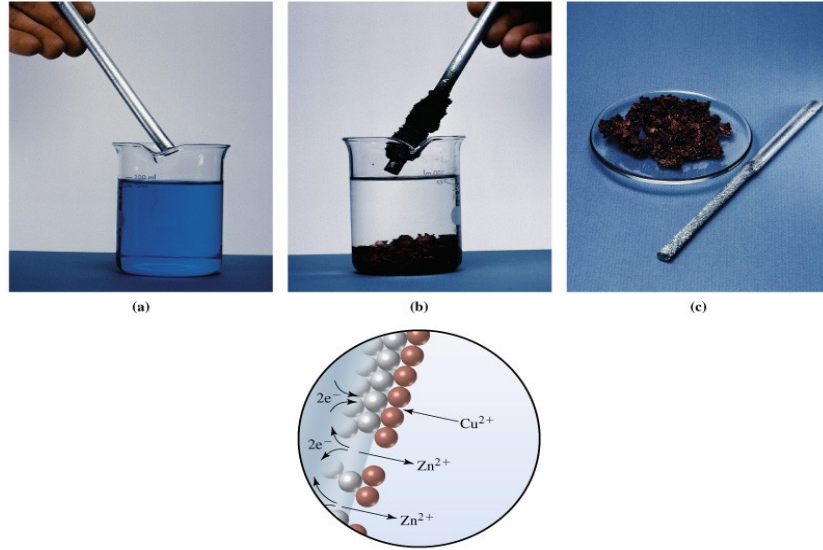
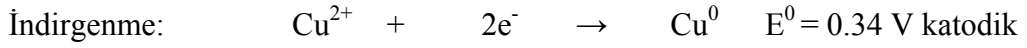
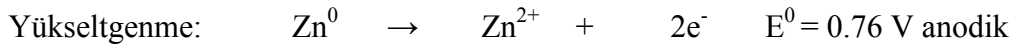
**Filtre, pompa, karıştırıcı ve plastik toplar:** Büyük miktarda çözeltiler için, çözeltiyi filtrelemek ve temizlemek için kullanılacak uygun bir filtre pompası kullanılmalıdır. Zaman zaman elektrolitik kaplamanın vazgeçilmez yardımcı donanımı olan bu cihaz ve malzemeler de çalışma şartlarına uygun şekilde seçilmelidir.

**Doğru akım kaynağı:** Redresör de denilen güç kaynakları elektrolitik kaplama için gerekli doğru akımı sağlarlar. Bir kaplama ünitesinde, gerekli akım yoğunluğunun iki misli kapasitede redresör seçilmelidir.

**Su arıtım ünitesi:** Elektrolitik kaplamada kullanılacak çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmalıdır.

## 2.2. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama kısaca “Metal iyonlarının yer değiştirme reaksiyondur”. Örneğin, çinko metali bir bakır sülfat çözeltilisine daldırıldığı zaman çinko metal atomları çözünür ve aynı anda çözeltilideki bakır atomları ile yer değiştirir. Bu iki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.3. Metal iyonlarının yer değiştirme Tepkimesi

Yer değiştirme reaksiyonları başlar başlamaz çinko yüzeyi bakır ile kaplanana kadar yer değiştirme süreci devam eder. Bu noktada anottaki çinko yükseltgenmesi sona erer ve bakır kaplanması biter. Yer değiştirme ile kimyasal kaplama genellikle birkaç mikron kalınlıkta gerçekleşir.

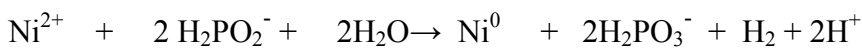
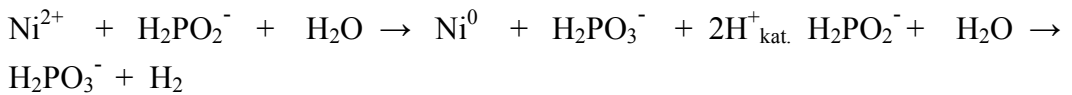
Akımsız nikel kaplama hiç şüphesiz günümüzde kullanılan en önemli katalitik kaplama işlemidir. Ticari ve endüstriyel alanda geniş kullanımının temel sebebi akımsız nikel kaplamanın benzersiz özelliklerinin bulunmasıdır. Akımsız nikel

kaplamanın, kimyasal ve fiziksel özellikleri onun bileşimine bağlı olup bu da sırasıyla kaplama banyosunun kimyasal formülüne ve çalışma koşullarına bağlıdır. Tipik olarak, akımsız nikel kaplama çözeltisinin bileşenleri şunlardır:

- Nikel iyon kaynağı
- İndirgeyici bileşik
- Uygun kompleks bileşikler
- Stabilizörler / inhibitör

Nikel katyonlarının tercih edilen kaynağı nikel (II) sülfattır. Nikel (II) klorür ve nikel (II) asetat gibi diğer nikel tuzları da çok sınırlı uygulamalar için kullanılır. Akımsız nikel kaplama banyo bileşimindeki klor iyonu, alüminyum kaplama banyosunda bulunan klor iyonu ve piklaj işleminde kullanılan klor iyonları sağlığa zarar verecek şekilde davranabilir. Nikel (II) asetat kullanımı nikel (II) sülfatla karşılaştırıldığı zaman kaplama kalitesinde veya banyoda herhangi bir önemli gelişme sonucunu vermez. Nikel (II) asetat kullanımı ile elde edilebilecek küçük avantajlar, fiyatının nikel (II) sülfatın fiyatından fazla olmasıyla etkisini yitirir. Nikel iyonlarının ideal kaynağı hipofosforik asidin nikel tuzudur  $Ni(H_2PO_2)_2$ . Nikel hipofosfitin kullanımı sülfat anyonların ilavesinden kaynaklanan sorunları giderir ve metal kaplama boyunca tüketilmiş metal tuzları tekrar doldurulurken alkali metal iyonlarının oluşumunu da azaltacaktır [22].

İndirgeyici bileşikler, kaplama oranını arttırmak için kullanılan yardımcı tuzlardır. Örneğin, sodyum hipofosfit ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ) indirgeyici bileşiğin katalitik dehidrojenasyonunun bir sonucu olarak nikelin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Literatürde hipofosfit ile nikel kaplanması aşağıdaki denklemler ile verilmiştir [22].



Hipofosfit ile nikel iyonlarının indirgenmesi fosfor ve nikel alaşımları ile sonuçlanır.

## 2.3. Akımlı Kaplamalar

### 2.3.1. Bakır Kaplama

Büyük ihtimalle en sık kaplanan metal bakırdır, çünkü yumuşak olup kolay biçimlendirilebilir, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözülden kolaylıkla kaplanabilir. Atmosferin zararlı korozyon etkisi sadece demir için söz konusu değildir, bakır metalinin dış tabakaları havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlendiği için bakırın dış yüzeyi kararır ve kırmızı ile siyah arasında bir renk alır. Asidik atmosferde, yeşil renkli bir pas oluşur (bakır pası, bakır yeşili). Bu oksit tabakası, koruyucu bir tabaka olarak davranır ve bakırın oksijenle daha fazla reaksiyona girmesini engeller. Renkteki bu bozulma nedeniyle, eğer kaplamanın orijinal pembe rengini muhafaza etmesi isteniyorsa, bakırla kaplanmış bütün ürünler koruyucu bir lak tabakasıyla kaplanmalıdır.

Çizelge 2.2. Bakırın Elektrokimyasal Özellikleri

Özellik	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
1 gram kaplamak için gereken amper-saat	0,422	0,844
1 ons kaplamak için gereken amper-saat	11,96	23,92
1 dm <sup>2</sup> ye 20 mikron kaplamak için gerekli amper-saat	0,753	1,516

Yukarıda tanımlanan durumlar % 100 katot verimi esas alınarak hesaplanmıştır. Bakırın indirgenme potansiyeli, hidrojenin oldukça üzerinde bulunmaktadır. Bundan dolayı, sıradan bir asitli bakır banyosunda, katot verimi % 100' e oldukça yakın bir değerdedir. Başka faktörlerin de etkili olduğu siyanürlü ve başka tipteki alkali banyolarda bu verim % 30 - 40' lara kadar düşmektedir.

Bakır bir çok değişik çözülden kaplanabilir. Bu çözümler iki ana gruba ayrılır. pH' ı 7' nin altında olan asidik tip banyolar, pH' ı 7' nin üzerinde olan alkali tip banyolar.

**Siyanürlü Bakır (alkali) Banyosu** **Bileşen Derişim (g L<sup>-1</sup>)**

Bakır siyanür (CuCN)	67 – 82
Potasyum Karbonat (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0 – 120
Potasyum Hidroksit (KOH)	30 – 52
Potasyum Siyanür (KCN)	7,5 – 15

**Çalışma Parametreleri** **Önerilen Değerler**

Çözelti Sıcaklığı	71 – 82 °C
Katot Akım Yoğunluğu	3,23 – 6,46 A dm <sup>-2</sup>
Anot Akım Yoğunluğu	1,6 – 4,3 A dm <sup>-2</sup>

**2.3.2. Nikel Kaplama**

Nikel metalinin elektrokimyasal kaplaması sık kullanılır. Bunun nedeni nikelin dekoratif görüntüsü, korozyona yüksek direncidir. Nikel, parlak yüzeyi ile dekoratif kaplamada ve korozyona dayanıklı olması özelliği ile de korozyona karşı koruma amacı taşır. Son yıllarda, hızla yaygınlaşan elektronik şekillendirme (Electroforming) nikelin bir başka kullanım alanıdır. Bu yöntemde göre maddeler nikel ile kaplanırken uygun şekilde sokulur. Bazen hasar görmüş makine parçalarının tamiratında da nikel kaplama kullanılır.

Nikelin elektrokimyasal özellikleri, % 100 katot veriminde 1 amper-saat ( A.h ) elektrik ile 1,1 g nikel kaplanır. 1 dm<sup>2</sup> lik bir yüzeye 25 µ nikel kaplamak için 2 amper-saat gerekecektir. Kaplanan bu nikelin ağırlığı 2,1 g olacaktır. İyi çalışan bir banyoda gerçek katot akım verimi % 95 – 98 arasındadır.

Elektrolit NiSO<sub>4</sub>, nikel (II) klorür ve borik asitten oluşur.

Bu tuzların miktarı;

60 – 80 g L<sup>-1</sup> nikel iyonu,

18 – 25 g L<sup>-1</sup> klorür,

30 – 40 g L<sup>-1</sup> borik asit olacak şekilde ayarlanır.

Banyo içerisindeki nikel iyonlarının büyük kısmı nikel (II) sülfat tarafından sağlanır, geriye kalan küçük miktar ise nikel (II) klorür tarafından sağlanır. Tavsiye edilen değerler içerisinde çalışıldığı takdirde yüksek kalite ve yanmanın olmadığı bir kaplama elde edilir. Düşük nikel derişimi katot verimi azalacaktır. Bunun sonucunda, istenen kaplama kalınlıklarını elde etmek için daha uzun süre kaplama gerekecektir. Düşük nikel miktarının diğer sonucu ise, yüksek akım bölgelerinde oluşan delikciklerdir. Nikel (II) klorür, klorür banyonun iletkenliğini ve anodun pasifleşmesini önleyerek daha kolay çözünmesini sağlamak amacıyla kullanılır.

Borik asit banyo çözeltisinin pH tamponlayıcısıdır. En belirgin özellik olarak;

- Yüksek akım bölgelerindeki pitting (karıncalanma, noktacıklanma) ve yanmayı engeller,
- Kaplamanın esnek olmasını sağlar,
- Katodun verimli çalışmasını sağlar.

Borik asit derişimi, istenen değerlerde olduğu zaman banyonun pH artışını minimum değerlere düşürür. Diğer açıdan bakıldığında, metal hidroksitlerin oluşumunu minimum değerlere azaltır. Bu da büyük önem taşımaktadır. Çünkü dikkat edilmediği takdirde hidroksit bileşikleri kaplama içine dahil olacaklardır. Bunu sonucunda yanma veya kırılmalık görülecektir. Normal koşullarda tavsiye edilen pH aralığı 3,8 – 4,2 dir.

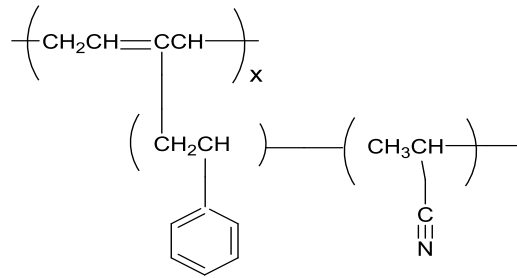
Katot akım yoğunluğu, kaplama tankındaki katot bölümlerinin birim yüzey alanına verilen akıma denir. Önerilen bileşimlerde çok geniş akım yoğunluklarında yanma görülmeden çalışılabilir. Derişik nikel banyolarında yüksek akımlarda çalışılabilir.

Anot akım yoğunluğunun hesaplanması ile katot akım yoğunluğu hesaplanması arasında bir fark yoktur. Uygulanan akım şiddetinin banyodaki toplam anot yüzeyine bölünmesi ile bulunur. Eğer titanyum bir anot sepeti kullanılıyor ise sepete uygulanacak akım yoğunluğu  $3,5 \text{ A dm}^{-2}$  altında tutulmalıdır. Bu değer tavsiye edilen üst limittir [23].

Banyo 50 – 60 °C sıcaklıkta çalışır. Bu nedenle, banyo çözeltisi çalışma sıcaklığına ısıtılmalıdır. Bu amaç için elektrikli daldırma ısıtıcıları kullanılabilir. Elektrolitin asidik olması nedeniyle bu daldırma ısıtıcıları asitlere dayanıklı materyallerden yapılmalıdır. En uygun olan materyaller teflon, cam, kuvars kaplı ısıtıcılardır [24].

#### 2.4. Akrilonitril Butadien Stiren (ABS)

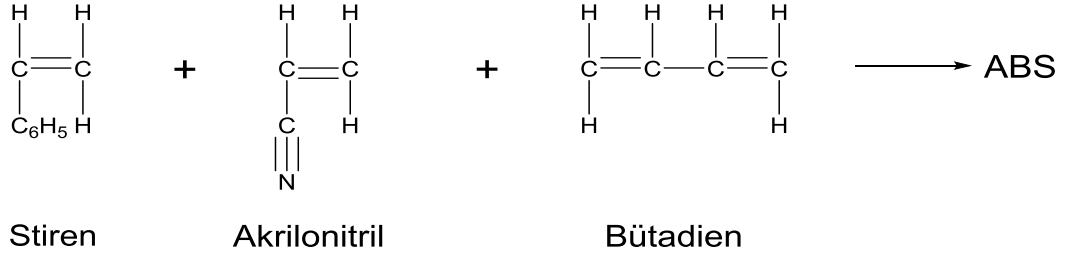
ABS plastikleri lastik gibi tok bir butadien ihtiva eden bir fazın, stiren - akrilonitril kopolimerinden oluşan sürekli fazın içinde tanecikler şeklinde dağılmasından meydana gelmektedir. ABS düşük sıcaklıklarda dahi sert, esnekliği olmayan, tok ve görselliği ön planda tutabilecek parlaklığa sahip bir malzemedir [25]. ABS beş ticari plastikten biridir. Diğer plastik ham maddeler ile kıyaslandığında iyi fiziksel özelliklere sahip ve sanayide kullanılan diğer plastiklerle kıyaslandığında oldukça ucuzdur [26]. ABS sanayide en çok kullanılan termoplastikler arasında yer almaktadır. Isıya dayanıklılığından dolayı beyaz eşya, güç donanım kabinlerinde, switch kutularında, elektrolit kaplamaya uygun olanlardan çeşitli otomobil sanayi ürünlerinde, tıbbi ürünlerde ve daha bir çok sektörde kullanılabilir. ABS üretimi ile hızla önem kazanmış ve günümüzde yaygın olarak kullanılan termoplastikler içinde yer almıştır.



Şekil 2.4. ABS'nin monomer yapısı

ABS polimerleri, şekilde şematik olarak gösterildiği gibi, akrilonitril, butadien ve stiren monomerleri reaksiyonu ile elde edilen bir terpolimer olup adını bu üç monomerin ilk harflerinden alır. Amorf termoplastikler sınıfındadır.





Şekil 2.5. ABS'nin zincir yapısı

ABS özelliklerini istenilen yönde modifiye etmek mümkündür. ABS ürün özellikleri yapıya çeşitli katkılar (yanmazlık, şeffaflık, vb. sağlayan) ve dolgu maddeleri (mekanik özelliklerini geliştiren) ilavesi veya ABS'nin diğer polimerlerle karışımlarının hazırlanmasıyla da değiştirilir.

ABS'nin elektriksel özellikleri geniş bir frekans aralığında oldukça sabit değerlere sahiptir ve en önemlisi sıcaklık ve nemden etkilenmemektedir. Genel amaçlı ABS'nin dielektrik direnci  $16 - 18 \text{ mV m}^{-1}$  ( $400 - 450 \text{ V mil}^{-1}$ ), ark direnci  $50 - 90 \text{ s}$  ve dielektrik sabiti  $2,4 - 3,3$ ' dür.

ABS polimerleri enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, şişirerek kalıplama veya haddeleme yöntemleriyle işlenebilir. Fakat en çok kullanılan teknikler enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyondur. İkincil işlemler olarak ısı ve soğuk şekillendirme sayılabilir. Bazı ABS çeşitleri standart metal - işleme aletleri ile soğuk şekillendirilebilir. İlk çekmede % 45' e varan ve bunu takip eden diğer çekmelerde ise % 35' lik çapta azalma elde etmek mümkündür. Başarılı bir çekme işlemi için yağlama gereklidir. Pres uygulamaları için sulu - yağlayıcı tipleri tercih edilir, susuz tipleri genellikle ön kaplama olarak kullanılır. Yüksek gerilme bölgelerinde görülen gerilimin azalması ile minimum olan veya beyaz pigmentlerce maskelenebilen gerilme - beyazlaşması görülebilir.

Yoğunluğu  $1,07 \text{ g cm}^{-3}$  dür. Suda batar, doymamış magnezyum klorür çözeltisinde yüzer. Çeşitli renkte kullanma imkanı vardır. Doğal rengi, fil dişi veya beyazdır. Bu özellik plastiğin üretimindeki polimerizasyon metodu ve kullanılan hammadde cinsine bağlıdır. A : B : S oranı  $20 : 30 : 50$  dir. ABS erimeye yaklaşık  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $350 \text{ }^\circ\text{F}$ ) de başlar ve sıcaklık arttıkça erimiş plastiğin viskozitesi düzgün şekilde düşer.

Yaklaşık 290 °C depolimerizasyonla ve oksidasyon reaksiyonuyla malzeme bozulur. Malzeme alev çıkana kadar ısıtıldığında sarı isli duman çıkarır ve akrilik alkalin gibi kokar ki bu da yanmış kauçuk kokusudur. Normal gradı kolayca yanar ve alev plastikten çekilse dahi yanmaya devam eder, yanan damlalar oluşur. Stiren plastiğin genel özelliği suda erimiş tuzlara, orta asit ve baza dirençlidir [25].

Özelliklerini iyileştirmek için ABS başka plastikler ile belirli oranlarda karıştırılıp mekanik özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Örneğin ısı ve darbe özelliklerini arttırmak amacı için PC ile karışımı, PVC ile karışım sağlanarak PVC'nin sertliği değiştirebilir. ABS'nin kuvvetlendirilmiş çeşitlerinde % 40' a kadar cam elyaf bulunabilir.

ABS polimer yapısı, bir çok dolgu maddelerinin karışım malzemelerinin, tür ve miktarına bağlı olarak değişik özellikler kazanır. PVC ve diğer halojenli malzemeler polimerin yanmaya karşı direncini artırır. Özgül ağırlık dolgunsuz polimer için 1,02 - 1,06 g cm<sup>-3</sup> olarak belirlenmiştir. Yük altında eğilme sıcaklığı 114 °C dır. Termoplastiklerin çoğunda olduğu gibi, malzemenin nemini almak, nem çekici özelliğini minimuma indirebilmek amacıyla kullanılmadan önce iki saat kadar 80 - 90 °C de kurutulmaktadır. Sanayide kırma olarak adlandırılan yani plastik enjeksiyon işleminde ikinci çevrimini gerçekleştirecek olan bu termoplastiklerin ham ve temiz olan malzemeyle karışım oranı maksimum % 20 seviyesinde olmalıdır. ABS termoplastiğinin çekme dayanımı 175 - 560 kgf cm<sup>-2</sup>, cam elyaf katkılı ABS de ise 773 kgf cm<sup>-2</sup>, karbon elyaf katkılı ABS de 1125 kgf cm<sup>-2</sup>, ABS - PVC alaşımında ise 635 kgf cm<sup>-2</sup> dayanımlarını gösterir.

#### **2.4.1. ABS'nin Uygulama Alanları**

Televizyon ve güç donanımı kabinleri, ızgara ve gövde panelleri, takım çantası, tıbbi emme pompaları, dekoratif eşya, oyuncak, telefon gövdeleri, büro ve iş makineleri gövde ve parçaları, boru ve bağlantıları, depo ve soğutucu iç astarları, çanta ve bavul (sert görünümde), tüfek dipçikleri, hassas ölçülü askeri amaçlı (antitank plastik mayın) ürünler, bina inşaat malzemeleri ve eğitim malzemeleri yapımında kullanılmaktadır [22]. Çizelge 2.3' de ABS plastiklerin avantaj - dezavantaj, uygulama alanları ve özellikleri ayrıntılı olarak verilmiştir [27].

Çizelge 2.3. ABS malzemesinin avantaj - dezavantaj, uygulama alanları ve özellikleri

Avantajları	Uygulama Alanları
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük fiyata üstün mekanik</li> <li>• Mukavet özellikleri</li> <li>• Düşük sıcaklıklarda bile darbe</li> <li>• Mukavemeti</li> <li>• Kimyasal direnç</li> <li>• Sert ve rijit</li> <li>• Kolay proses edilebilirlik</li> <li>• Güzel görünüm</li> <li>• Çeşitli renkte üretim</li> <li>• Düşük/yüksek parlaklık,</li> <li>• Pürüzsüz/pürüzlü yüzey kalitesi</li> <li>• Gıda tüzüğüne uygun</li> <li>• Boyanabilir, kaplama yapılabilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Genel plastik enjeksiyon parçalar</li> <li>• Bilgisayar kabinleri</li> <li>• Video, müzik seti</li> <li>• Telefon</li> <li>• Ofis gereçleri</li> <li>• Tükenmez kalemler</li> <li>• Taşıma, otomotiv</li> <li>• Stop lambası kabini</li> <li>• Gösterge paneli</li> <li>• Konsol</li> <li>• Koltuk kabini</li> <li>• Kapı panel destekleri</li> <li>• Ön ızgaralar ve aynalar</li> <li>• Beyaz eşya</li> </ul>
<p><b>Dezavantajları</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Opak</li> </ul> <p><b>Biçimlendirme</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Enjeksiyon</li> <li>• Ekstrüzyon</li> <li>• Şişirme</li> </ul> <p><b>Özellikleri</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Çok geniş bir alanda kullanılan çeşitli türleri vardır</li> <li>• Esnek ve sert olarak üretilebilir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrikli süpürge kabini</li> <li>• Mutfak robotu gövdeleri</li> <li>• Kontrol panelleri</li> <li>• Buzdolabı kapı sapları, panolar</li> <li>• Ekstrüzyon</li> <li>• Buzdolabı iç gövdeleri</li> <li>• Masa panelleri</li> <li>• Bazı gıda ambalajları</li> <li>• Opak levhalar</li> <li>• Duş panelleri</li> <li>• Kapılar</li> <li>• Bavullar</li> <li>• Traktör kabinleri</li> </ul>

ABS adı altındaki plastiklerin metalizasyonu yaklaşık olarak 30 yıl öncelerinden başlar. Elli yıl kadar önceleri iletken olmayan bazı süs eşyaları, dekoratif parçalar çok basit yöntemlerle üzerleri bakır ve nikel gibi metal kaplanmaktaydı [24]. Bu yöntemde parça üzerine çok ince yapışkan bir zambak sürülerek bunun da üzerine mikronize toz kömür püskürtülerek parçaya yapışması sağlanıyordu. Kuruduktan sonra da bakır veya nikel kaplanıyordu. Önce alkalik siyanürlü bakır, özellikle asitli bakır (kalın bir tabaka) kaplanarak üzeri koruyucu bir saydam vernikle kaplanıyordu, malzeme bakırdanmış görüntüsü veriyordu veya gümüş kaplanabiliyordu. Daha sonraki yıllarda ve halen bazı özel iletken olmayan alçı veya tahta, fiberglastan

mamul parçalar yüzeyleri iyice kurutulup temizlendikten sonra incelticisi olan, viskozitesi ayarlanabilen metalik gümüş tozları ihtiva eden bir lak, boya tabancası ile püskürtülüp yüzey iletken hale getiriliyor ve özellikle bakır, nikel, krom gibi metallerle kaplanılıyor.

#### **2.4.2. ABS Plastiklerin Kaplanması**

Plastikler yapıları gereği genelde iletken değildirler, parlaklıkları yoktur, yansıtıcılıkları düşüktür; güneş ışınlarıyla bozularak renk kaybına maruz kalırlar, plastikler genelde manyetik değildir ve aşınma dirençleri zayıf olabilir. Plastikler üzerine yapılan bir kaplama bütün bu özellik zaaflarını değiştirebilir ve plastiğin yüzeyi boyunca elektriği iletmesini sağlayabilir, plastiğe güzel bir görünüm kazandırabilir. Ayrıca malzemeye ilave dayanıklılık, sağlamlık, aşınma ve korozyon direnci verebilir. Üstelik metal kaplanan plastiğin ağırlığı, metal üzerine metal kaplanmış malzemelerin ağırlığından daha düşüktür.

Günümüzde plastik üzerine metal kaplama, yüzey işlem sektörünün önemli bir parçası haline gelmiştir.

Tüm plastikler için genel kaplama prensipleri;

- Yüzey temizlenir,
- Yüzey, mekanik ya da kimyasal aşındırılır,
- Yüzey elektrolitik kaplama için aktive edilir,
- Elektrolit kaplamada, astar olarak yüzey genellikle bakır yada nikel ile kaplanır.  
Artık yüzey iletken bir yüzey olarak işlem görebilir,
- Yüzeye son kaplama uygulanır.

Günümüzde ticari olarak çoğu zaman (% 90' dan daha fazla) kaplanılan plastik, Akrilonitril - Butadien - Stiren' dir. Bu malzeme aynı zamanda polimerize edilmiş üç farklı tür monomer bileşimini içerdiğinden "polimer alaşımı" olarak düşünülebilir. Geliştirilmiş dayanıklılık, yüzey işlem ve çevre şartlarına direnç özelliklerinden dolayı bu bileşim kullanılmaktadır [14].

Son yıllarda, ABS plastiklerin elektrolitik yöntemlerle kaplanması, yaygın kullanım alanı bulmuştur. ABS plastikleri kaplanması başlangıçta kimyasal olarak oldukça zor iken yeni yöntemlerle metal kaplama sektöründe ayrı ve özel bir yere sahip olmuştur. ABS plastiklerinin metalizasyonu iki yöntemle gerçekleştirilmektedir, bunlar vakum sistemi ve elektrolitik yöntemle metal kaplama olarak bilinmektedir. ABS' in diğer bazı türleri, geliştirilen bazı özel metotlarla kaplanabilmektedir, fakat en çok tercih edileni ABS plastikleridir [24].



Şekil 2.6. ABS plastiklerin ham ve metal kaplanmış görüntüleri



Şekil 2.7. Otomotiv sektöründe kullanılan ABS plastiklerinin metal kaplama örnekleri

### 2.4.3. ABS Plastiğinin Metal Kaplama İşlemi İçin Hazırlanması

ABS plastiğinin üzerine elektrolitik metal kaplama yapabilmek için öncelikle yüzey iletken bir hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için öncelikle bir dizi ön işlemlere ihtiyaç vardır. ABS Plastiği iletken bir hale getirmek için gerekli ön işlemler;

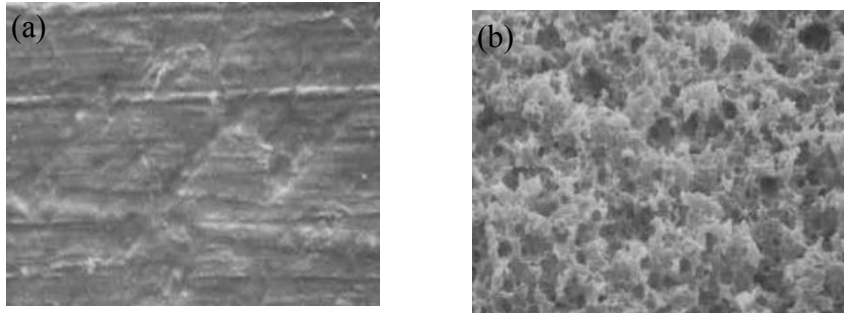
- Sıcak Yağ Alma
- Durulama

- Aşındırma
- Durulama
- Krom Giderme
- Durulama
- Nötralizasyon
- Durulama

**Sıcak Yağ Alma:** Bu işlem sıcak ve alkali ortamda gerçekleşir. İçeriğinde ıslatıcılar, silikatlar, fosfat gurupları, emülgatörler ve pH düzenleyiciler bulunan özel olarak üretilen derişik sıvı karışımlardır. Bu özel kimyasallarla hazırlanan banyolarda 50 - 60 °C sıcaklıkta plastik yüzeyinin temizlenmesi sağlanır. ABS plastiği metal kaplanması için öncelikle plastik yüzeyi çok temiz ve yağsız olmalıdır. Küçük parçalar (25 g' dan 35 g' a kadar olanlar) plastik sepetlerde, daha büyük parçalar ise polipropilen (PP) varillerde işlem görürler.

**Durulama:** Sıcak yağ alma işlemi alkali ortamda gerçekleştiğinden, plastik parçalar öncelikle bir asit çözeltisinden geçirilerek yüzey nötralize edilir ve suyla yıkanır.

**Aşındırma :** Aşındırma banyosunun içerisinde kromik asit ve sülfürik asit vardır. Sıcaklık 62 - 68 °C arasında değişir. Genel olarak 400 g L<sup>-1</sup> CrO<sub>3</sub>, 400 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d:1,84 g mL<sup>-1</sup> olacak şekilde hazırlanır. Aşındırmadaki amaç ABS yapısında bulunan butadien'i aşındırmaktır. Bu kimyasal aşındırmada, yüzeyin cam gibi olan düzgünlüğünü gözle görülemeyecek bir şekilde mikro aşındırmadır. Genel olarak aşındırma kabı, içi kurşun kaplı bir kazandır. Asit çözeltisini hazırlarken önce yarıya kadar deiyonize su konulur, bir miktar sülfürik asit yavaş yavaş ilave edilir, gerekli kromik asit katılır ve devamlı karıştırılır. Zaman içerisinde CrO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> analizi yapılarak eksilen miktarlar ilave edilmelidir. Havalandırma şarttır. Banyo kazanının üst tarafında hava emiş kanalları olmalıdır [24].



Şekil 2.8 a) Aşındırmadan önce b) Aşındırmadan sonra ABS, 5000x [28].

Metal tabaka ile ABS arasındaki güçlü bağın, aşındırma çözeltisinde bekletildikten sonra Van der Waals etkileşimi veya metalin kutuplanmış plastik yüzeyi ile olan elektron değerlik bağları gibi kimyasal güçlerden dolayı ortaya çıktığı literatürde rapor edilmiştir [29]. Heymann [30] ve Riedel [31], ABS morfolojisinin, plastik tabakada bulunan ve aşındırmada oluşan ve işlem aşamasında metal ile mikro gözeneklerin dolduğunu ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.8.b)).

**Durulama:** Parçalar su içerisinde 1 - 2 dakika bolca yıkanır.

**Krom giderme:** Plastik parça yüzeyindeki kromik asit ( $Cr^{6+}$  değerinden  $Cr^{3+}$  değerine) sodyum meta bisülfitle, HCl çözeltisinde krombisülfide indirgenerek krom giderilir.

**Durulama:** Parçalar su içerisinde 1 - 2 dakika bolca yıkanır.

**Nötralleştirme:** % 5' lik HCl çözeltisinde parçalar nötralize edilir. Banyo kazanı PP, PE veya sert PVC olmalıdır.

**Durulama:** Parçalar su içerisinde 1 - 2 dakika bolca yıkanır.

#### **2.4.4. ABS Plastik Üzerine Metal Kaplanması**

Ön yüzey işlemi yapılan ABS plastiğinin yüzey iletkenliği sağlanması için yüzeyin aktive edilmesi gerekmektedir.

**Aktivasyon I (ön aktivasyon):**

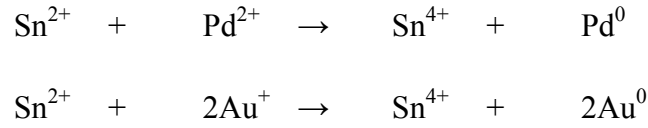
a)  $10 \text{ g L}^{-1}$   $SnCl_2$ ,  $40 \text{ g L}^{-1}$  HCl, sıcaklık  $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , bekleme süresi 1 - 2 dakika.

b)  $10 \text{ g L}^{-1}$   $PdCl_2$ ,  $40 \text{ g L}^{-1}$  HCl, sıcaklık  $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , bekleme süresi 1 - 2 dakika.

Aktivasyon banyoları genellikle 80 - 150 L arasında küçük miktarlarda hazırlanır. Pahalı ve hassas banyolardır ve sık sık değiştirilmeleri gerekir. Banyo kabı PP olmalıdır. 100 L bir aktivasyon banyosu hazırlamak için banyo kabına 80 L kadar deiyonize su konur, 4 litre derişik HCl katılır ve iyice karıştırılır. Ayrıca 1 kg  $SnCl_2$

azar azar çözülerek katılır ve sonra banyo 100 L' ye tamamlanır. Burada aşınan yüzeyde "aşındırma işleminden sonra" bir kalay ve paladyum film tabakası oluşur. Deiyonize su ile yıkama yapılır.

Paladyum ya da altın gibi değerli metal katalizörlerinin sulu çözeltisinde ABS yüzeyini aktive etmede aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir.



#### **Aktivasyon II (son aktivasyon):**

2,5 ile 10,0 g L<sup>-1</sup> arasında AgNO<sub>3</sub>, 10,0 ile 20,0 g L<sup>-1</sup> arasında amonyak.

Banyo kazanı PP veya PVC olmalıdır. Yaklaşık 100 L hazırlamak için banyo kabına 80 L deiyonize su alınır ve 400 - 500 gram gümüş nitrat çözülerek 1.3 ile 1.5 litre arasında derişik amonyak çözeltisi azar azar ve iyice karıştırılmak suretiyle ilave edilerek 100 L'eye tamamlanır. Bekleme süresi 30 ile 60 saniyedir, yüzeyde gümüş tabakası oluşur. Parça tam anlamıyla iletken hale getirilmiştir. Bundan sonra akımsız bakır ya da son yıllarda tercih edilen akımsız nikel kaplama ile elektrolitik kaplamaya hazırlanır. Bundan 10 - 12 yıl öncesine kadar uygulanan metot akımsız bakır idi. Daha sonra akımsız nikel kaplamalar uygulamaya başlandı. Bakırın tercih edilmemesindeki sebep, banyonun sık sık bozulması, sürekli filtrasyonu ve özellikle bakırın devamlı çökmesi idi. Akımsız nikelde ise bu tür problemler yaşanmamaktadır [24].

**Su ile yıkama, çalkalama:** Parçalar normal sıcaklıktaki su içerisinde 1 - 2 dakika süreyle bolca yıkanmalıdır.

Aktivasyonu yapılmış ABS parçalar, Bölüm 2.2 ve Bölüm 2.3' de anlatıldığı gibi sırasıyla akımsız kaplama ve astar kaplamadan sonra metal kaplamalar yapılmaktadır.



### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Yousefi, vd. (2009)**, yayımlamış oldukları çalışmalarında, oldukça düşük sıcaklıklarda  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve tiyoglikolik asit arasında gerçekleşen basit hidrotermal tepkime ile nanoçiçek kristal yapıları kalay sülfür sentezlemişlerdir. Daha sonra da SnS yapısını akrilonitril bütadien stiren (ABS) kopolimeri üzerine yerleştirmişlerdir. Polimer matriksinin termal özelliklerini ve kükürt sülfür'ün etkisini termogravimetri (TGA) analiz yöntemiyle incelemişlerdir. ABS'nin termal parçalanması sonucunda SnS varlığında daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymış olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, nanoçiçek kristal yapıları kalay sülfür ve nanokompozit yapılarını, X-Ray kırınım (XRD), Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ve atomik güç mikroskopisi yöntemlerini kullanarak aydınlatmışlardır. Ayrıca, koni kalorimetre ölçümlerinin ısı salma hızının SnS varlığında önemli oranda azaldığı rapor edilmiştir [32].

**Li ve Yang (2009)**, yayımlamış oldukları çalışmalarında, asidik ortamda akımsız olarak alüminyum taneli akrilonitril bütadien stiren, ABS plastik üzerine bakırın kaplanmasını başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları banyo bileşiminin % 15 bakır sülfat ve kütlece % 5 sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit ve asetik asit karışımları olduğunu makalelerinde belirtmişlerdir. Dört asit karışımına daldırılan Al taneli ABS üzerine bakır kristallerinin oluşturulduğu belirtilmiştir. Akımsız Cu kaplamaların hem oda koşullarında hem de 60 °C gerçekleştirildiği ve kaplanma hızının sıcaklık artışıyla önemli bir şekilde arttığı ifade edilmektedir. Araştırmada, ABS üzerine kaplanmış iletken bakır yüzeyi sadece  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  banyo bileşimi ile gerçekleştirilirken  $\text{HNO}_3$  çözeltisi eklenmemiştir. Banyo bileşimine  $\text{HNO}_3$  çözeltisi eklendiğinde kaplamanın olası başarısızlıkları tartışılmıştır. ABS yüzeyine akımsız bakır kaplamalar, taramalı elektron mikroskopu (SEM), ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. ABS üzerine iletken Cu yüzeyinin yapışma özelliği belirlenmiş ve mükemmel mukavemet sağladığı rapor edilmiştir. Araştırmacıların geliştirdiği asit banyo bileşimleri, plastik (POP) üzerine kaplamada akımsız Cu kaplama yönüyle daha fazla alternatif oluşturacağını iddia etmişlerdir [33].

**Shu ve Wang (2012)**, çalışmalarında akrilonitril bütadien stiren (ABS) yüzeyini metal ile kaplamak için geleneksel yöntem olan kromik asit ile yüzey aşındırma ve paladyum ile yüzey aktivasyonu işlemine alternatif olan çevre ile dost yüzey aşındırma ve aktivasyon yöntemlerini araştırmışlardır. Deneylede 1,0 mm kalınlığında ve 40 mm x 25 mm boyutlara sahip ABS örnekler kullanılmıştır. Aşındırma işleminden önce ABS örneklerin yağ alma ve kabartma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MnO<sub>2</sub> kolloid çözeltisi içerisinde (sülfürik asit 12,3 M, MnO<sub>2</sub> 30 g L<sup>-1</sup>) 70 °C’ de yaklaşık 20 dakika yüzeyi aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından ABS örnekleri 50 °C’ de üç dakika nötralizasyon çözeltisinde (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 0.22 mol L<sup>-1</sup> ve sülfürik asit 1,84 M) kalan MnO<sub>2</sub>’ yi uzaklaştırmak için bekletilmiş ve böylece ABS’nin pürüzlü yüzeye sahip olduğunu yani, karboksil ve hidroksil gruplarının yüzeyde oluştuğunu belirtmişlerdir. ABS örnekleri CuSO<sub>4</sub> çözeltisinde 25 °C’ de 10 dakika bekletilerek Cu<sup>2+</sup> iyonlarının ABS yüzeyine adsorplanması gerçekleşmiştir. Çalışmada, dimetil amin boran (DMAB) çözeltisinin absorpsiyonu ve indirgenmesiyle bakır parçacıklarının, SnCl<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub> kolloid çözeltisinin yüzey aktivasyon işlemi görevi gördüğü gibi ABS yüzeyi üzerine biriktiği rapor edilmiştir. Güçlü indirgenme reaktifi olan DMAB’nin 55 °C’ de üç dakikada indirgenmesi aşağıdaki tepkime ile gösterilmektedir.



Akımsız bakırı banyo bileşimi, bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 10 g L<sup>-1</sup>), bakır iyon kaynağı, kompleksleştirici reaktif olarak etilen diamin tetra asetik asit sodyum tuzu (EDTA·2Na, 30 g L<sup>-1</sup>), indirgeyici reaktif olarak glioksilik asit (CHOCOOH, 10 g L<sup>-1</sup>), yüzeyi aktive edici ajan olarak polietilen glikol (PEG, 1000 M<sub>w</sub>, 0,5 g L<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Çözeltinin pH’ ı 12,5 olarak NaOH (3 mol L<sup>-1</sup>) ile ayarlanmış ve banyo sıcaklığı 60 °C’ de sabit tutulmuştur. Son olarak araştırmacılar, akımsız kaplama işleminden sonra 60 dakika ve 0,03 A cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda, oda sıcaklığında bakır kaplamayı gerçekleştirmişlerdir. Kaplama kalınlığının yaklaşık 20 µm kalınlığında olduğunu belirtmişlerdir. İki saat 110 °C’ de tavlama işlemi de yapılmıştır. Araştırmada, ABS yüzeyi ve akımsız bakır filmi arasındaki yapışma etkinliği hakkındaki CuSO<sub>4</sub> ve dimetil amin boran derişimlerinin etkileri, sıcaklık düşüşü, zaman gibi parametreler incelenmiştir. Ayrıca, ortalama yüzeyde tutunma

etkinlikleri  $1,31 \text{ kN m}^{-1}$  değerine ulaşırken bu değer  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$  kolloid çözeltisi ile hazırlanan yüzeylerde yaklaşık  $1,19 \text{ kN m}^{-1}$  olduğunu rapor etmişlerdir [34].

**Bazzaoui, vd. (2012)**, yayımladıkları çalışmalarında, akrilonitril bütadien stiren (ABS) plastik yüzeyine elektrolizle nikel kaplamayı krom ve paladyum ön işlemine gerek olmadan başarılı bir şekilde gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, ABS yüzeyinin polipirol (PPy) ile kaplandığı zaman, ABS örneklerinin elektrokimyasal olarak kaplanabileceğini iddia etmektedirler. Bu işlemlerin hızlı, ekonomik ve üç aşama içerdiğini belirtmektedirler. Öncelikle, ABS üzerine PPy' nin kimyasal kaplanması, ikincisi bakır kaplama ve sonunda nikel kaplama basamaklarından oluştuğunu ifade etmektedirler. Araştırmacılar, homojen ve yapışma özelliği oldukça iyi olan PPy' ün, pirol monomer ve yükseltgeyici olarak demir (III) klorür kullanarak ABS levha üzerine kimyasal olarak sentezlendiğini belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında, ABS levhaların üzerine PPy kaplanması şu şekilde gerçekleşmiştir: ABS levhalar  $0,3 \text{ M}$  ( $75 \text{ mL}$ ) pirol çözeltisine daldırıldıktan 1 saat sonra  $0,9 \text{ M}$  lık  $\text{FeCl}_3$  ( $25 \text{ mL}$ ) çözeltisi damla damla monomer çözeltisine eklenmiştir. ABS levha yüzeyinde polimerleşme, çözelti karıştırılarak 2 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş PPy / ABS distile su ve metanol ile defalarca yıkanmıştır.

Elektroliz işlemleri  $200 \text{ mL}$  beher içerisinde bakır kaplanacaksa bakır, nikel kaplanacaksa nikel anot metalleri kullanılmıştır. Katot olarak PPy / ABS kullanılmıştır. Elektrolitik kaplama nikel banyo bileşenleri ve şartları;  $270 \text{ g L}^{-1}$   $\text{NiSO}_4$ ,  $90 \text{ g L}^{-1}$   $\text{NiCl}_2$ ,  $45 \text{ g L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ , sıcaklık  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH' ı 5, akım yoğunluğu  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  olarak verilmektedir. Elektrokimyasal deneyler potansiyostat / galvonostat ile üç elektrot tekniği kullanılarak; çalışma elektrotu PPy / ABS, paslanmaz çelik karşı elektrot ve Ag / AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. Yapışma ölçümleri standart sellotape test yöntemi ile yapılmıştır. Küçük kare şeklinde film kesildikten sonra bant yüzeye yapıştırılmakta ardından da yüzeyden sıyırılmaktadır.

Sonuç olarak, bakır ve nikelin endüstriyel banyo bileşiminden yararlanarak galvanostatik olarak kaplandığını rapor etmişlerdir. Metalik kaplamaların homojen ve yüzeye % 100 tutunduğu belirtilmiştir. Bakır ve nikelin kalınlıklarının elektroliz

sürelerine bağlı olduğunu, akım yoğunluğu arttıkça, bakır ve nikel kalınlıklarının arttığı belirtilmiştir. Çalışmada, SEM, X - ışını haritası ve enerji dağılım X - ışını (EDS) analizleri ile kaplamaların homojen, kalın ve kuvvetli yapışma özelliğine sahip olduğu tartışılmıştır. Dönüşümlü voltamogramların elektrokaplama ABS örnekleri çıplak basit metalle aynı davranışta olduğunu göstermektedirler. Araştırmacılar ayrıca, bu orijinal kaplama tekniğinin hem ekonomik hem de ekolojik bir kaplama tekniği olduğunu rapor etmişlerdir [35].

**Walsh, vd. (2008)**, çalışmalarında elektrokimyasal olarak metal kaplamalarda porozitenin belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır. Porozite ve korozyonun belirlenmesinde alüminyum ve çelik üzerine akımsız nikel kaplama ve ABS polimerine akımsız bakırın onun da üzerine altın kaplama yapılarak üç farklı metal - substrat sisteminin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Altın kaplamanın kalınlığı 75 ile 190 nm arasında değişirken nikel kaplamanın kalınlığı 24 µm olarak verilmiştir. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci metotları metal kaplı substratların korozyon hızlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Alüminyum örnekleri % 5' lik NaCl çözeltisinde incelenirken, kaplanmış çelik ve ABS örnekleri sırasıyla 0,125 M sülfürik asit ve 0,1 M NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinde 298 K' de korozyon davranışları incelenmiştir. Akım - zaman ve anodik polarizasyon davranışlarını da incelemişlerdir [36].

**Oh, vd. (2012)**, yapmış oldukları çalışmalarında, çevre ile dost, kimyasal olarak modifiye edilmiş, grafen yaprakları kullanarak plastik substrat üzerine akımlı nikel kaplama yapmışlardır. İletken yüzeyi sağlamak ve akımlı kaplama yapmak için geleneksel ön işlemler ya da akımsız metal kaplama tekniği kullanmadan kaplama gerçekleştirmişlerdir. Grafen oksit çözeltisi Polietilen Tetra Ftalat (PET) yüzeyine kendi kendine yapışmakta, ardından buharlaşma ile PET yüzeyinde 6,5 µm grafen oksit tabakasını oluşturmuşlardır. Daha sonra, GO / PET filmi kimyasal ve termal olarak PET substratı üzerinde grafen oksit tabakasından indirgenmiş grafen oksite (RGO) dönüştürülmüştür. RGO kaplı PET filminin direnci cm<sup>2</sup> başına 100 Ω olarak belirlenmiştir. RGO / PET filmi üzerinde akımlı nikel kaplama sabit akım şartları altında gerçekleştirilmiş, PET filminin yüzeyi herhangi bir boşluk olmadan nikel metali ile kaplandığını rapor etmişlerdir.

Araştırmacılar grafen oksitin hazırlanması, indirgenmiş grafen oksit ve RGO / PET filmi üzerine nikel kaplamayı ayrıntılı olarak açıklamışlardır [37].

### **1) Grafen oksit çözeltisinin hazırlanması**

10,0 g grafit 250 mL sülfürik asit çözeltisi ile buz banyosunda karıştırılmaktadır. 30,0 g  $KMnO_4$  ile karıştırılarak çözeltiye eklenerek 35 °C' de tepkime iki saat devam etmekte, daha sonra tepkime karışımı oda sıcaklığında soğutulurak deiyonize su ile 1 L' ye seyreltilmiştir. 30,0mL % 36' lık  $H_2O_2$  karışıma eklenip safsızlıkları uzaklaştırmak için 20 dakika karıştırılmıştır. Karışım % 5' lik HCl çözeltisi ve distile su ile birkaç kez yıkama işlemi yapılır. Karışım alınarak kurutulur. Grafen oksit dağılımı 50 mg GO ve 50 mL distile su karışımı içerisinde 4 saat boyunca ultrasonik banyoda çalkalanır. Çözelti daha sonra santrifüj yolu ile ayrılır.

### **2) PET üzerine GO birikimi ve GO yüzeyinin indirgenmesi**

PET üzerine GO birikiminden önce azot ve argon atmosferinde ön işleme tabii tutulur. Hazırlanan GO çözeltisi PET filmi üzerine biriktirilir ve 60 °C' de 24 saat boyunca kurutulur. Bu işlemden sonra, kendi kendine yüzeye yapışmış GO yaprakları GO / PET oluşumunu geręekleřtirmiř olacaktır. Daha sonra, GO / PET filmi hacimce 1 : 18 oranında HI ve  $CH_3COOH$  karışımı içerisine 90 °C' de bir saat işlem görmek için daldırılır. Böylelikle GO yüzeyi indirgenmiş grafen okside dönüştürülmüş olacaktır. Ek ısıtma işlemi etüvde 24 saat boyunca 200 °C' de yapılır.

### **3) RGO/PET filmi üzerine akımlı nikel kaplanması**

Nikel kaplama banyosu içerisinde RGO/PET filmi katot olarak, nikel ise anot olarak kullanılır. Nikel kaplama banyo bileşimi 350 g  $L^{-1}$   $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , 45 g  $L^{-1}$   $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 45 g  $L^{-1}$  borik asitten oluşmaktadır. Kaplama akım değeri 50 °C' de 0,2 A dir [37].

**Kang, vd. (2010)**, yapmış oldukları çalışmalarında, akımsız kaplama işleminde önce ABS plastik malzemenin kromik asit aşındırma işlemine alternatif çevre ile dost aşındırma işlemi geliştirmişlerdir. Deneylerde kullanılan ABS plastiklerin boyutlarının 30 mm x 40 mm x 1 mm olduğu belirtilmiştir. ABS plastik malzemeyi

akımsız yöntemle kaplamak için plastik yüzey ile plaka arasında mekanik olarak yapışma gücünü arttırmak için ABS plastik yüzeyi üzerinde ince delikler olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu mikro delikleri oluşturmak için, yüzey çevre dostu kimyasal köpürme ajanı ile homojen bir şekilde daldırma ya da doğrudan uygulama yöntemi ile kaplanmıştır. Kimyasal köpürme maddesi olarak MS140D (Dongjinsemichem Corporation (Seul, Kore)) kullanılmıştır. Köpürme maddesi metanol çözücü ile kimyasal olarak karıştırılarak çevre dostu dağıtıcı elde edilmiştir. Kimyasal köpürtücü ajanın etkili bir şekilde dağılımı için, 24 kHz' lik ultrasonik karıştırıcı ile üç dakika boyunca uygulama yapılmış ve kızılötesi (IR) ısıtıcı ile sıcaklık aralığı 110 - 120 °C arasında köpürme gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, numune yüzeyleri ultrasonik bir banyo içinde metanol ve distile su ile normal bir yıkama ve durulama işlemi ile temizlenmiştir. Daha sonra, numuneler BK1036 emülsiyonu ve inceltici olarak kullanılan metanol içinde bekletilmiştir. Emülsiyonun ve incelticinin hacim oranları 1 : 20 olduğu belirtilmiştir. İnceltici, oda sıcaklığında tam olarak buharlaştırılmadan önce numuneler yaklaşık bir saniye kadar daha önce hazırlanan dağıtıcı içerisine daldırılmıştır. Bu uygulamadan sonra numuneler 2 ila 4 dakika arasında açık havada kurutulmuştur. Daha sonra, bir dakikalığına IR ısıtıcı ile uygulanmıştır. Araştırmacılar, yüzey kurutulduktan sonra, yüzeyin ABS plastiğin camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığını rapor etmişlerdir. Kimyasal köpük maddelerinin prolizle yüzey üzerinde ince delikler yapmış olduğunu belirtmişlerdir. İnce delik oluşumu için optimum koşulları bulmak amacıyla; çözücü, dağıtıcı ve kimyasal köpüklendirme maddesinin karışım oranları araştırılmıştır. Üç farklı dağıtıcı olarak kullanılan 20 mL metanol içerisinde kimyasal köpük maddesi miktarları sırasıyla 0,05 g, 0,2 g ve 0,6 g dır. Aşındırma işleminin ardından, yüzey nikel ile kaplanmıştır. ABS plastik ve nikel plaka arasındaki yapışma mukavemetinin çapraz - kesme yöntemi ile test edildiği rapor edilmiştir. Aşındırma işlemi öncesi ve sonrasında, ABS plastiklerin yüzey morfolojilerinin taramalı elektron mikroskobu ile gözlendiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, kimyasal köpürtme ajanı olan yeni aşındırma tekniğinin geleneksel aşındırma yöntemi olan kromik asit ile aşındırma tekniğinden daha basit ve çevre dostu olduğunu ve yüzeye yapışma mukavemetinin oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir [38].

**Uluşen (2008)**, yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında, plastiklerin sağladığı avantajları ve onların günlük hayatta vazgeçilmez olduğunu belirtmiştir. Kolay elde edilmeleri, maliyetlerinin az olması, işlenmelerinin kolay oluşu gibi özellikleri başlıca avantajlar olarak göze çarptığını rapor etmiştir. Tüm bu avantajlara rağmen gerekli olduğu yerlerde çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla takviye edilmeleri gerektiğini ve plastik esaslı kompozitlerin bu ihtiyaçlardan dolayı ortaya çıktığını çalışmasında belirtmiştir. Kullanım alanlarının artmasına bağlı olarak plastiklerden farklı beklentiler doğduğunu ve bunlardan birinin de yüzeyinin metal ile kaplanması olduğu ifade edilmiştir. Günümüzde gerek dekoratif görünüm, gereksede kazandırdığı çeşitli mekanik özellikler sebebiyle plastiklerin yüzeyi kimyasal yollarla metal kaplanmaya başlanmış ve bu bir sektör haline gelmiştir. Fakat günümüz şartlarında uygulanabilirlik açısından sadece ABS (Akronitril - Butadien - Stiren) kimyasal olarak metal ile kaplanabilmektedir. Araştırmacı çalışmasında, ABS plastikler için kimyasal kaplama yöntemini araştırmış ve polipropilen (PP), polivinil klorürü (PVC) ve cam elyaf takviyeli plastik malzemeler için çeşitli kaplama çalışmalar yaparak çıkan sonuçları değerlendirmiştir [39].

**Tang, vd. (2008)**, ABS plastiklerin yüzey aktivasyon işlemini, yeni, daha düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntemle, bir çeşit biyopolimer kullanarak kimyasal adsorpsiyonla substrat üzerine metal katalizörü sabitleyerek gerçekleştirmişlerdir. Yağı alınmış ABS örnekler, oda sıcaklığında 40 mL (% 30) hidrojen peroksit ile 160 mL sülfürik asit (% 98) karışımı içerisine daldırılarak hafif bir şekilde aşındırma sağlanmıştır. Aşınmış ABS örnekler durulandıktan sonra, lineer bir polisakkarit olan % 1' lik citosan (CTS) içeren % 1' lik asetik asit çözeltisinde oda sıcaklığında 5 dakika ve daha sonra 60 °C' de 30 dakika bekletildiği rapor edilmiştir. Ardından, ABS - CTS plakalar, 40 °C' de 5 dakika süre ile Paladyum klorür ( $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ : 0,2 g L<sup>-1</sup>, HCl: 2 g L<sup>-1</sup>) içeren çözeltiye daldırıldığını, durulandığını ve sonra sodyum hipofosfit çözeltisinde 40 °C' de iki dakika süreyle indirgenmenin gerçekleştirildiği ve plakanın ABS - CTS - Pd yapısında olduğu belirtilmiştir. Aktive edilmiş substrat (ABS - CTS - Pd), akımsız nikel banyo çözeltisinde 40 °C' de 20 dakika süre ile nikel kaplandığı ifade edilmiştir.

Her bir basamaktaki işlemlerden sonra, ABS yüzeyleri tepkime mekanizmasının aydınlatılması için XPS ile yüzey analizlerini incelediklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, geleneksel metotlardaki fiziksel adsorpsiyonun yerine, kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştirilen yeni yöntemin kaplama tabakasının ve substratın mukavemetini arttırdığını rapor etmişlerdir. Aktive edilmiş ABS yüzeyi üzerindeki nikel birikiminin akımsız nikel kaplama çözeltisi içine daldırılmış kadar kısa sürede gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sıkı, yoğun ve sürekli yapıda Ni/P kaplamalar elde edildiğini iddia etmişlerdir. Aktive ve Ni/P kaplama yüzeylerinin mikro yapıları görüntülerini SEM ile karakterize etmişlerdir. Araştırmacılar, ABS yüzey aktivasyon işleminin büyük ölçekli ticari üretim tesislerinde uygulanabilir, düşük maliyetli ve çevre dostu süreç olduğu sonucuna varmışlardır [40].



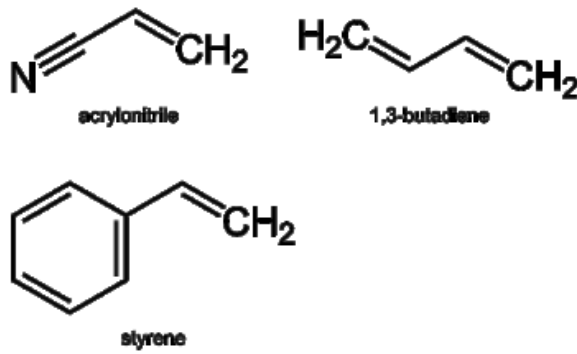
## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1. ABS Kaplamalarda Ve Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı.

#### ABS

Akrilonitril Bütadien Stiren



Şekil 4.1. Akrilonitril Bütadien Stiren'nin (ABS) kimyasal yapısı

#### Kromik Asit

5 g  $K_2Cr_2O_7$  5 mL distile saf suda çözülür, yavaşça 100 mL derişik sülfürik asit katılır. Sıcaklık bu sırada 70 - 80 °C' a ulaşır. Karışım yaklaşık 40 °C' a soğutulur ve cam kapaklı bir şişeye alınarak saklanır. ABS plastiklerinde yüzeyi aşındırmak için kullanıldı.

#### Paladyum - Kalay çözeltisi

ABS yüzeylerini aktive etmek için kullanıldı.

#### Akımsız Nikel çözeltisi

Paladyum çözeltisi ile aktive edilmiş ABS plastikler akımsız nikel çözeltisinde beş dakika bekletilerek yüzey tamamen iletken hale getirildi.

#### $H_2SO_4 + MnO_2$ Kolloid Çözeltisi

ABS yüzeyini aşındırma işlemi için kullanıldı.

#### Pirol

ABS yüzeyini kaplamak için kullanıldı.

#### $FeCl_3$

Pirolü ABS yüzeyinde yükseltmek için kullanıldı.

**Metanol**

Yıkama işlemlerinde kullanıldı.

**Etanol**

Yıkama işlemlerinde kullanıldı.

**Aseton**

Yıkama işlemlerinde kullanıldı.

**NiSO<sub>4</sub>**

Elektrokimyasal kaplama işlemlerinde kullanıldı.

**NiCl<sub>2</sub>**

Elektrokimyasal kaplama işlemlerinde kullanıldı.

**NaH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**

Kaplama işlemlerinde tampon çözeltisi olarak kullanıldı.

**CuSO<sub>4</sub>**

Elektrokimyasal kaplama işlemlerinde kullanıldı.

**K<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

Elektrokimyasal kaplamalarda kompleksleştirici olarak kullanıldı.

**K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**

Pirölü ABS yüzeyine yükseltgemek için kullanılmıştır.

**Elektrotlar**

- **Çalışma Elektrotu:** ABS plastik 20 x 50 x 2, 1 mm ve iç çapı 19 mm olan dış çapları sırasıyla 22,5 mm ve 24,4 mm, yüksekliği 22,9 mm olan silindir parçalardır.
- **Karşı Elektrot:** Bakır anot, Nikel anot

**Distile su cihazı**

Elektrokimyasal çalışmalarda GFL Marka 2004 model 4 L / saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

**Isıtıcı manyetik karıştırıcı (VELP)**

Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

### **Kontak termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı**

Sabit sıcaklıktaki deneysel çalışmalarda kullanıldı.

### **Etüv**

Kaplı elektrotları kurutmak ve tavlama amacıyla Memmert marka etüv kullanıldı.

### **Kumpas**

ABS yüzeylerinin boyutlandırılmasında kullanıldı.

### **Doğru Akım Kaynağı**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Araştırma Laboratuvarında bulunan TT T-ECHNI-C DC POWER SUPPLYh-303D model, değişken akım ve potansiyel kontrollü cihaz doğru akım kaynağı olarak kullanıldı.



Şekil 4.2. Doğru akım kaynağı ile akımlı metal kaplama genel görünümü

### **Numune parlatma cihazı**

Ontaş Marka 250 mm disk çapı ve maksimum dönme hızı 300 devirli numune taşlama - parlatma makinesi ile ABS yüzeylerini ölçülendirmede kullanıldı.

### **Analitik terazi**

Kimyasal maddelerin tartılması için Denven marka 0,1 mg' a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

### **Ultrasonik banyo**

Çözelti hazırlanması sırasında katı maddeleri çözücüde çözmek ve yüzey temizleme işlemlerinde ELMA marka S60 model ultrasonik banyo kullanıldı.

### **Dijital termometre (NEL)**

Çözeltilerin sıcaklıklarını kontrol etmek amacıyla NEL ET101 marka termometre kullanıldı.

### **Işık mikroskobu**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünün bulunan OLYMPUS Marka E330-ADU1.2X model ışık mikroskobu kullanıldı.

### **Bilgisayar**

Verilerin değerlendirilmesinde ve verilerin saklanmasında kullanıldı.

## **4.2. Yöntem**

Araştırmada kullanılan 2,0 cm x 5,0 cm x 0,21 cm ve iç çapı 1,9 cm olan dış çapları sırasıyla 2,25 cm ve 2,44 cm, yüksekliği 2,29 cm olan silindirik boyutlarında ABS plastik parçaları çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. ABS plastiklerin üzerine metal kaplanmasında, ABS numune yüzeyleri iki ayrı yöntemle aktive edilerek metal kaplamaları yapılmıştır. Çevreye zararlı kimyasal maddeler içeren ve aşındırma banyosu olarak kromik asit ve sülfürik asit, aktifleştirici olarak Pd-Sn çözeltisine alternatif çevre ile dost, aşındırıcı  $MnO_2 + H_2SO_4$  kolloid çözeltisi, aktifleştirici nikel (II) asetat ya da kobalt (II) klorür çözeltileri kullanılarak  $NaBH_4$  veya  $Na_2S_2O_4$  ile indirgeme yapılmıştır. Ayrıca, yine çevreyle dost ve endüstriyel olarak Polipirol yüzey aktifleştirme işleminin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

### **4.2.1. Aşındırma Ve Aktivasyon İşlemleri**

Aşındırma banyosu kromik asit ve sülfürik asit içermekte ve aşındırma sıcaklığı 62 - 70 °C arasında değişmektedir. Aşındırma banyosu, 400 g L<sup>-1</sup> CrO<sub>3</sub>, 400 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d:1.84 g mL<sup>-1</sup>) olacak şekilde hazırlanmıştır. Asit çözeltisi hazırlarken önce yarıya kadar distile su koyuldu, bir miktar sülfürik asit yavaş yavaş ilave edildi, gerekli kromik asit eklendikten sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Pürüzsüz ABS yüzeyinde mikro çatlaklar oluşturmak amacıyla yaklaşık 70 °C'de iki saat süre ile aşındırma işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemdeki amaç ABS'nin yapısında bulunan butadien'i aşındırmaktır. Daha sonra asit banyosundan çıkan malzemeler bol su ile

durularak krom giderme işlemi yapıldı. Sodyum meta bisülfitle hazırlanan çözeltide 40 - 50 °C arasında üç dakika bekletilip ( $Cr^{6+}$  değerinden  $Cr^{3+}$  değerine) indirgenerek krom giderimi yapıldı. Su ile bolca yıkanıp % 5' lik HCl çözeltisinde parçalar nötrale edildi, tekrar su ile yıkanıp ardından, % 10' luk paladyum / kalay çözeltisinde üç - beş dakika bekletilerek yüzey aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Sonrasında tekrar distile su ile bolca yıkanması gerekir, aksi halde akımsız nikel kaplama banyosuna metalik kirlilik taşınması yanı sıra, nikel kaplama çözeltisi içerisindeki nikel iyonlarının bu kirlilikler ile reaksiyona girerek çökmesine neden olur.

#### **4.2.2. Alternatif Aşındırma Ve Aktivasyon İşlemleri**

Aşındırma banyosu  $MnO_2$  ve  $H_2SO_4$  içermekte ve aşındırma sıcaklığı 62 - 70 °C arasında değişmektedir. Aşındırma banyosu; 30 g  $L^{-1}$   $MnO_2$  1 L' lik balon jöjeye alınıp 12,3 M  $H_2SO_4$  ilavesi ile bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır. Pürüzsüz ABS yüzeyinde mikro çatlaklar oluşturmak amacıyla yaklaşık 70 °C' de iki saat süre ile aşındırma işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemdeki amaç, ABS'nin yapısında bulunan butadien'i aşındırmaktır. Daha sonra asit banyosundan çıkan malzemeler bol su ile durularak nötrale edildi. Nötralizasyon için, 0,22 M  $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$  alınıp üzerine 1,84 M  $H_2SO_4$  ilave edilerek hazırlanan çözelti kullanıldı. Nötralizasyon işlemi 50 °C' de üç dakika bekletilerek yapıldı. Ardından bol su ile yıkanarak aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Aktivasyon;  $Ni(OOCCH_3)_2$  yada  $CoCl_2$  her ikisi içinde % 5' lik hazırlanan çözeltide 60 °C' de üç dakika bekletilerek durulama yapmadan, nikel yada kobalt iyonlarının indirgenmesini, aşınmış yüzeyde gerçekleştirmek için 1 M  $NaBH_4$  veya 1 M  $Na_2S_2O_4$  çözeltilerine daldırılarak bir dakika bekletildi bu işlem yüzey tamamen kaplanana kadar birkaç defa tekrarlandı, böylece ABS malzemelerinin yüzeyi tamamen aktive edilmiş oldu. Ancak  $NaBH_4$  ile indirgeme işlemi  $Na_2S_2O_4$  ile yapılan indirgeme işlemine göre daha hızlı gerçekleştiği gözlemlendi ve bu durum Bölüm 5.2' de tartışıldı.

#### **4.2.3. Akımsız Metal Kaplama**

Yüzeyi aktive edilmiş ABS plastikler, akımsız nikel çözeltisi kullanılarak tamamen iletken hale getirilmiştir. Akımsız nikel banyo bileşiminde; nikel (II) klorür

(NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 10 g L<sup>-1</sup>) nikel iyon kaynağı, kompleksirici reaktif olarak sodyum sitrat (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.5/2H<sub>2</sub>O, 10 g L<sup>-1</sup>), indirgeyici reaktif olarak, sodyum hipofosfit (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, 20 g L<sup>-1</sup>), hidroflorik asit (HF, 5,0 cm<sup>3</sup>) kullanılmıştır. Çözeltinin pH' ı 6,5 olacak şekilde ayarlanmış ancak amonyak ilave edilerek pH 9 olarak ayarlandığında reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Banyo sıcaklığı 20 - 40 °C' de arasında ve reaksiyon süresi beş dakika olmuştur. İletken hale gelen ABS plastikleri distile su ile bolca yıkanarak temizlenmiştir.

#### 4.2.4. Akımlı Metal Kaplama

Asitli bakır kaplamada, akımsız nikel kaplamadan çıkmış ABS malzemeler için dekoratif metal kaplamalar öncesi astar kaplamadır. Malzeme iletkenliği yüksek olan bakır ile kaplanarak sonraki kaplamalara hazırlanır. Asitli bakır banyo bileşiminde; Bakır sülfat pentahidrat (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 250 g L<sup>-1</sup>), sülfürik asit (% 98' lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mL), parlaticı olarak tiyoüre (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 1,0 g L<sup>-1</sup>), çözeltinin iletkenliğini arttırmak için sodyum klorür (NaCl, 50 mg L<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Bakır anot (% 99,99), sıcaklık 20 °C ve akım yoğunluğu 5,8 A dm<sup>-2</sup> uygulanmıştır [14]. Kaplama yapmak için banyoya daldırılan ABS malzemeler uzun süre banyoda akımsız bekletilmemeli hemen akım uygulanmalıdır. Akım uygulanmadan uzun süre elektrolit içerisinde bekleyen numuneler akımsız olarak bakır kaplanacağından, akımlı kaplamanın yüzeye zayıf tutunmasına ve kaplamanın soyulmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, bakır kaplama yapıldıktan sonra, kaplanmış ABS malzemelerin hava ile uzun süre teması engellenmeli ve beklemeden nikel kaplama işlemi yapılmalıdır. Aksi takdirde bakır kaplı yüzey hava ile temasında hemen oksitlenir ve bu oksit tabakası kusurlu kaplamalara neden olabilir.

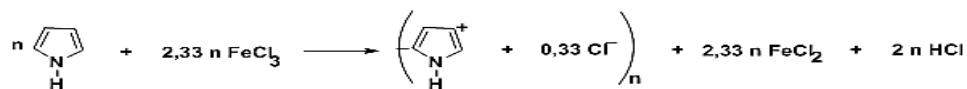
Asitli bakır kaplamadan çıkmış ABS malzemeler dekoratif nikel ile kaplandı. Nikel banyo bileşiminde; Nikel (II) sülfat hepta hidrat (NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 250 g L<sup>-1</sup>), nikel (II) klorür heksahidrat (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 50 g L<sup>-1</sup>), borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40 g L<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Nikel anot (% 99,99), sıcaklık 50 - 55 °C ve akım yoğunluğu 1,5 A dm<sup>-2</sup> uygulanmıştır [14]. Kaplama süresi 10 dakika tutulmuş ve kaplama esnasında kaplanan parça elle ileri geri hareket ettirerek hem difüzyon aşırı gerilimi engellenmiş olup hem de kaplama kalitesi artırılmıştır. Bakır kaplandıktan sonra,

ABS malzemelerin distile su ile bolca yıkanmasına dikkat edilmelidir, aksi takdirde nikel kaplama banyosuna bakır iyonları taşınarak metalik kirlilik oluşturacaktır. Bu durum, kaplama kalitesini etkileyerek yüzeyde siyah dumanlı kaplamalar meydana getirecektir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise, ABS malzemelere akım uygulandığında gerekli olan akım ani olarak verilmemelidir, düşük akımdan, yüksek akıma doğru adım adım ve yavaşça artırılmalıdır. Aksi halde, ABS malzemenin akımla temas ettirilen noktasında siyah yanık kaplama kusurları meydana gelir.

Nikel kaplama dışında bazı örneklerde Nikel - Tungsten alaşım kaplama ABS malzemeler üzerine kaplanarak dayanıklı kaplama olarak çeşitlendirilmiştir. Nikel - Tungsten alaşım kaplamada banyo bileşiminde; Nikel (II) sülfat hepta hidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2,39 \text{ g L}^{-1}$ ), sodyum tungstat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $3,90 \text{ g L}^{-1}$ ), trisodyum sitrat ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $54,4 \text{ g L}^{-1}$ ), amonyum sülfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $4,50 \text{ g L}^{-1}$ ), borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$   $5,60 \text{ g L}^{-1}$ ) kullanılmıştır. Nikel anot (% 99,99), sıcaklık  $50 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$  ve akım yoğunluğu  $8 \text{ A dm}^2$  uygulanmıştır [41].

#### 4.2.5. İletken Polimer Kaplama

ABS plastik yüzeyine elektrolizle nikel kaplamayı paladyum / kalay aktivasyon işlemine gerek olmadan polipirol (PPy) kaplama ile kimyasal kaplamalar yapılmıştır. Literatürde, homojen ve yapışma özelliği oldukça iyi olduğu ifade edilen PPy'ün, pirol monomer ve yükseltgeyici olarak demir (III) klorür ya da potasyum persülfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  kullanarak ABS levha üzerine kimyasal olarak sentezleme yapılmıştır. Oda sıcaklığında ABS levhalar  $0,3 \text{ M}$  ( $7 \text{ mL}$ ) pirol çözeltisine daldırıldıktan 1 saat sonra  $0,9 \text{ M}$ 'lık  $\text{FeCl}_3$  ( $25 \text{ mL}$ ) çözeltisi yavaşça damla damla monomer çözeltisine eklendi. ABS levha yüzeyinde polimerleşme, çözelti karıştırılarak 2 saat boyunca gerçekleştirildi [35]. Kimyasal sentez tepkimesi Şekil 4.3' de verilmiştir. Sentezlenmiş PPy / ABS, distile su ve metanol ile defalarca yıkandıktan sonra elektroliz işlemleri  $200 \text{ mL}$  beher içerisinde asitli bakır astar kaplamadan sonra dekoratif nikel ve nikel - tungsten alaşım kaplamalar yapıldı.



Şekil 4.3. Kimyasal polipirol sentezi

#### **4.2.6. ABS Üzerine Metal Kaplı Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi**

ABS yüzeyine metal kaplanan örneklerin yüzey yapıları ışık mikroskobu kullanılarak görüntülendi.



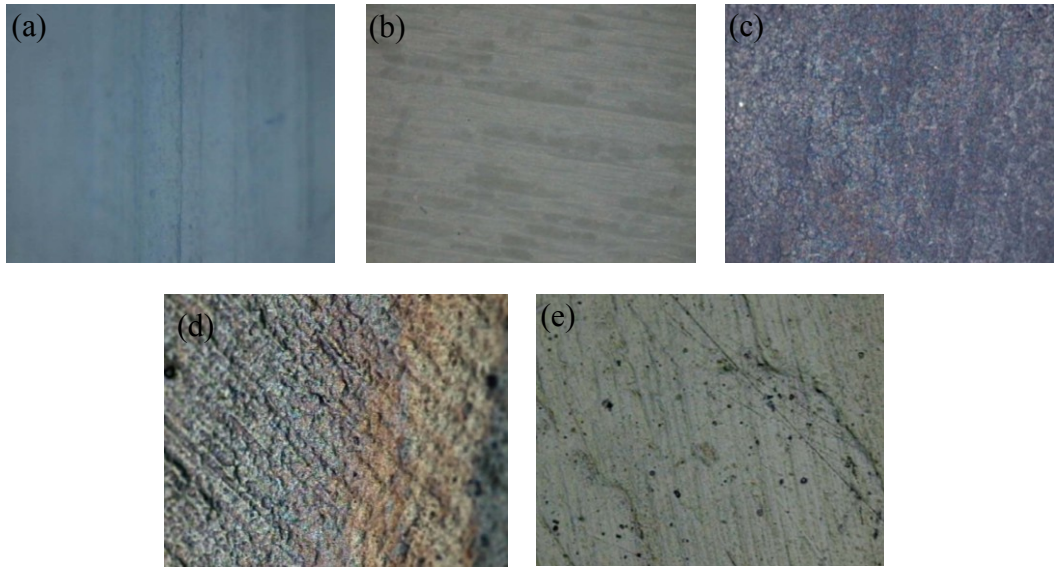
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Kromik Asit İle Kimyasal Aşındırma Ve Pd-Sn İle Aktivasyon İşlemleri

Kromik asit ve sülfürik asit içeren aşındırma banyosunda 70 °C sıcaklıkta ABS plastik örnekler aşındırılmış, Çizelge 5.1' de sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre, ortalama 70 °C' de bekletilen ABS örneklerinde en etkin aşındırma süresinin 120 dakika sonunda olduğu gözlenmiştir. Literatürde, aşındırma süresinin yaklaşık 60 - 65 °C'de 5 ile 15 dakika arasında gerçekleştiği rapor edilmektedir [42].

Çizelge 5.1. CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aşındırma banyosunda bekletilen ABS örneklerin test sonuçları

Uygulama süresi (dak)	Sonuç
15	Başarısız
30	Başarısız
60	Başarısız
90	Kısmen Başarılı
120	Başarılı

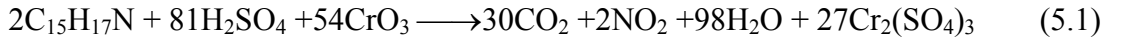


Şekil 5.1. ABS Yüzey Fotoğrafları (100x) (a) İşlem görmemiş ABS yüzeyi (b) Cr(VI) çözeltisi ile aşındırılmış, (c) Pd-Sn çözeltisi ile aktive edilmiş yüzeyde akımsız nikel kaplanmış yüzey, (d) Akımsız Ni kaplı yüzeyde asitli Cu kaplanmış yüzey (e) Asitli Cu kaplı yüzeyde parlak Ni kaplanmış yüzey

Ancak, Çizelge 5.1' de verilen sonuçlara göre aşındırma süreleri çalışıldığında en iyi aşındırmanın 120 dakika sonunda elde edildiği görülmüştür. Bu durum ABS örneklerinin yapısal farklılıklarından kaynaklandığını göstermektedir.

ABS'nin iki fazlı malzeme olmasından dolayı, ayrımsal oksidasyon olacağı literatürde ifade edilmektedir. Akrilonitril - stiren kopolimerinin bütadien' e göre daha yavaş okside olduğunu böylece bütadien kürelerinin uzaklaşmasından dolayı yüzeyin gözenekli hale geldiğini belirtmişlerdir [42].

Şekil 5.1.(a)' da yüzey fotoğrafı verilen aşındırma aşamasında gerçekleşen oldukça karışık kimyasal redoks tepkimesinin basit şekli denklem (5.1)' de verilmiştir. Burada  $C_{15}H_{17}N$ , ABS (1 : 1 : 1 oranında) polimerinin kapalı formülüdür [43].



Aşındırma işleminden sonra ABS yüzeyinde kalan Cr (VI) artıkları literatürde belirtildiği gibi sodyum metabisülfid çözeltisi içerisinde indirgenmiş ve ABS yüzeyi durulanmıştır [44].

Aktivasyon aşamasında, ABS örnekleri Pd-Sn süspansiyon çözeltisinde bekletilerek aşağıda verilen mekanizmaya göre tepkime gerçekleşmiştir.



Böylece, ABS yüzeyindeki mikro boşluklar içinde bulunan süspansiyonda indirgenme tepkimesi gerçekleşerek otokatalitik akımsız metal kaplama için iletken ortam oluşturulmuştur. Daha sonra, adsorplanmış Pd-Sn katalizör parçacıkları, kalayın fazlasını uzaklaştırmak ve paladyumu açığa çıkarmak için asidik ortamda literatürde belirtildiği şekilde bekletilmiştir [45]. Ardından akımsız kaplama işlemiyle ABS yüzeyleri iletken hale getirilmiştir (Şekil 5.2.(b)).



(a) İşlem görmemiş ABS (b) Pd-Sn çözeltisi ile Aktivasyon Akımsız Ni kaplama (c) Akımsız Ni kaplama üzerine önce asitli Cu daha sonra parlak Ni kaplama

Şekil 5.2.  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile aşındırılmış ABS üzerine metal kaplama aşamaları

Şekil 5.2 (b)' de görüldüğü gibi, Pd-Sn çözeltisi ile aktivasyonu gerçekleştirilen ABS malzemenin yüzeyi akımsız nikel çözeltisi ile kaplanarak yüzey metalik kaplama için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra, önce asitli bakır çözeltisinde bakır kaplandıktan sonra akımlı parlak nikel kaplama yapılmıştır (Şekil 5.2.(c)).

## 5.2. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ İle Kimyasal Aşındırma Ve $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$ İle Aktivasyon İşlemleri

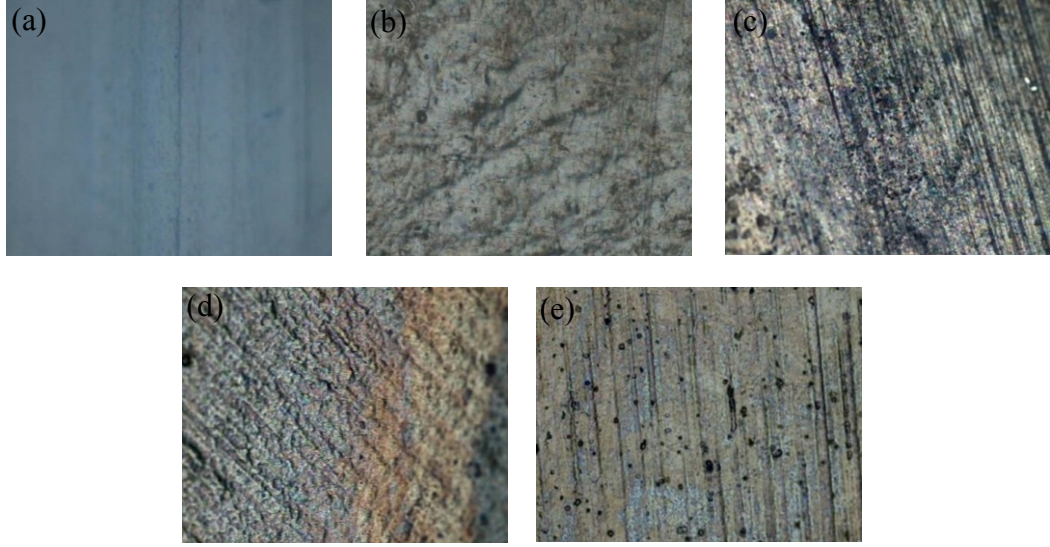
Çevreye zararlı kimyasal maddeler içeren ve aşındırma banyosu olarak  $\text{CrO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisine alternatif, çevre ile dost  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  kolloid çözeltisi ABS yüzeyinin aşındırılmasında kullanılmıştır. ABS plakalar, 12,3 M Sülfürik asit ile 30 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{MnO}_2$  kolloid çözeltisinde  $70 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de farklı bekleme sürelerinde bekletilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aşındırma banyosunda bekletilen ABS örneklerin test sonuçları

Uygulama süresi (dak.)	Sonuç
15	Başarısız
30	Başarısız
60	Kısmen Başarılı
90	Kısmen Başarılı
120	Başarılı

Aşındırma banyosundan çıkarılan örnekler, yaklaşık 5 dakika 1,84 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile hazırlanan 0,22 M' lık oksalik asit çözeltisinde  $\text{MnO}_2$ 'nin kalıntılarını indirgemek için nötralizasyon işleminden geçirilmiştir. Literatürde aşındırma süresinin yaklaşık 20 dakika olduğu rapor edilmiştir [34]. Ancak Çizelge 5.2.' den görüldüğü gibi en

etkin aşınma süresinin 120 dakika olduğu görülmektedir. Kromik asitle aşındırma işleminde olduğu gibi, bu durumun ABS örneklerinin yapısal farklılıklarından kaynaklandığını düşündürmektedir.

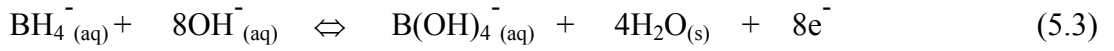


Şekil 5.3. ABS Yüzey Fotoğrafları (100x) (a) İşlem görmemiş ABS yüzeyi (b)  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış, (c)  $Ni(Ac)_2$  çözeltisi ile aktive edilmiş yüzeyde akımsız nikel kaplanmış yüzey, (d) Akımsız Ni kaplı yüzeyde asitli bakır kaplanmış yüzey, (e) Asitli Cu kaplı yüzeyde parlak Ni kaplanmış yüzey

ABS yüzeyi metal iyonlarıyla kompleks oluşturmak üzere herhangi polar gruba sahip değildir. Bu yüzden, öncelikle çevre ve insan sağlığı açısından daha az zararlı  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisiyle yüzey aşındırılmıştır. Aşınmış yüzeyin fotoğrafı Şekil 5.3.(b)'de verilmiştir. Bu işlem ile ABS'nin yüzeyi yükseltgenerek yüzeyde hidrofiliği yüksek polar radikal gruplar oluşturulmuştur. Daha önce belirtildiği gibi; bütadien, akrilonitril - stiren kopolimerinden daha hızlı yükseltgenmektedir. Böylece, bütadien kürelerinin yüzeyden uzaklaşmasıyla poröz bir yüzey oluşur. ABS substrat yüzeyinde  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  ya da  $-CONH$  gibi bir çok olası polar gruplar oluşmaktadır [34]. Şekil 5.3.(b)'den görüldüğü gibi, polimer yüzeyi üzerinde pürüzlülükler görülmektedir. Bunlar polimer ve metal arasındaki mukavemet için gerekli bağlanma siteleri oluşturmaktadır.

ABS yüzeylerinin aşındırılması işleminden sonra, ABS yüzeyine akımsız nikel filmi geleneksel  $SnCl_2 / PdCl_2$  katalizörü kullanılmadan kaplanmıştır. Metalik Ni ile yüzeyin aktivasyonu, Pd ile yapılan işlem ile aynıdır. Yüzey aktivasyonunu etkileyen

parametreler; katalizörün türü ve derişimi, indirgeyicinin türü ve derişimi ve çalışılan indirgenme zamanıdır. Yüzey aktivasyon işleminde kullanılan Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisinde 60 °C' de üç dakika bekletildikten sonra ABS örnekleri distile su ile durulanmıştır. Ardından, 1,0 M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde yaklaşık toplamda beş dakika bekletilmiştir. Böylece ABS porları arasında adsorbe olmuş Ni iyonları bor hidrür çözeltisi ile metalik nikel indirgenmiştir. Bor hidrür iyonunun bazik çözeltide yükseltgenme tepkimesi Eşitlik (5.3)' de verilmiştir.



Kimyasal potansiyel dengesi Eşitlik (5.4)' de görülmektedir.

$$-8FE + 4\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{B(OH)}_4^-} - 8\mu_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{BH}_4^-} = 0 \quad (5.4)$$

$$8FE = 4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 4RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{B(OH)}_4^-}^0 + RT \ln a_{\text{B(OH)}_4^-} - 8\mu_{\text{OH}^-}^0 - 8RT \ln a_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{BH}_4^-}^0 - RT \ln a_{\text{BH}_4^-} \quad (5.5)$$

$$8FE = 4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{B(OH)}_4^-}^0 + RT \ln a_{\text{B(OH)}_4^-} - 8\mu_{\text{OH}^-}^0 - 8RT \ln a_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{BH}_4^-}^0 - RT \ln a_{\text{BH}_4^-} \quad (5.6)$$

Suyun aktifliği 1 olduğundan; (5.6) eşitliği elde edilir.

$$8FE = (4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{B(OH)}_4^-}^0 - 8\mu_{\text{OH}^-}^0 - \mu_{\text{BH}_4^-}^0) + RT \ln \frac{a_{\text{B(OH)}_4^-}}{a_{\text{BH}_4^-}} - 8RT \ln a_{\text{OH}^-} \quad (5.7)$$

$$E = \left( \frac{4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{B(OH)}_4^-}^0 - 8\mu_{\text{OH}^-}^0 - \mu_{\text{BH}_4^-}^0}{8F} \right) + \frac{RT \times 2,303}{8F} \log \frac{a_{\text{B(OH)}_4^-}}{a_{\text{BH}_4^-}} - \frac{RT \times 2,303}{F} \log a_{\text{OH}^-} \quad (5.8)$$

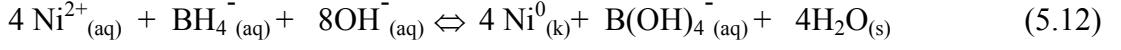
$$E = \left( \frac{4x(-237,13) + (-1153,3) - 8x(-157,24) + (-114,3)}{8 \times 96500} \right) \times 10^3 + \frac{0,059}{8} \log \frac{a_{\text{B(OH)}_4^-}}{a_{\text{BH}_4^-}} + 0,059 pOH \quad (5.9)$$

$$E = -1,24 + \frac{0,059}{8} \log \frac{a_{\text{B(OH)}_4^-}}{a_{\text{BH}_4^-}} + 0,059 pOH \quad (5.10)$$

$$E = -1,24 + 0,059 pOH \quad (5.11)$$

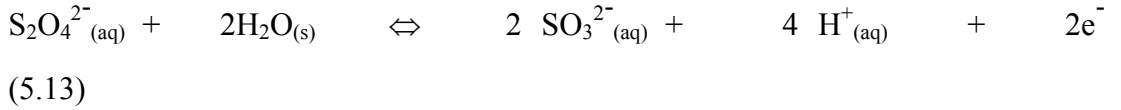
Eşitlik (5.11)' de iyon aktifliklerinin 1 olduğu ve pH' ın 7 olduğu koşullarda yükseltgenme potansiyeli - 0,827 V' a eşittir. Bu şartlar altında, bor hidrür iyonu

oldukça güçlü bir indirgendir ve ABS porları içinde bulunan Ni iyonlarının indirgenmesini sağlamaktadır. Toplam tepkime Eşitlik (5.12)' de verilmiştir.



Literatürde, NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin Ni kaplama banyolarında ve bakır (II) iyonlarının da indirgenmesinde etkili bir indirgeyici olduğu rapor edilmiştir [46,47].

Benzer şekilde, ABS porları arasında adsorbe olmuş Ni iyonları sodyum ditiyonit çözeltisi ile metalik nikel indirgenmiştir. Ditiyonit iyonunun asidik çözeltide yükseltgenme tepkimesi Eşitlik (5.13)' de verilmiştir.



Kimyasal potansiyel dengesi Eşitlik (5.14)' de görülmektedir.

$$-2FE + 4\mu_{\text{H}^+} + 2\mu_{\text{SO}_3^{2-}} - \mu_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad (5.14)$$

$$2FE = 4\mu^0_{\text{H}^+} + 4RT \ln a_{\text{H}^+} + 2\mu^0_{\text{SO}_3^{2-}} + 2RT \ln a_{\text{SO}_3^{2-}} - \mu^0_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} - RT \ln a_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} - 2\mu^0_{\text{H}_2\text{O}} - 2RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.15)$$

$$2FE = (2\mu^0_{\text{SO}_3^{2-}} - \mu^0_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} - 2\mu^0_{\text{H}_2\text{O}}) + 2RT \ln a_{\text{SO}_3^{2-}} - RT \ln a_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} + 4RT \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.16)$$

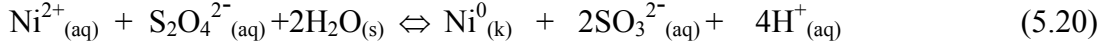
Suyun aktifliği 1 olduğundan; (5.16) eşitliği elde edilir.

$$E = \left[ \frac{2x(-486,5) - (-600,3) - (2x - 237,13)}{2x96500} \right] \times 10^3 + 0,059 \log a_{\text{SO}_3^{2-}} - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} + 0,0118 \log a_{\text{H}^+} \quad (5.17)$$

$$E = 0,526 + 0,059 \log a_{\text{SO}_3^{2-}} - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} - 0,0118 \text{pH} \quad (5.18)$$

$$E = 0,526 + 0,059 \log \frac{a_{\text{SO}_3^{2-}}}{(a_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}})^{1/2}} - 0,118 \text{pH} \quad (5.19)$$

Eşitlik (5.19)' da iyon aktifliklerinin 1 olduğu varsayılırsa ve pH' ın 7 olduğu koşullarda yükseltgenme potansiyeli - 0,30 V' a eşittir. Toplam tepkime Eşitlik (5.20) de verilmiştir.



Eşitlik (5.11) ve Eşitlik (5.19)' da verilen denklemlerdeki denge eşitlikleri molar serbest entalpi büyüklükleri kullanılarak hesaplanmıştır [48]. İyon aktifliklerinin 1 ve çözelti pH' larının 7 olduğu koşullarda indirgenme potansiyelleri hesaplandığında, en iyi indirgenmenin bor hidrür iyonu varlığında olduğu tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar da, en iyi indirgenmenin bor hidrür iyonunu içeren ortamda olduğu göstermiştir.



(a) İşlem görmemiş ABS (b) Ni/NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile aktivasyon (c) Asitli Cu kaplama daha sonra parlak Ni kaplama

Şekil 5.4. MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile aşındırılmış ABS üzerine metal kaplama aşamaları

Nikel (II) asetat çözeltisine daldırılmış, aşındırılmış ABS örneklerinin aktivasyonu ve kaplama aşamaları Şekil 5.4' de gösterilmiştir. Şekil 5.4.(b)' de görüldüğü gibi, Ni/NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile aktivasyonu gerçekleştirilen ABS malzemenin yüzeyi, akımsız nikel çözeltisi ile kaplanmadan yüzey metalik kaplama için hazırdır. Önce asitli bakır çözeltisinde bakır kaplandıktan sonra akımlı parlak nikel kaplama yapılmıştır (Şekil 5.4.(c)). Kaplama kalitesinin, Pd-Sn çözeltisinde yapılan aktivasyon işleminden hiçbir farkının olmadığı görülürken, aynı zamanda akımsız nikel kaplama aşamasının da yapılmaması, işletmede üretim aşamasındaki süreçte zaman ve ekonomik açıdan kaybı azaltacaktır. Ayrıca, Pd-Sn aktivasyon işlemindeki banyo çözeltileri pahalı ve hassas banyolardır. Sık sık değiştirilmeleri gerekir [14]. Bu yüzden, söz konusu banyo çözeltisine alternatif, Ni/NaBH<sub>4</sub> banyo çözeltisi için karşılaştırmalı maliyet hesabı yapıldığında, Ni/NaBH<sub>4</sub> banyo çözeltisiyle 11,6 kat daha ucuz aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir.

Laboratuvarda hazırlanan banyo çözeltilerinin fiyatlandırılması, Sigma - Aldrich firmasının resmi sitesinden alınan verilere göre hesaplanmıştır [49]. İşletmelerde kullanılan kimyasal maddelerin saflıkları çok yüksek olmamasına rağmen, yüksek saflıktaki kimyasal maddelerin maliyetleri aynı oranda olacaktır. Bir litre çözelti hazırlanması için gerekli kimyasal maddelerin fiyatları Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Aktivasyon işleminde 1 L çözeltilerde kullanılan maddelerin miktarları ve fiyatları

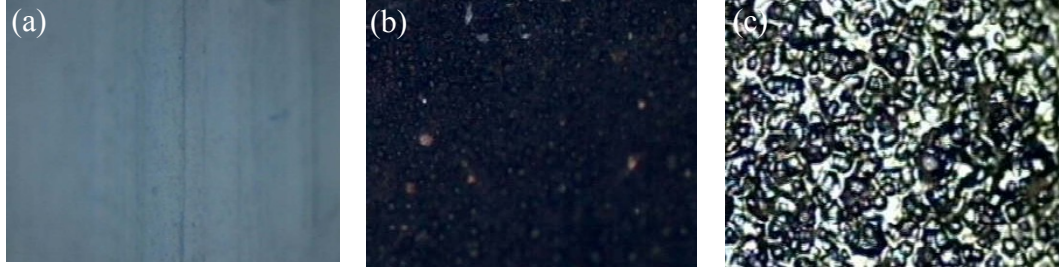
Kimyasal Madde	Ambalaj miktarı (g)	Fiyatı (€)	Kullanılan miktar (g)	Fiyatı (€)
PdCl <sub>2</sub>	5	428,00	10	856,00
SnCl <sub>2</sub>	100	45,40	10	4,54
Ni(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	250	48,60	250	48,60
NaBH <sub>4</sub>	25	33,60	19	25,50

Çizelge 5.3.' den görüldüğü gibi, 1 L çözeltilerde kullanılan madde miktarlarından hesaplanan maliyet; Pd-Sn aktivasyon işlemi için 860.54 Euro iken Ni/NaBH<sub>4</sub> aktivasyon işlemi için 74.1 Euro olmaktadır. Sonuç olarak, aktivasyon işlemi Ni/NaBH<sub>4</sub> ile yapıldığında Pd-Sn ile yapılan aktivasyon aşamasına göre 11.6 kat daha az maliyetli olmaktadır. Ayrıca, Ni/NaBH<sub>4</sub> aktivasyonundan sonra akımlı kaplama öncesi akımsız nikel kaplamanın yapılmaması da maliyeti düşürmesinin yanında zaman kaybını da azaltmaktadır.

### 5.3. ABS Yüzeyinin Polipirol (ppy) İle Aktivasyon İşlemleri

Akrilonitril bütadien stiren (ABS) plastik yüzeyine elektrolizle nikel kaplamayı Pd-Sn ya da Ni/NaBH<sub>4</sub> ön işlemine gerek olmadan aktivasyon yapılmıştır. Bu işlemin işletmeler açısından en önemli özellikleri hızlı ve ekonomik olmasıdır. Kaplamada birinci aşama ABS üzerine PPy' nin kimyasal kaplanması, ikincisi bakır kaplama ve sonunda nikel kaplama basamaklarından oluşmaktadır. Literatürde homojen ve yapışma özelliği oldukça iyi olan PPy' ün, pirol monomer ve yükseltgeyici olarak demir (III) klorür kullanarak ABS levha üzerine kimyasal olarak kaplandığı belirtilmiştir [35]. Ancak yapılan denemelerde demir (III) çözeltisi kullanıldığında oluşan polimer üzerinde pürüzlü yapının oluştuğu görülmüştür. Yükseltgen olarak demir (III) yerine potasyum persülfat çözeltisi (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) kullanılmıştır. Deney sonunda, ABS üzerinde oluşan polimerin daha düz yüzeye sahip olduğu görülmüştür.





Şekil 5.5. ABS Yüzey Fotoğrafları (100x) (a) İşlem görmemiş ABS yüzeyi (b) Polipirol kaplı yüzey, (c) PPy kaplı yüzeye önce asitli Cu daha sonra Ni kaplanmış yüzey

Şekil 5.5 incelendiğinde, yüzeyde polipirol'ün karakteristik siyah - kahverengi hali ve yüzeyde pürüzlülükler görülmektedir. PPy yüzeye önce asitli bakır daha sonra parlak Ni kaplı yüzeyde, polimer taban malzemede var olan yüzey pürüzlülükleri kısmen görülmektedir.

Mevcut ABS kaplama işlemleri literatürde de belirtildiği gibi, çok basamakta gerçekleşen işlemlerdir. Öncelikle; kromik asit ve sülfürik asit ya da mangan dioksit ve sülfürik asit karışımlarından oluşan güçlü yükseltgen asitlerle aşındırılır. Banyo çözelti sıcaklığı 50 °C ile 70 °C arasında değişmektedir. Bu tür banyo çözeltileri insan ve çevre sağlığına zararlı atıklara sahip ve aynı zamanda korozif maddelerden oluşmaktadır [42,50-52].

İkinci aşamada ise, daha önce anlatıldığı gibi, çok değerli metal tuzları (altın ya da paladyum metal tuzları) kullanarak aktivasyon işlemi yapılmasıdır. Daha sonra, yüzey tamamen iletken hale gelmesi için akımsız bakır ya da nikel banyo çözeltilerinde bekletilir. Artık ön işlem uygulanan ABS yüzeyleri iletken olarak davranmaktadır.

Bu aşamadan sonra, istenilen metal kaplama işlemleri uygulanmaktadır. Söz konusu geleneksel teknikler, çok sayıda ve karmaşık üretim adımları gerektirir. Bu yüzden pek çok sakıncası vardır. Paladyum ve altın gibi değerli metaller imalat fiyatlarını arttırmaktadır. Ayrıca, aşındırma tanklarında bulunan Cr (VI) içeren çözeltiler istenmeyen çevresel etkilere neden olmaktadır. Bunların dışında, aşındırma, durulama, nötralleştirme, tekrar durulama, aktivasyon çözeltisine daldırma, şartlandırma, durulama ve son şekli akımsız bakır ya da nikel kaplama çözeltisine

daldırma işlemleri kolaylıkla kontrol edilebilir işlemler değildir. İşlem süresi bakımından da zaman ve su tüketiminin oldukça fazla olduğu bilinmektedir.

Diğer taraftan, ABS yüzeyine polipirol kaplayarak malzemeye elektriksel iletkenlik kazandırılmaktadır. Bu da, ABS yüzeyinin PPy ile elektriksel iletkenliğinin oluşturulmasıyla yukarıda ifade edilen işlem süresi, işletme kontrolü, su tüketimi ve çevresel zararlar azaltılmış olacaktır. Polipirol kaplı ABS yüzeyine direkt metal kaplama işlemi, geleneksel metal kaplama süreçlerindeki basamakları azaltarak büyük ölçekli sanayi işletmelerde maliyetin düşürülmesine ve çevre dostu kaplamaların yapılabileceği öngörülmektedir.

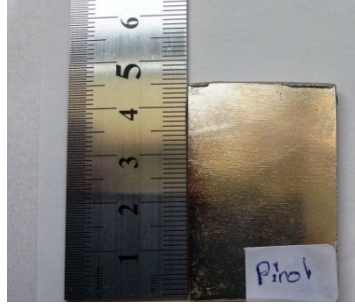
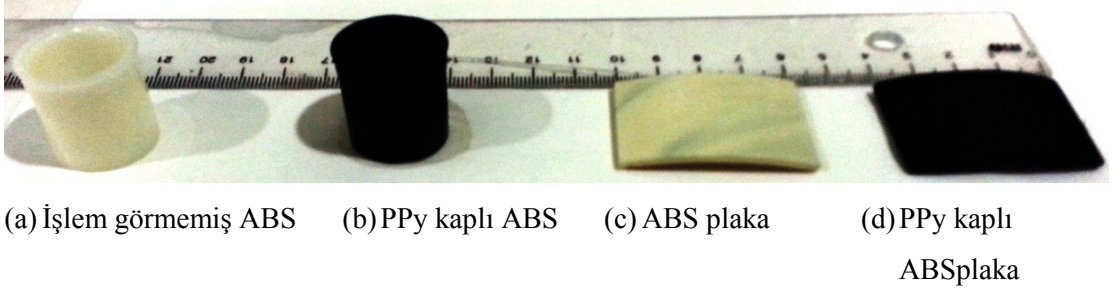
ABS üzerine PPy kaplamada kullanılan pirol monomeri ve potasyum persülfat'ın bir litre çözeltisinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddelerin fiyatları Sigma - Aldrich firmasının resmi sitesinden alınmış [49] ve Çizelge 5.4.'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. ABS üzerine PPy kaplama işleminde 1 L çözeltide kullanılan maddelerin miktarları ve fiyatları

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>Ambalaj miktarı</b>	<b>Fiyatı(€)</b>	<b>Kullanılan miktar</b>	<b>Fiyatı(€)</b>
Pirol	25 mL	22,50	15,6 mL	14,00
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	100 g	24,00	60,8 g	14,60

Çizelge 5.4.'den görüldüğü gibi, 1 L çözeltide kullanılan madde miktarlarından hesaplanan maliyet toplam 28,60 Euro'dur. Bu durumda, ABS yüzeyini pirol ile aktive etmek Pd-Sn aktivasyon işlemine göre 30 kat, Ni/NaBH<sub>4</sub> aktivasyon işlemine göre sadece 2,6 kat daha düşük maliyetli olmaktadır. Sonuç olarak, aktivasyon işlemi PPy ile yapılması Pd-Sn ve Ni/NaBH<sub>4</sub> ile yapılan aktivasyon işlemlerine göre maliyeti düşürmesinin yanında zaman kaybını da oldukça azaltmaktadır.

ABS örneklerinin PPy ile aktivasyonu ve kaplama aşamaları Şekil 5.6' da gösterilmiştir. Şekil 5.6.(b) ve (d)'de görüldüğü gibi, PPy ile aktivasyonu gerçekleştirilen ABS malzemenin yüzeyleri metalik kaplama için hazırdır. Önce asitli bakır çözeltisinde bakır kaplandıktan sonra akımlı parlak nikel kaplama yapılmıştır (Şekil 5.6.(e)). Kaplama kalitesinin, Pd-Sn ve Ni/NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinde yapılan aktivasyon işleminden hiçbir farkının olmadığı görülmektedir.

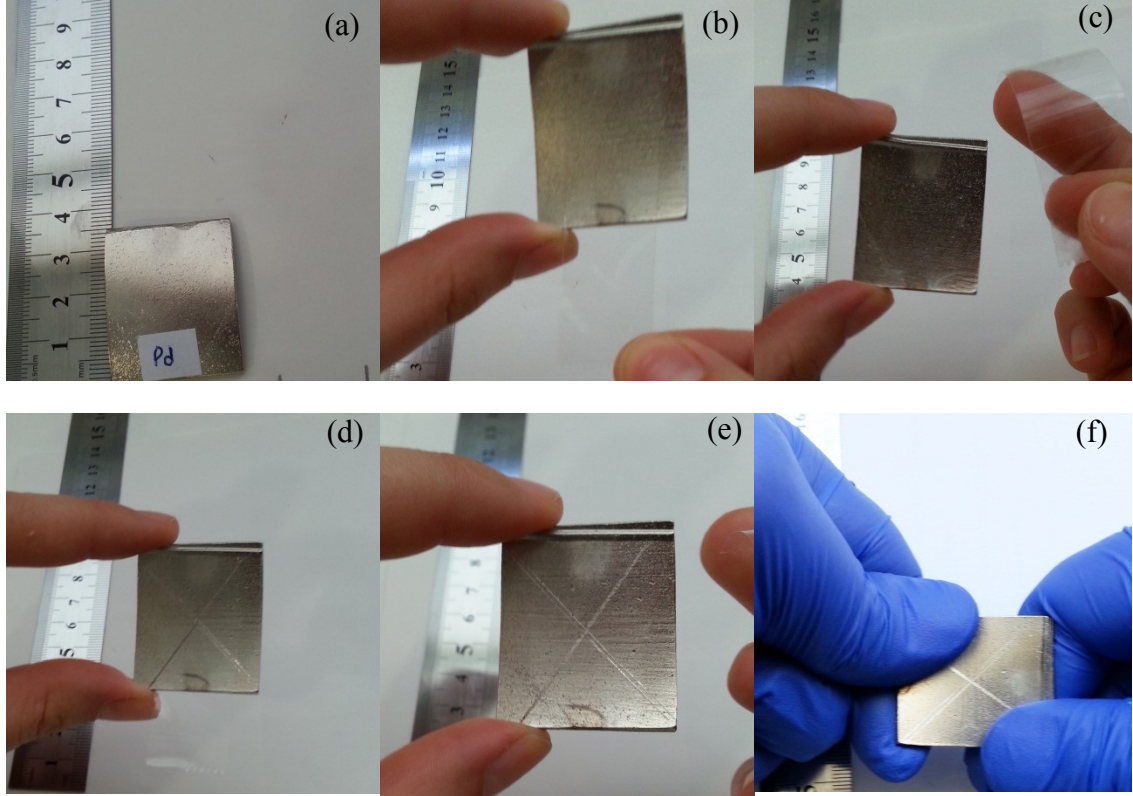


Şekil 5.6. Polipirol kaplı ABS üzerine metal kaplama aşamaları

#### 5.4. Kaplamaların Adezyon (Yapışma) Testleri

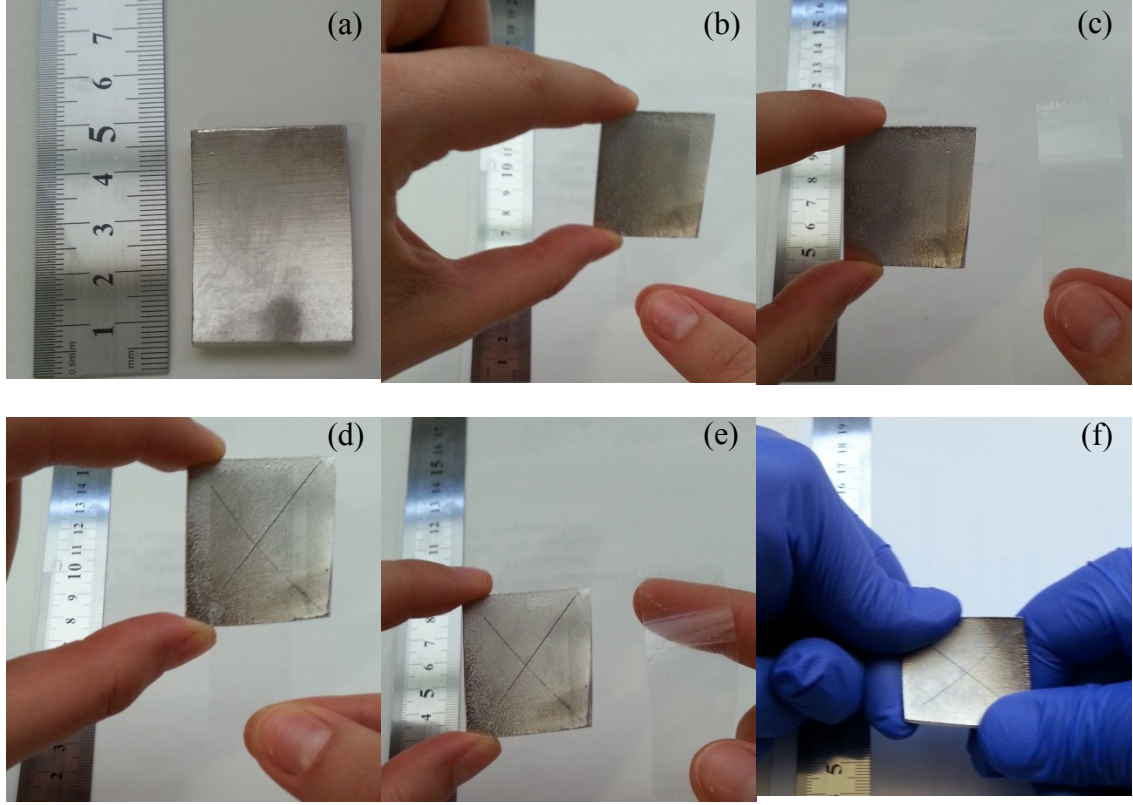
Bant testi yöntemiyle adezyon gücünü ölçme, plastik ya da metal substratlarda kaplama sisteminin yapışmasını belirlemek için en eski ve en yaygın olarak kullanılan, oldukça basit ve popüler bir metottur. Aynı zamanda ASTM D-3359 testi, hızlı, ucuz ve nispeten kolay bir yöntemdir.

Kaplamaların ABS substrat ve Ni tabakası arasındaki mekanik yapışma karakterizasyonu nitel olarak ASTM D-3359 standardına göre X kesim şerit testi ile gerçekleştirilmiştir. Adezyon ölçümleri standart sellotape test yöntemi ile yapılmıştır. Tek ağızlı bıçak ile X kesim şeklinde film kesildikten sonra bant yüzeye yapıştırılmış, ardından 180° yakın açıyla yüzeyden hızla sıyrılmıştır [53].



Şekil 5.7.  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile aşındırılan, Pd-Sn ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri (a) Ni kaplı, (b) bant yapıştırılmış, (c)  $180^\circ$  açıyla sıyrılmış bant testi, (d) X kesim, (e)  $180^\circ$  açıyla sıyrılmış X kesim bant testi, (f) X kesim örneğe bükme testi

Kromik asit çözeltisinde yapılan aşındırma sonrasında paladyum - kalay çözeltisinde aktive edilen ve akımsız nikel uygulamasıyla yüzey iletken hale getirildikten sonra öncelikle astar bakır kaplama ardından nikel kaplama yapıldıktan sonra kaplama üzerinde bant testi yapılmış ve kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.7.(b) ve Şekil 5.7.(c)). Ardından aynı örneğe tek ağızlı keskin bir bıçak ile X kesim uygulandıktan sonra bant testi uygulaması bir çok kere yapılmış ve sonuçta yüzeyden kaplamanın ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.7.(d) ve Şekil 5.7.(e)). Ayrıca, X kesim yapılmış örneklerde, numune karşılıklı tutularak burma (torsion) işlemi uygulanmış ve X kesim bölgelerinden kaplamanın ayrılmadığı da gözlenmiştir.

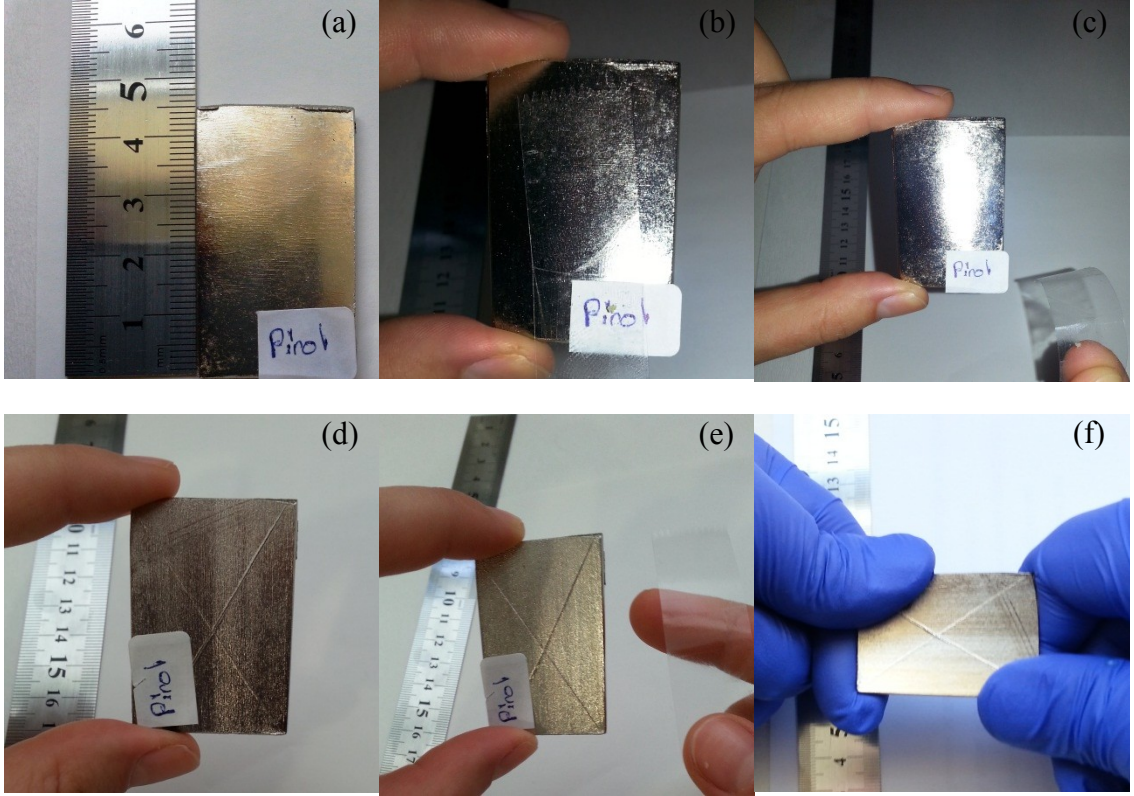


Şekil 5.8.  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılan,  $Ni/NaBH_4$  ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri (a) Ni kaplı, (b) bant yapıştırılmış, (c)  $180^\circ$  açıyla sıyrılmış bant testi, (d) X kesim, (e)  $180^\circ$  açıyla sıyrılmış X kesim bant testi, (f) X kesim örneğe bükme testi

Mangan dioksit sülfürik asit kolloid çözeltisinde yapılan aşındırma sonrasında nikel (II) asetat çözeltisinde aktive edilerek iletken hale getirilen ABS yüzeyine önce bakır kaplama ardından nikel kaplanış örneğe bant testi uygulanmış ve kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.8.(b) ve Şekil 5.8.(c)). Daha sonra aynı numuneye X kesim uygulandıktan sonra bant testi uygulaması bir çok kere yapılmış ve sonuçta yüzeyden kaplamanın ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.8.(d) ve Şekil 5.8.(e)). Ayrıca, X kesim yapılmış örneklerde, burma (torsion) işlemi uygulanmış ve X kesim bölgelerinden kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür.

Polipirol ile aktive edilerek iletken hale getirilen ABS yüzeyine önce bakır kaplama ardından nikel kaplanmış örneğe bant testi uygulanmış ve kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.9.(b) ve Şekil 5.9.(c)). Aynı numuneye X kesim uygulandıktan sonra bant testi uygulaması bir çok kere yapılmış ve Şekil 5.7 ve Şekil

5.8' deki sonuçlara benzer yüzeyden kaplamanın ayrılmadığı görülmüştür (Şekil 5.9.(d) ve Şekil 5.9.(e)) ve X kesim bölgelerinden kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı da görülmüştür.



Şekil 5.9. PPy ile aktive edilen ABS üzerine metal kaplanmış örneklerdeki yapışma testi ölçümleri (a) Ni kaplı, (b) bant yapıştırılmış, (c) 180° açıyla sıyrılmış bant testi, (d) X kesim (e) 180° açıyla sıyrılmış X kesim bant testi, (f) X kesim örneğe bükme testi

Bu standart testle, aynı substrat üzerinde farklı şartlar altında oluşturulmuş metalik filmlerin nitel olarak yapışma özellikleri belirlenmiştir.  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış ABS üzerine  $Ni/NaBH_4$  ile aktive edilmiş substrat üzerine metal kaplanmış ve polipirol kaplı ABS üzerine metal kaplanmış örneklerde, geleneksel yöntem olan  $CrO_3 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış ve Pd-Sn ile aktive edilmiş substrat üzerine metal kaplanmış örnekler kadar başarılı mekanik yapışma özelliğine sahip olduğu ve ABS substrat ile metal yüzey arasında ayrılmanın olmadığı sonucuna varılmıştır. Sonuçlar literatürle uyum içindedir [11,43].

Li ve Yang (2009) yayımlamış oldukları çalışmalarında, ASTM D 3359-02 kriterlerine göre farklı ortamlarda gerçekleştirdikleri ABS kaplamalara mukavemet testleri uygulamışlardır. Test sonuçlarına göre, örnek üzerinde kaplanan malzemenin ya hiç ya da en fazla % 5' inin bant ile çıkarılabilir olduğunu ve mükemmel yapışma gücü gösterdiklerini rapor etmişlerdir [33]. Bir başka çalışmada, ABS plastik yüzeyine elektrolizle nikel kaplamayı krom ve paladyum ön işlemine gerek olmadan PPy ile başarılı bir şekilde kapladıktan sonra metal kaplama yapılmış yüzeylere standart selotape bant testi uygulaması yapmışlardır. Araştırmacılar, kaplamalarda herhangi kırılmanın görülmediğini ve yüksek kaliteli nikel kaplamalardan, yapışmanın yüzeye % 100 olduğunu belirtmişlerdir [35].

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1.  $MnO_2 + H_2SO_4$  kolloid çözeltisinin aşındırma etkisinin, kromik asit aşındırma çözeltisinin yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
2.  $Ni/NaBH_4$  çözeltisi ile aktivasyonu gerçekleştirilen ABS malzemenin yüzeyi, akımsız nikel çözeltisi ile kaplanmadan akımlı kaplamalar için hazır ve kaplama kalitesinin,  $Pd-Sn$  çözeltisinde yapılan aktivasyon işleminden hiçbir farkının olmadığı görülmüştür.
3. ABS yüzeyinde aşındırma sonrası  $-COOH$  ve  $-OH$  gruplarının oluşumu sonucu nikel iyonları yüzeyde adsorplanmış ve güçlü bir indirgen olan sodyum borhidür ile nikel iyonları yüzeyde indirgenmiştir. Deney sonuçları söz konusu yöntemin,  $Pd$  katalizörü yerine kullanılabileceğini göstermiştir.
4.  $Pd-Sn$  aktivasyon işlemindeki banyo çözeltileri pahalı, hassas ve sık sık değiştirilmeleri gerekmektedir.  $Ni/NaBH_4$  banyo çözeltisi için karşılaştırmalı maliyet hesabı yapıldığında,  $Ni/NaBH_4$  banyo çözeltisiyle aktivasyon işleminin 11,6 kat daha ucuz olduğu tespit edilmiştir.
5. Mangandioksit sülfürik asit kolloid çözeltisinde yapılan aşındırma sonrasında nikel (II) asetat çözeltisinde aktive edilerek iletken hale getirilen ABS yüzeyine önce bakır kaplama ardından nikel kaplanış örneğe bant testi uygulanmış ve kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür. Daha sonra aynı numuneye X kesim uygulandıktan sonra, bant testi uygulaması bir çok kere yapılmış ve sonuçta yüzeyden kaplamanın ayrılmadığı görülmüştür. Ayrıca, X kesim yapılmış örneklerde, burma (torsion) işlemi uygulanmış ve X kesim kaplamalarda adezyonun % 100 olduğunu görülmüştür.
6. ABS plastik yüzeyine elektrolizle nikel kaplamayı  $Pd-Sn$  ya da  $Ni/NaBH_4$  ön işlemine gerek olmadan PPy ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplamada birinci aşama ABS üzerine PPy'nin kimyasal kaplanması, ikincisi bakır kaplama ve sonunda nikel kaplama basamaklarından oluşmaktadır. ABS yüzeyini PPy ile aktifleştirmek,  $Pd-Sn$  aktivasyon işlemine göre 30 kat,  $Ni/NaBH_4$  aktivasyon işlemine göre 2,6 kat daha düşük maliyetli olmuştur. Aktivasyon işleminin PPy ile yapılması,  $Pd-Sn$  ve  $Ni/NaBH_4$  ile yapılan aktivasyon işlemlerine göre maliyeti düşürmesinin yanında zaman kaybını da oldukça azaltmıştır.



7. Aynı substrat üzerinde farklı şartlar altında oluşturulmuş metalik filmlerin nitel olarak yapışma özellikleri bant testi uygulanarak belirlenmiştir.  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış ABS yüzeyine  $Ni/NaBH_4$  ile aktive edilmiş substrat üzerine metal kaplanmış ve polipirol kaplı ABS üzerine metal kaplanmış örneklerde bant testi uygulamalarının, geleneksel yöntem olan  $CrO_3 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış ve  $Pd-Sn$  ile aktive edilmiş substrat üzerine metal kaplanmış örnekler kadar başarılı mekanik yapışma özelliğine sahip olduğu ve ABS substrat ile metal yüzey arasında ayrılmanın olmadığı gözlenmiştir.
8. Büyük ölçekli ticari üretim tesislerinde, düşük maliyetli ve çevre dostu olan  $MnO_2 + H_2SO_4$  çözeltisi ile aşındırılmış,  $Ni/NaBH_4$  ile aktive edilmiş ve ABS üzerine polipirol kaplama tekniklerinin uygulanabileceği önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Oh, K.W., Kim, D.J., Kim, S.H., Improved adhesion property and electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated layer on poly(ethylene terephthalate) by plasma treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1369–1379, 2002.
- [2] Kuzmik, J.J., Mallory, G.O., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, (Editör: Hajdu, J.B.), Noyes Publishers, New York, 1990.
- [3] Yarygin, V.I., Mironov, V.S., Soloyev, N.P., Kolinov, O.V., Kolesnikova, V.V., Chernyavski, A.I., Smolyansky, A.S., Synthesis and investigation by means of electron energy loss spectroscopy of metal replicas fabricated from nuclear microfilters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185, 228–234, 2001.
- [4] Tay, F.E.H., Haider, E.A., Laser sintered rapid tools with improved surface finish and strength using plating technology, *Journal Material Process Technology*, 121, 318–322, 2002.
- [5] Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P., Jacob-Duliere, M., Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys, *Surface and Coating Technology*, 124, 201-209, 2000.
- [6] Karam, A.F., *Metallized Plastics 5 and 6: Fundamental and Applied Aspects*, (Editör: Mittal K.L.), 1st edn., VSP BV, The Netherlands, 1998.
- [7] Magallón-Cacho, L., Pérez-Bueno, J.J., Meas-Vong, Y., Stremsoerfer, G., Espinoza-Beltrán, F.J., Surface modification of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with heterogeneous photocatalysis (TiO<sub>2</sub>) for the substitution of the etching stage in the electroless process, *Surface and Coatings Technology*, 206, 1410–1415, 2011.
- [8] Luan, B., Yeung, M., Wells, W., Liu, X., Chemical surface preparation for metallization of stereolithography polymers, *Applied Surface Science*, 156, 26–38, 2000.
- [9] Srivivasan, R., Mayne-Banton, V., Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far ultraviolet excimer laser radiation, *Applied Physics Letters*, 41, 576–578, 1982.
- [10] D.M. Lenz, M.E.R. Schultz, C.A. Ferreira, Metallization of Polymers by using Conducting Polymers *J. Polym. Eng.* 16 (1997) 295–310.
- [11] S.C. Domenecha, E. Lima Jr, V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr, A.O.V. Avila, V. Soldi, Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films, *Applied Surface Science* 220 (2003) 238–250.
- [12] Finishing Technologies Erişim Adresi: <http://www.iftworldwide.com>

- [13] Saraç, A.S., Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1995.
- [14] Berk V., Yüzey İşlemler Teknolojileri, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2004.
- [15] Koehler, W.A., Principles and Applications of Electrochemistry, John Wiley and Sons Inc, USA, 1944.
- [16] Lowenheim, F.A., Modern Electroplating, 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc, USA, 1974.
- [17] Mantell, C.L., Electrochemical Engineering, 4th Edition, Mc Graw. Hill Book Co. Inc., 1960.
- [18] Brenner, A., (1963), Electrodeposition of Alloys principles and practice, Vol. 1-2., Academic Press, New York, 1963.
- [19] Lutter, E., Benninghoff H., Kramer, O. P., Tabellen für die Galvanotechnik, 2. Aufl. Saulgau (Wttbg.): Leuze Verl., 26, 1962.
- [20] Palin, G.R., Electrochemistry for Technologists, Pergamon Press, USA, 1969.
- [21] Çetinkaya, E., Çinko-Nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 67, 2006.
- [22] Mallory, G.O., Hadju, J.B., Electroless Plating: Fundamentals and Applications, Noyes Publications, USA, 2005.
- [23] Satıcıoğlu, F., Nikel Kaplama Banyolarında Komponentler ve Çalışma Limitleri, Yüzey işlemler Sanayi Katalogu, İstanbul, s: 22-25, 2006.
- [24] Galvanoteknik e.kitap Erişim adresi: <http://www.galvanoteknik.org/galvanoteknik-e-kitap.html>
- [25] Can C., Plastik Enjeksiyon Kalıplamada Termoplastik Malzemelerin Modelleme ve Analizleri, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 144, 2008.
- [26] Huang, C.Y., Mo, W.W., The effect of attached fragments on dense layer of electroless Ni/P deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fibre/acrylonitrile-butadiene-styrene composites, Surface and Coatings Technology 154, 55–62, 2002.
- [27] Karaarslan Ö.F., RDG Bilgi ve Üretim Teknolojileri, Termoplastik Malzemeler ve Özellikleri, İstanbul, 2007
- [28] Mc Caskie, J.E., Metal Filmlerin Plastik Yüzeyler Üzerine Tutunma Mekanizmaları Üzerine bir Araştırma, AIFM Univ. Milano, 2005.
- [29] Saubestre E.B., Durney L.J., Hajdu J., Batenbeek E., Plating, 52, 982-1000, 1965,
- [30] Heymann, W., Woldt R.G., Metallische Überzüge auf Kunststoffen, (Editör: Verlag C.H.), Munich, 167, 1966.

- [31] Reidel W., Zur Galvanisierung von ABS-Propfpolymerisaten, Die Schalfestigkeit nach der Druckknopftheorie, *Galvanotechnik*, 57, 579-583, 1966.
- [32] Yousefi, M., Niasari, M.S., Gholamian, F., Ghanbari, D., Aminifazl, A., Polymeric nanocomposite materials: Synthesis and thermal degradation of acrylonitrile–butadiene–styrene/tin sulfide (ABS/SnS), *Inorganica Chimica Acta* 371, 1–5, 2011.
- [33] Li, D., Yang, C. L., Acidic electroless copper deposition on aluminum-seeded ABS plastics, *Surface and Coatings Technology* 203, 3559–3568, 2009.
- [34] Shu, Z., Wang, X., Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface, *Applied Surface Science* 258, 5328–5331, 2012.
- [35] Bazzaouia, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Albourine, A., Environmentally friendly process for nickel electroplating of ABS, *Applied Surface Science* 258, 7968– 7975, 2012.
- [36] Walsh, F.C., León, C. P., Kerr, C., Court, S., Barker, B.D., Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings, *Surface and Coatings Technology*, 202, 5092–5102, 2008.
- [37] Oh, J.,S., Hwang, T., Nam, G.Y., Hong, J.P., Bae, A.H., Son, S.I., Lee, G.H., Sung, H.K., Choi, H.R., Koo, J.C., Nam, J. D., Chemically-modified graphene sheets as an active layer for eco-friendly metal electroplating on plastic substrates, *Thin Solid Films* 521, 270–274, 2012.
- [38] Kang D.H., Choi J.C., Choi J.M., Kim T.W., An Environment-Friendly Surface Pretreatment of ABS Plastic for Electroless Plating Using Chemical Foaming Agents, *Transactions on Electrical and electronic materials*, 11174-177, 2010.
- [39] Uluşen T., Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Kimyasal Kaplama İşlemlerinin İncelenmesi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Edirne, s: 73, 2008.
- [40] Tang, X., Cao, M., Bi, C., Yan, L., Zhang, B., Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic, *Materials Letters* 62, 1089–1091, 2008.
- [41] Sürme Y., Gürten A.A., Kayakırılmaz K., Electrodeposition, Characterization and Long Term Stability of NiW and NiWZn Coatings on Copper Substrate in Alkaline Solution, *Metal and Materials International*, 19, 803-812, 2013.
- [42] Mandich, N.V., Krulik, G.A., On the mechanisms of plating on plastics, *Plating and Surface Finishing*, 80, 68–73, 1993.
- [43] Teixeira, L.A.C., Santini, M.C., Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths, *Journal of Materials Processing Technology* 170, 37–41, 2005.
- [44] Krulik, G.A., Electroless Plating, *Encyclopedia of Chemical Technology*, (Editör: Kirk-Othmer) 9, John Wiley and Sons, New York, 206–218, 1993.

- [45] Courduvelis, C.I., Plating on Plastics, *Plastics Products Design Handbook, Part B*, 212-227, 1983,
- [46] Charbonnier, M., Romand, M., Goepfert, Y., Direct Ni electroless metallization of poly(etherimide) without using palladium as a catalyst, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 25, 1106-1111, 2004.
- [47] Seita, M., Kusaka, M., Nawafune, H., Mizumoto, S., Direct metallization on surface-modified polyimide resin, *Plating and Surface Finishing*, 83, 57-62, 1996.
- [48] Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, Section 6, page 549-702, 15<sup>th</sup> Ed, McGraw-Hill, 1999.
- [49] Maliyet araştırması, Erişim adresi: <http://www.sigmaldrich.com>
- [50] Ono, S., Naitoh, K., Osaka, T., Initial propagation stage of direct copper plating on non-conducting substrates, *Electrochimica Acta*, 44, 3697-3705, 1999.
- [51] Hanna, F., Hamid, Z.A., Aal, A.A., Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating, *Materials Letters* 58, 104-109, 2003.
- [52] Xu, C.L., Wu, G.W., Liu, Z., Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method *Materials Research Bulletin* 39 1499-1505, 2004.
- [53] O'Brien, M., *The Tale of the Tape—ASTM D 3359, ASTM D3359 - 09e2 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ali BULGURU

**Doğum Tarihi** : 10/11/1978

**E-Posta Adresi** : a.bulguru@hotmail.com

### Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lise	Fen Bilimleri		1996
Lisans	Kimya	Yüzüncü Yıl Üniv.	2004

### İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager	Laboratuvar ve İşletme	9