

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Akımsız Nikel Kaplama Tekniğinde**  
**Banyo Tiplerinin Etkisinin Araştırılması**

**Ayşe SARPÜN**

**DANIŞMAN**  
**Doç. Dr. Sabri ÇEVİK**

**Anorganik Kimya Anabilim Dalı**

**Ocak 2009**

## ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK danışmanlığında,  
Ayşe SARPÜN tarafından hazırlanan  
“Akımsız Nikel Kaplama Tekniğinde Banyo Tiplerinin Etkisinin Araştırılması”  
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri  
uyarınca

16 / 01 / 2009

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Sabri ÇEVİK	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR	

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

#### Akımsız Nikel Kaplama Tekniğinde Banyo Tiplerinin Etkisinin Araştırılması

Ayşe SARPÜN

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Anorganik Kimya

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu çalışmada, tungsten karbür (WC) tozlarının akımsız kimyasal kaplama tekniği kullanılarak nikel (Ni) kaplanması amaçlanmıştır. Akımsız nikel kaplama tekniğinde kullanılan belli başlı üç kaplama banyosu, asidik hidrazin ( $N_2H_4.H_2O$ ), asidik sodyum hipofosfit ( $NaH_2PO_2.H_2O$ ) ve bazik sodyum hipofosfit banyoları yardımı ile kaplama olayı gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış tozlar daha sonra bir pres yardımı ile 200 bar (20 MPa) basınçta sıkıştırılarak numuneler oluşturulmuştur. Preslenen tozlar daha sonra 1200°C de sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile metalografik olarak incelenmiş ve ayrıca kaplama olayının gerçekleşip gerçekleşmediği EDX analizleri yardımı ile belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda asidik banyolarda yapılan numunelerin elektron mikroskobu görüntülerinde sinterlemenin daha iyi gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca bazik banyolara göre boyutlarda meydana gelen azalma daha az olmuştur. Üç banyo tipi arasında ise hidrazin banyosunun numunesi hem boyutlardaki azalma hem de elektron mikroskobu görüntülerinde daha iyi sonuçlar vermiştir.

2009, 61 shf.

**Anahtar kelimeler:** Kaplama, Tungsten Karbür, Akımsız kaplama, Kompozit.

## **ABSTRACT**

**MSc. Thesis**

### **Nickel Plating of Tungsten Carbide with Various Bath Types by Electroless Plating Technique**

**Ayşe SARPÜN**

**Afyon Kocatepe University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Inorganic Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Sabri CEVİK**

In this study, nickel (Ni) plating of tungsten carbide (WC) tried to achieve by using electroless plating technique. Plating process was realized in three types of plating baths, acidic hydrazine ( $N_2H_4.H_2O$ ), acidic sodium hypophosphite ( $NaH_2PO_2.H_2O$ ), and base sodium hypophosphite. Plated powders was submitted a pressing process at 200 bar (20 MPa) to perform samples. These samples were sintered at 1200°C. Sintered samples were investigated metallographically by scanning electron microscopy to determine either plating process was materialized or not.

According to SEM images of samples, sintering processes in samples of acidic baths were realized better than samples of base bath. Also, decreasing in dimension was better in samples of acidic baths. Comparison of two acidic baths show that sample of hydrazine bath was better according to either decreasing in dimension or SEM pictures.

2008, 61 p.

**Keywords:** Coating, Tungsten Carbide, Electroless Plating, Composite.

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuŐtur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca sabrı ve hoşgörüsüyle desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e teŐekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini gördüğüm hocam Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL'a teŐekkürlerimi sunarım.

Tezime olan katkılarından dolayı Öğr. Grv. Ahmet YÖNETKEN'e teŐekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca sevgi ve destekleriyle yanımda olan sevgili eşime ve sevgili kızım Berilsu'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıŐmalarım ve tez hazırlığım süresince yardımlarıyla her zaman yanımda olan arkadaşım Vildan ÖZKAN'a çok teşekkür ederim.

Ayşe SARPÜN

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kaplamaların Sınıflandırılması.....	2
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMANIN TEMEL UNSURLARI .....	5
2.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyosunun Bileşenleri .....	7
2.1.1. Nikel Kaynağı.....	8
2.1.2. İndirgeyici Bileşik .....	8
2.1.3. Kompleksleyici Bileşikler .....	24
2.1.4. Stabilizörler .....	31
2.1.5. Enerji .....	32
3. MATERYAL VE METOD VE BULGULAR .....	35
3.1. Kimyasallar .....	35
3.1.1. Tungsten Karbür (WC).....	35
3.1.2. Nikel (Ni).....	36
3.2. Kaplama Banyoları .....	37
3.3. Presleme işlemi;.....	39
3.4. Sinterleme işlemi; .....	41
3.5. Elektron Mikroskobu görüntüleri .....	43
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	50
5. KAYNAKLAR.....	52

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$\mu\text{m}$	Mikrometre
V	Volt
mV	Milivolt
M	Molar
mm	Milimetre
gr	Gram
N	Newton

### 2. Kısaltmalar

SEM	Taramalı Elektron Mikrokobu
EDX	Enerji Açılımlı X-ışını Spektrometresi
WC	Tungsten Karbür
DMAB	Dimetilamin Boran

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kaplama Maddesinin fiziksel yapısına göre kaplama tekniklerinin sınıflandırılması. ....	3
Şekil 2.1. Kaplama kalınlığının zamanla değişimi. ....	6
Şekil 2.2. Kaplama potansiyeli ( $E_m$ ) ve kaplama akımı ( $I_{kap}$ ) için anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin şematik gösterimi. ....	23
Şekil 2.3. Sıcaklığın kaplama hızı üzerindeki etkisi. ....	33
Şekil 3.1. Tungsten karbür' ün hekzagonal kristal yapısı : $\bigcirc$ : W $\otimes$ : C. ....	35
Şekil 3.2. Kaplama başlarken. ....	38
Şekil 3.3. Kaplama devam ederken. ....	38
Şekil 3.4. Kaplama devam ederken ....	39
Şekil 3.5. Kaplama bittiğinde. ....	39
Şekil 3.6. Hidrolik pres makinesi. ....	39
Şekil 3.7. Deneysel çalışmada kullanılan akış diyagramı. ....	40
Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan silindir biçimli çelik kalıp. ....	41
Şekil 3.9. Sinterleme işlemi için kullanılan atmosfer korumalı tüp fırın. ....	42
Şekil 3.10. Sinterlenen numunelerin görüntüsü: (a) Asidik sodyum hipofosfit, (b) Bazik sodyum hipofosfit ve (c) Hidrazin banyosu kullanılarak. ....	43
Şekil 3.11. Asidik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü. ....	44
Şekil 3.12. Asidik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi sonucu. ....	45
Şekil 3.13. Bazik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü. ....	46
Şekil 3.14. Bazik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi. ....	47
Şekil 3.15. Hidrazin banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü. ....	48
Şekil 3.16. Hidrazin banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi ....	49



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nikel İndirgeyici Bileşikler.....	10
Çizelge 2.2. Akımsız kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ligandlar.....	24
Çizelge 3.1. Tungsten karbürün özellikleri .....	35
Çizelge 3.2. Akımsız nikel kaplamada kullanılan asidik hipofosfit indirgeme banyosunun kimyasal kompozisyonu.....	37
Çizelge 3.3. Akımsız nikel kaplamada kullanılan bazik hipofosfit indirgeme banyosunun kimyasal kompozisyonu.....	37
Çizelge 3.4. Akımsız nikel kaplamada kullanılan hidrazin banyosunun kimyasal kompozisyonu. ....	38
Çizelge 3.5. Sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri. ....	42

## 1. GİRİŞ

Malzeme biliminin gelişimine paralel olarak içyapı ile mekanik ve fiziksel özellikler arasında kurulan ilişki ve bunların teknolojik olarak uygulanması şu anda kullanılan yüzey işlemlerini de beraberinde getirmiştir. Genel olarak yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Kaplama, bir taban metalinin yüzeyine bir element ya da bileşiğin depolanması sonucu bir kabuk oluşturulması işlemidir. Yüzey dönüşüm işlemleri, yüzeyin içyapısı ve/veya kimyasının değiştirilmesi ile tanımlanabilir (Çatak 2002).

Yüzey işlemleri bazı mekanik ve tribolojik (sürtünme, yağlama ve aşınma konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalı) özelliklerin (sertlik, esneklik, yorulma, aşınma, korozyon, ısıl ve darbesel şok vb.) bir veya daha fazlasını geliştirmek ve endüstriyel olarak üretim maliyetini düşürmek amacıyla uygulanır. Bu özellikler arasında endüstriyel olarak parçanın aşınma ve korozyona karşı direncinin artırılması önem açısından ilk sırada yer alır. Bu amaçla son zamanlarda oksit, karbür, bor ve nitrürlere dayalı seramik kaplamalar büyük ilgi toplamaktadır (Çatak 2002). Bu maddeler içinde karbürü bileşikler, en ilgi çekici sınıfı oluşturmakta olup ergime noktalarının, sertliklerinin yüksek oluşu, yeterli mukavemet ve kimyasal pasiflikleri dolayısıyla aşınma ve korozyon şartları açısından tercih edilen bileşikler durumuna gelmişlerdir (Çatak 2002).

Kaplama işlemleri sonrası, parçanın çalışma ömrünü belirleyen önemli etkenlerden birisi de oluşturulan kaplama tabakasının kalınlığıdır. Kaplama kalınlığı birkaç milimetreyi bulabileceği gibi 1 mikrondan ince de olabilir. Genellikle kaplama kalınlığı arttıkça parçanın kullanım süresinin de artmasına karşılık ince kaplamalar aşağıda verilen sebeplerden dolayı daha çok tercih edilir:

- i) Yüzey girinti ve çıkıntılarını tam olarak yansıtan ince kaplamalarda taşlama gibi son safha işlemlerine gerek kalmaz.
- ii) İnce olmasından dolayı sıcaklık değişimlerinden oluşan genleşme ve büzülmelemlerden daha az etkilenir.

iii) Taban malzemesinin esnek olduğu durumda bükülmelerden kaynaklanan çatlamlar görülmez.

### **1.1. Kaplamaların Sınıflandırılması**

Yüzey kaplama metotlarının sınıflandırılması, genellikle kaplanacak malzemenin fiziksel durumuna bağılı olarak yapılmaktadır (Şekil 1.1) (Çatak 2002). Bu sınıflandırmadan ayrı olarak, farklı kaplama ve yüzey işlem metotları kullanarak elde edilen kaplama kalınlığına ve kaplama işleminin sıcaklık aralığına göre de çeşitli sınıflandırmalar yapılabilir.

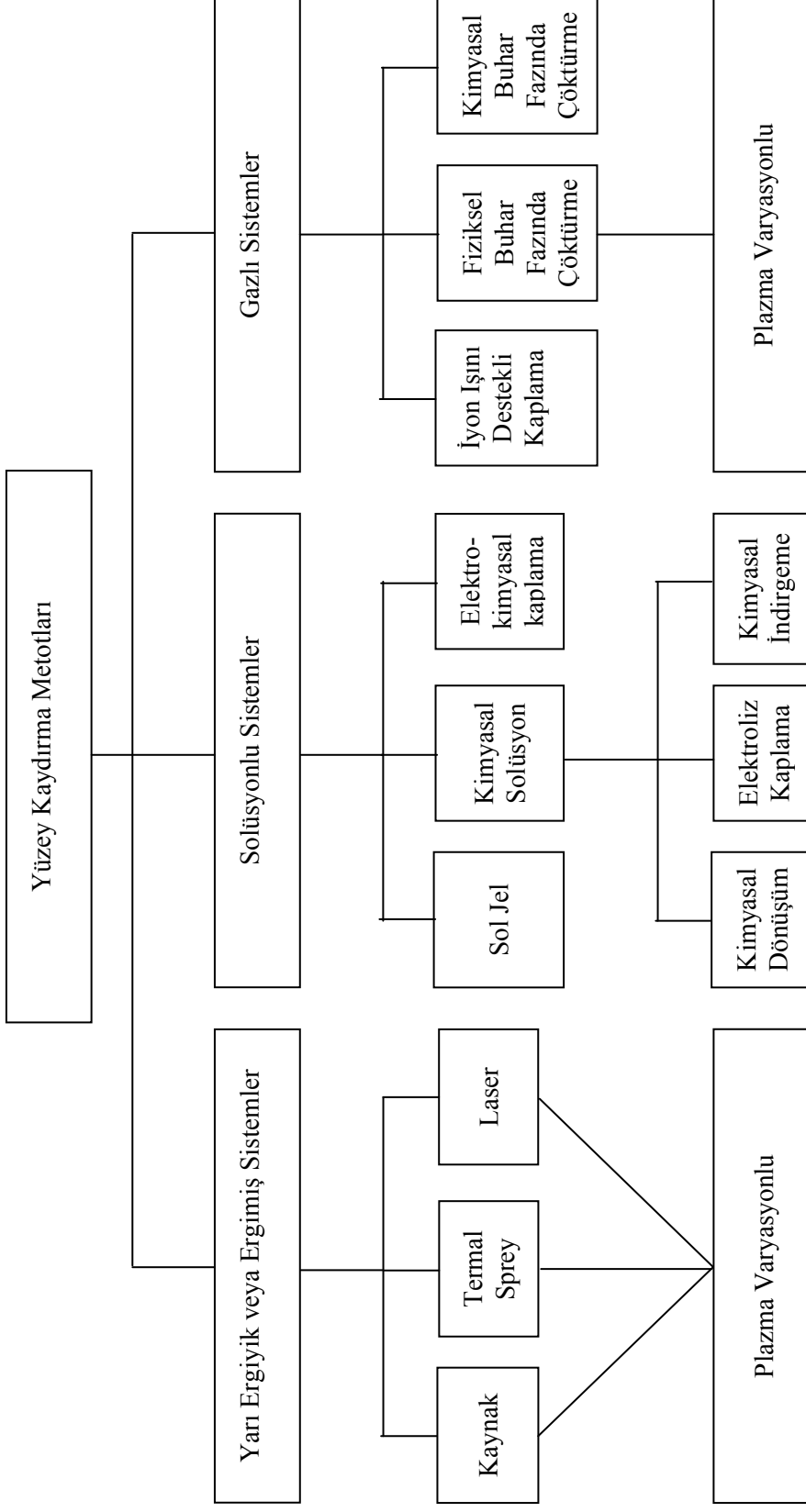
Kaplama metodu, kaplanacak madde erime, mekanik ve teknolojik özelliklerinin değişmesi ve iç gerilmelere maruz kalması gibi fiziksel özelliklerinde değişim göstermemesi gereklidir. Kaplama tabakası, kaplanacak maddenin yapısına uygun ve işlevlerini yerine getirebilecek kalınlıkta olmalı ve iyi yapışma göstermelidir.

Kaplama işlemleri sonucunda elde edilen kaplama tabakasının kalınlığı 100 µm veya daha fazla ise bu kaplama işlemi “kalın kaplama yöntemi” olarak isimlendirilmektedir. Kalın kaplama tabakasının, ince kaplama tabakasına karşı olan üstünlüklerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- i. Daha fazla ısı depolama hacmine sahip olması,
- ii. Kaplama- taban maddesi sisteminde ara yüzey gerilme profiline daha yüksek doğrulukla bulunması,
- iii. Abrasif aşınma ve katodik etkili korozyon davranışlarında daha uzun servis ömrü göstermesi.

Kaplanacak malzemenin biçimi de kaplama metodunun seçiminde önem kazanmaktadır. Bir metal plakayı birçok yöntemle kaplayabilmenize rağmen kompozit malzemelerinin yapımında kullanılan metal tozlarının kaplanması iki yolla olur:

- i. Elektroliz ile kaplama,
- ii. Akımsız (Electroless) kaplama.



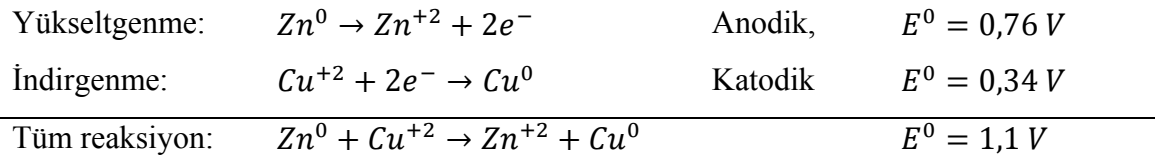
Şekil 1.1. Kaplama Maddesinin fiziksel yapısına göre kaplama tekniklerinin sınıflandırılması (Çatak 2002).

Akımsız nikel kaplama, (i) alaşım kaplamalar, (ii) kompozit kaplamalar ve (iii) metalik kaplamalar olmak üzere üç kısma ayrılır. Kontrol edilen kimyasal indirgenme reaksiyonu ile akımsız kaplama kimyası, yüzey mühendisliği, metal bitirme gibi önde olan gelişme alanlarının biri olarak ortaya çıkar. Akımsız nikel kaplama giderek daha çok kullanılıyor olduğu için benzersiz fizikokimyasal ve mekaniksel özelliklere sahiptir (Agarwala and Agarwala 2003). Kullanılabilir olmasını sağlayan özelliklerinden bazıları;

- a) Homojenlik ( $\pm 2,5\mu\text{m}$ )
- b) Mükemmel bir korozyon direnci
- c) Aşınma ve aşındırma direnci
- d) Lehimlenebilme özelliği
- e) Yüksek sertlik derecesi
- f) Amorf, mikrokristal çökelti (birikinti)
- g) Yüksek yansıtma katsayısı
- h) Düşük katsayılı sürtünme
- i) Özdirenç
- j) Manyetik özellikler

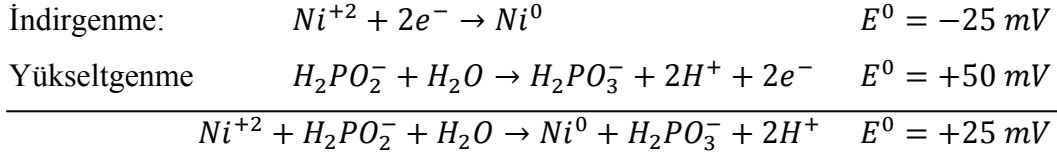
## 2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMANIN TEMEL UNSURLARI

Bir metalin tuzlu bir sulu çözelti içindeki kimyasal kaplamasında metal, reaksiyona giren kimyasallar arasında elektron transferini içeren elektrokimyasal mekanizmaları yani hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonlarını içerir. Bir maddenin yükseltgenmesi elektron kaybedilmesi ile karakterize edilirken indirgenme elektronların kazanılması ile ifade edilir. Biraz daha basitçe olarak tanımlamak gerekirse, yükseltgenme anodik süreci ifade ederken, indirgenme katodik hareketi gösterir. “Metal yer değiştirme reaksiyonu” kimyasal kaplamanın en basit biçimi olarak adlandırılır. Örneğin, çinko metali bir bakır sülfat çözeltisine daldırıldığı zaman çinko metal atomları (daha az asal) çözünür ve aynı anda çözeltideki bakır atomları ile yer değiştirir. Bu iki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.

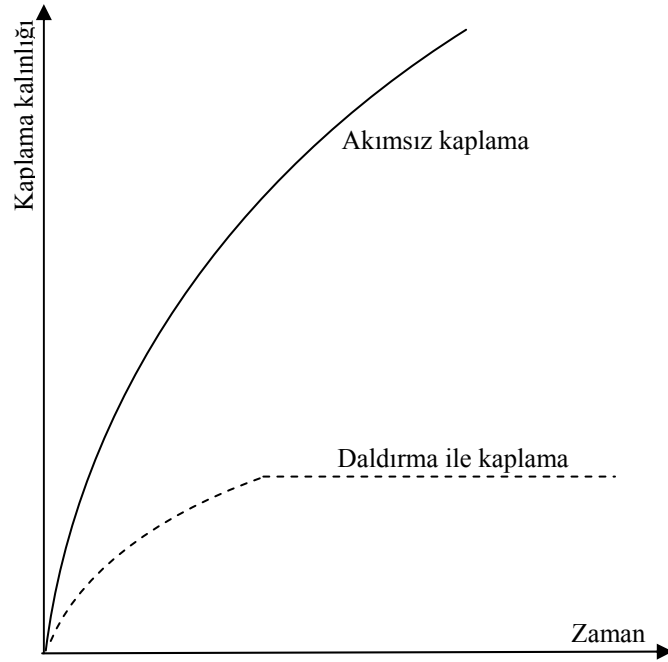


Yer değiştirme reaksiyonları başlar başlamaz çinko yüzeyi anodik (çinko) ve katodik (bakır) yapıların bir mozaiği haline gelir. Hemen hemen bütün yüzey bakır ile kaplanana kadar yer değiştirme süreci devam eder. Bu noktada anottaki çinko yükseltgenmesi sona erer ve bakır kaplanması biter. Yer değiştirme ile kimyasal kaplama genellikle birkaç mikron kalınlıkta (1-3  $\mu m$ ) gerçekleşir.

Taban maddesini tüketmeden kimyasal yolla kalın kaplama yapmak için, taban maddesinin ayrışmasına alternatif olacak bir güçlendirilebilen yükseltgenme reaksiyonunun kullanılması gereklidir. İlk olarak ve sadece taban maddesi üzerinde kaplama işlemi meydana gelmeli ve ardışık olarak tüm taban maddesi üzeri kaplanmalıdır. Bu kimyasal işlem için redoks potansiyeli genellikle daldırma ile kaplanan bir metalinkinden daha fazla pozitifdir. Nikel metalinin hipofosfit ile kimyasal kaplaması, taban maddenin kütlesini değiştirmeden hem yükseltgenme hem de indirgenme potansiyel kriterlerini karşılar,



Bu denklem yükseltgenme ve indirgeme denklemlerinin toplamıdır. Bu reaksiyon, doğrudan akımsız kaplama reaksiyonu gösterilmez çünkü akımsız nikel kaplamaya hidrojen evrimi eşlik eder. Şekil 1.2' de kaplama kalınlığının zamana karşı grafiği ile akımsız kaplama ve daldırma ile kaplama arasındaki farklılık gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Kaplama kalınlığının zamanla değişimi (Mallory and Hadju 2005).

*Akımsız kaplama* terimi, bir dış elektrik akımı kaynağı yardımı olmaksızın metal taban maddelerinin nikel veya kobalt alaşımları ile kaplamasının bir metodunu tanımlamak için ilk olarak Brenner and Riddell (1946) tarafından ifade edilmiştir. Zaman içerisinde bu terim, bir sulu ortamda sürekli metalin kaplanmasının herhangi bir yolunu tanımlayacak şekilde genişletilmiştir (Mallory and Hadju 2005).

Genelde akımsız kaplama, kaplanacak metalin iyonlarını içeren bir sulu çözeltiye daldırılan bir katalitik taban maddesinin sadece yüzeyinde metal iyonlarının seçici

indirgenmesiyle karakterize edilir ve taban maddesinin katalitik hareket kaplanmasıyla devam eder. Kaplama indirgenme reaksiyonunu katalize ettiğinden dolayı *oto-katalitik* terimi de kaplama işlemini tanımlamak için kullanılır (Mallory and Hadju 2005).

1844'te Wurtz (1844) nikel katyonlarının hipofosfit anyonları ile indirgendiğini gözlemledi. Bununla birlikte, Wurtz (1844) sadece siyah toz elde etti. Nikel-fosfor alaşımlarının ilk parlak metalik kaplaması Breteau (1911) tarafından 1911'de elde edildi. 1916'da Roux (1916) açıkça akımsız nikel kaplama banyosunun ilk patentini aldı. Bununla birlikte, bu banyolar aynı anda ayrılmaya uğradı ve çözeltiyle temas halindeki herhangi bir yüzey, hücrenin duvarları bile kaplandı. Diğer araştırmacılar da bu süreci çalıştılar fakat onların ilgileri kaplama süreci değil kimyasal reaksiyon üzerindeydi. 1946'da Brenner and Riddell (1946) tarafından elektrik akımsız olarak kaplamanın elde edilmesi için uygun koşulların tanımlandığı bir makale yazdı. Bu işlem, yıllar boyunca araştırılmış ve birçok kişi tarafından genişletilerek şimdiki durumuna ulaşılmıştır.

## **2.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyosunun Bileşenleri**

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

- i) Nikel iyon kaynağı
- ii) İndirgeyici bileşik
- iii) Uygun kompleks bileşikleri
- iv) Stabilizörler / inhibitör
- v) Enerji



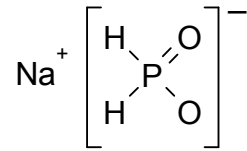
### 2.1.1. Nikel Kaynağı

Nikel katyonlarının tercih edilen kaynağı nikel sülfatıdır. Nikel klorür ve nikel asetat gibi diğer nikel tuzları da çok sınırlı uygulamalar için kullanılır. Klorür anyonu, akımsız nikel kaplama banyosu alüminyum kaplaması için kullanıldığında veya kaplama korozyon uygulamalarında demir alaşımları üzerine koruyucu kaplama olarak kullanıldığında sağlığa zarar verecek şekilde davranabilir. Nikel asetat kullanımı nikel sülfatla karşılaştırıldığında zaman kaplama kalitesinde veya banyoda herhangi bir önemli gelişme sonucunu vermez. Nikel asetat kullanımı ile elde edilebilecek küçük avantajlar, fiyatının nikel sülfatın fiyatından fazla olmasıyla etkisini yitirir. Nikel iyonlarının ideal kaynağı hipofosforik asidin nikel tuzudur ( $Ni(H_2PO_2)_2$ ). Nikel hipofosfit'in kullanımı sülfat anyonların ilavesini elimine eder ve metal kaplama boyunca tüketilmiş reaktantlar tekrar doldurulurken alkali metal iyonlarının oluşumunu da minimumda tutacaktır.

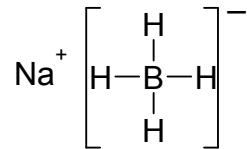
### 2.1.2. İndirgeyici Bileşik

Sulu çözeltilerden nikelin kimyasal indirgemesinde dört indirgeyici bileşik kullanılır:

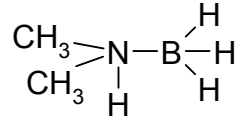
- i) Sodyum hipofosfat ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ )



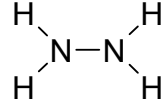
- ii) Sodyum borhidrat ( $NaBH_4$ )



- iii) Dimetilamin boran (DMAB) ( $((CH_3)_2NHBH_3)$ )



iv) Hidrazin  $(N_2H_4.H_2O)$



Yukarıda verilen dört indirgeyici bileşik yapısal olarak her biri iki veya daha fazla reaktif hidrojen içerdiğinden dolayı benzerdir ve indirgeyici bileşiğin katalitik dehidrojenasyonunun bir sonucu olarak nikelin indirgemesi gerçekleşmektedir. Çizelge 2.1’de nikel indirgeyici bileşiklerin özelliklerini verilmiştir.

Akımsız nikel kaplama, en genel anlamda bir elektrokimyasal hücrede meydana gelen iki kimyasal reaksiyonun toplamı olarak görülebilir ki bu reaksiyonlar, elektronları serbest bırakan bir kimyasal yükseltgenme reaksiyonu ve elektronları tüketen bir nikel indirgeme reaksiyonu:

- İndirgeyici bileşiğin yükseltgenmesi  $\Rightarrow \text{indirgen} \rightarrow \text{yükseltgen} + ne$
- Nikel iyonunun indirgenmesi  $\Rightarrow mNi^{+2} + 2me^- \rightarrow mNi^0, 2m = n$
- Bütün veya toplam reaksiyon  $\Rightarrow mNi^{+2} + \text{indirgen} \rightarrow mNi^0 + \text{yükseltgen}$

Toplam denklem; genellikle indirgeyici bileşik tarafından nikelin kimyasal indirgemesini tanımlamak için yazılan stokiyometrik reaksiyonların tipinin şematik bir gösterimidir. Bununla birlikte, bu reaksiyonlar kaplama işlemi boyunca gözlemlenen bütün olayları temsil etmez. Deneysel olarak gözlenmiş reaksiyon karakteristikleri göstermektedir ki gerçekleşen reaksiyonları tümü basit stokiyometrik denklemleri ile tanımlanandan daha karmaşık reaksiyonlardır. Bundan dolayı çeşitli indirgeme bileşikleri ile nikel indirgeme mekanizmasını tam olarak belirlemek gereklidir (Mallory and Hadju 2005).

Çizelge 2.1. Nikel İndirgeyici Bileşikler (Mallory and Hadju 2005).

İndirgeyici Bileşik	Mol Ağırlığı	Eşdeğer Ağırlık	pH Değeri	E°, volts
Sodyum Hipofosfit <i>NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O</i>	106	53	4-6 7-10	0,499 1,57
Sodyum borhidrat <i>NaBH<sub>4</sub></i>	38	4,75	12-14	1,24
Dimetilamin boran <i>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub></i>	59	9,8	6-10	–
Hidrazin <i>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</i>	32	8,0	8-11	1,16

Akımsız nikel kaplama reaksiyonu mekanizmasının açık anlaşılması için hem teorik hem de pratik olarak olaya bakmak gereklidir. İndirgeyici bileşiğin nikel iyonları ile reaksiyon mekanizmasının bilinmesi bir seri problemin çözümünü sağlar. Bunlar kaplama oranını arttırmak için metotların geliştirilmesi, artan hipofosfit'in verimi ve kaplamadaki fosfor veya bor oranını düzenlenmesidir. Reaksiyon konusunun kavranması özellikle ile fosfor veya borun indirgenmesiyle ilgilenmesi aşırı derecede önemli olduğu vurgulanmalıdır. Nikel alaşımlarının fosfor veya bor içermesi (Ni-P ve Ni-B) her bir alaşımın özelliklerini belirler (Mallory and Hadju 2005).

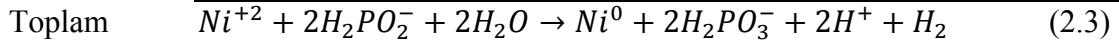
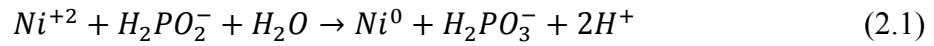
İndirgeyici bileşikleri ve onların nikel ile amaçlanan reaksiyonlarını tek tek ele almadan önce işlemin açıklanması gereken mekanizmalarını sıralamak daha faydalı olacaktır:

- i) Nikelin indirgenmesine daima hidrojen gazının oluşumu eşlik eder.
- ii) Kaplama saf nikel değildir kullanılan indirgeyici ortama bağlı olarak fosfor, bor veya nitrojen içerir.
- iii) İndirgeme reaksiyonu sadece belirli metallerin yüzeyinde olur fakat aynı zamanda kaplanan metalde da olması gereklidir.
- iv) Hidrojen iyonları indirgeme reaksiyonunun sonucunda meydana gelir.

- v) Kaplanan metal için indirgeyici bileşiğin kullanımı % 100' den oldukça azdır.
- vi) Tüketilmiş indirgeyici bileşiğin nikel kaplamasına molar oranı genellikle 1'e eşit ya da daha azdır.

#### 2.1.2.1. Hipofosfit

Literatürde hipofosfit ile nikel kaplanması aşağıdaki denklemler ile verilmiştir (Mallory and Hadju 2005).



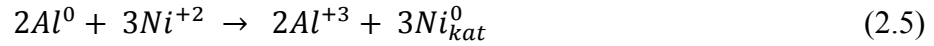
Hipofosfit ile nikel iyonlarının indirgenmesi fosfor ve nikel alaşımları ile sonuçlanır, bununla birlikte, (2.1), (2.2) ve (2.3) denklemlerin hepsi alaşımların fosfor bileşenini açıklamada yetersizdir. Eğer, kaplama reaksiyonu yukarıdaki eşitliklere uygun olarak yer alırsa kaplamanın oranı reaktantın konsantrasyonları ile orantılı olacaktır. Gutzeith (1960) asit kaplama solüsyonlarında (pH>3) kaplama hızının hipofosfit konsantrasyonuna birinci dereceden bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca Gutzeith (1960), kaplama hızının yaklaşık 0,02 M  $Ni^{+2}$  den büyük nikel iyonu konsantrasyonlarından bağımsız olduğunu göstermiş ve dolayısıyla nikelin konsantrasyonuna sıfırıncı dereceden bağlı olduğunu söylenebilir. Alkali çözeltilerde ise kaplama oranı sadece hipofosfit konsantrasyonuna bağlıdır.

Brenner and Riddell (1946) tarafından 1946' da yayınlanan makaleden beri (2.1-2.3) denklemleri ile verilen tamamlanmamış stokiyometrik reaksiyonlar ile akımsız nikel kaplamayı açıklamak için başlıca dört reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bu reaksiyon şemaları hem asit hem de alkali ortamda hipofosfit ile nikel indirgemisini açıklamaya çalışır. Kaplamadaki fosfatı açıklamak için önerilmiş mekanizmalar hipofosfitin elementel fosfora ikinci reaksiyonunu içerir.

Aşağıda verilen her bir heterojen reaksiyon mekanizması reaksiyon adımlarının gerçekleşeceği bir katalitik yüzeye ihtiyaç duymaktadır. Bundan dolayı, akımsız nikel kaplama sadece özel yüzeylerde meydana gelir. İndirgeme reaksiyonu kendiliğinden belli metallerde başlar ki bu metaller periyodik tablonun VIII. grubundaki aktif formdaki (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) hemen hemen hepsidir. VIII. grubun aktif metalleri hidrojenasyon-dehidrojenasyon katalizörleri olarak bilinir (Gutzeit 1960). Nikel, kobalt, paladyum ve rodyum katalitiksel aktif olarak ele alınır. Demir ve alüminyum gibi nikelden daha fazla elektropozitif olan metaller, ilk olarak aşağıdaki gibi çözültideki nikel iyonları ile katalitik yüzeyi örneği  $Ni_{kat}^0$  oluşturmak üzere aşağıdaki şekilde yer değiştirecektir.



veya



Dikkat edilmelidir ki en çok akımsız kaplamaya tabi tutulan çelik veya alüminyum kaplanacağı zaman kaplamadaki ilk faz yer değiştirme reaksiyonudur.

Eğer, taban malzemeler nikel göre daha fazla elektronegatif ise onun yüzeyinde elektrolitik kaplama ile ince nikel kaplama katalitik yapılabilir. Bu aynı zamanda daha elektropozitif metal ile taban malzeme arasında, çözültide bir kontak sağlanarak başarılabılır; böylece bir iç galvanik hücre oluşturulur. Örneğin bakır ve onun alaşımları genellikle bu tekniklerden biri ile akımsız nikel kaplama yapılacağında genellikle katalitik durumda olur.

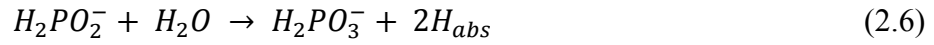
Akımsız nikel kaplama gibi bir yüzey reaksiyonu, aşağıda verilen başlıca basamaklara bölünebilir:

1. Yüzeye ( $Ni^{+2}, H_2PO_2^-$ ) reaktantlarının difüzyonu.
2. Yüzeyde reaktantların adsorpsiyonu.
3. Yüzeyde kimyasal reaksiyon.
4. Yüzeyden ( $HPO_3^-, H_2, H^+$ ) ürünlerin desorpsiyonu.

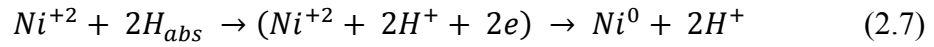
## 5. Yüzeyden uzaktaki ürünlerin difüzyonu.

Bunlar ardışık basamaklardır ve eğer bunlardan herhangi biri diğerlerine göre çok daha yavaş hız sabitine sahipse bu reaksiyon hızını belirleyen adım olacaktır (Mallory and Hadju 2005).

Önerilen ilk akımsız nikel reaksiyon mekanizması Brenner and Riddell (1946) tarafından geliştirilmiştir. Onlar gerçek nikel indirgeyicinin katalitik nikel yüzeyinde heterojen kataliz olarak davranan atomik hidrojen olduğunu öne sürdüler. Atomik hidrojen, hipofosfit ile suyun reaksiyonu ile oluşturulur ve katalitik yüzeyde absorplanır.



Absorplanan atomik hidrojen katalitik yüzeyde nikel iyonlarını indirger.



Daima katalitik nikel indirgemesine eşlik eden hidrojen gazının gelişimi iki atomik hidrojen atomlarının tekrar birleşimi olarak görülmektedir.



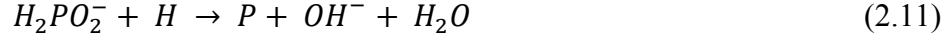
Gerçekte Gutzeith (1960), nikel indirgemesinin atomik hidrojen kavramında Brenner and Riddell (1946) ile uyuşmaktadır. Bununla birlikte, Gutzeith (1960) atomik hidrojenin oluşumunun metafosfat iyonunun oluşumu esnasında hipofosfit iyonunun dehidrojenasyonu olarak kabul etmiştir:



Bunu, bir hidrojen iyonu ve bir ortofosfat molekülünün oluşumu takip eder:



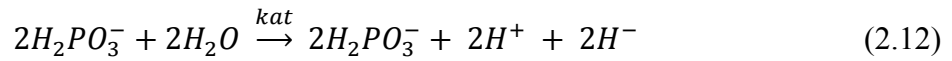
Hipofosfit ve atomik hidrojen arasındaki ikinci bir reaksiyon doğal fosforun oluşumu ile sonuçlanır:



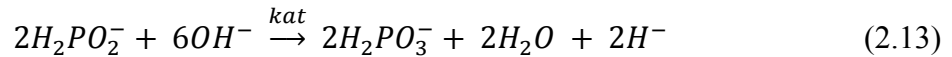
Atomik hidrojen mekanizmasının, gözlenen sonuçlara dayanmasına rağmen, kesin diğer olayları açıklamakta başarısız olur. Bu durum ne nikel ve hidrojenin eş zamanlı olarak indirgemesinde karşılaşılr ne de hipofosfitin stokiyometrik kullanımının niçin daima yüzde 50' den daha az olduğunu açıklar (Mallory and Hadju 2005).

Hidrat transfer mekanizması olarak bilinen ikinci mekanizma, ilk olarak hipofosfit'in davranışının borhidrat iyonları ile nikel iyonlarının indirgemesine benzer olduğunu iddia eden Hersch (1955) tarafından ileri sürülmüştür. Yani, Hersch (1955), hipofosfit'in hidrat iyonlarının ( $H^-$ ) donörü olarak rol oynadığını varsaymıştır. Hersch'in önerilen mekanizması daha sonra Lukes (1964) tarafından modifiye edilmiştir.

Asit çözeltilerde, mekanizmadaki ilk adım, katalitik yüzeyde hipofosfit ile suyun reaksiyonunu içerir ve aşağıdaki denklem ile tanımlanır:



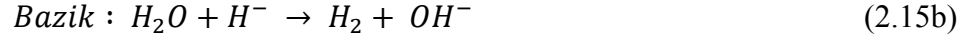
Alkali çözeltilerde buna karşılık gelen reaksiyon aşağıdaki denklemle verilir:



Bu mekanizmada nikel iyonlarının indirgeme işlemi aşağıdaki gibidir:



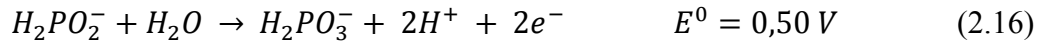
Aynı zamanda hidrat iyonu bir hidrojen iyonu veya su ile tepkime gösterebilir:



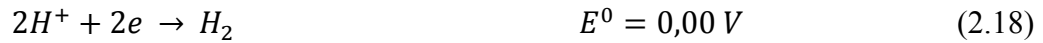
Lukes'a (1964) göre, hidrojen hipofosfit içinde fosfora bağlı olan hidrat iyonu olarak görülür. Hidrat mekanizması, nikel ve hidrojenin çiftli indirgenmesi için yeterli bir açıklama sunar.

Elektrokimyasal mekanizma olarak isimlendirilen üçüncü mekanizma ilk olarak Brenner and Riddell (1947) tarafından önerilmiş ve sonra diğerleri tarafından modifiye edilmiştir. Bu teori, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

- Elektronların, su ve hipofosfit'le arasındaki oluşturduğu bir anodik reaksiyon:



- 16.denklemden oluşturulan elektronları kullanan katodik reaksiyonlar:



Bu mekanizmaya göre, nikel kaplaması boyunca gerçekleşen hidrojen gazı çıkarımı ikinci reaksiyonun bir sonucu olup (2.18) denkleminde gösterilmiştir. Elektrokimyasal mekanizma, nikel iyon konsantrasyonunun kaplama oranında önemli bir etkiye sahip olması gerektiğini ifade eder; bununla birlikte terside doğrudur.

Dördüncü mekanizma, hegzakuanikel iyonu ile hidroksil iyonlarının koordinasyonunu içerir. Bu, mekanizma, Cavallotti and Salvago (1968) tarafından önerilmiştir ve daha sonra Radin and Hintermann (1970) tarafından akımsız nikel kaplama da kalorimetrik

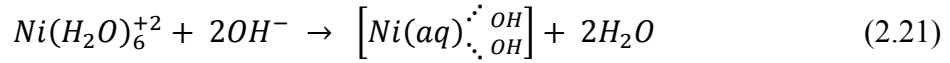


çalışmaların sonuçları ile desteklenmiştir. Katalitik bir yüzeyde nikelin kimyasal indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir:

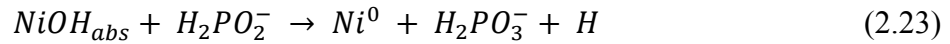
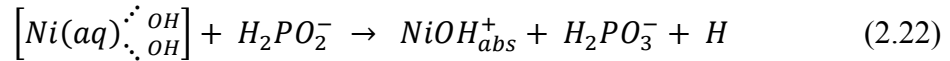
- Katalitik nikel yüzeyde suyun iyonizasyonu:



- Çözülmüş nikel iyonlarına hidroksil iyonlarının koordinasyonu:



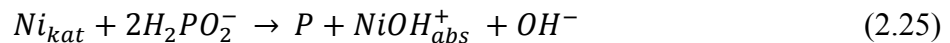
- Hipofosfit ile hidrolize olmuş nikel türlerinin reaksiyonları



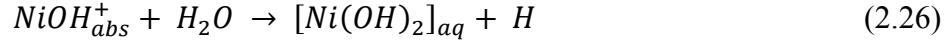
Burada  $NiOH_{abs}^+$ , katalitik yüzeyde absorblanan hidrolize  $Ni^+$  parçacıklarını gösterir. (2.22) ve (2.23) reaksiyonlarında oluşan hidrojen atomları  $P-H$  bağlarından oluşturulmaktadır. İki hidrojen atomu, reaksiyona girebilir ve hidrojen gazı olarak çıkabilir.



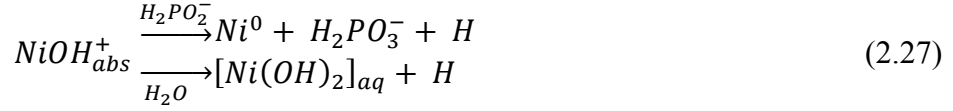
Salvago and Cavallotti (1972), hipofosfit ile katalitik nikel yüzeyinin direkt etkileşmesini fosforu verdiğini ileri sürmüşlerdir:



Salvago and Cavallotti (1972) tarafından ileri sürülen reaksiyon şemasına göre, hidrolize olmuş nikel parçacıkları aşağıdaki gibi suyla reaksiyona girebilir:



(2.23) ve (2.26) reaksiyonları, çakışık reaksiyonlar olarak görülür, yani:

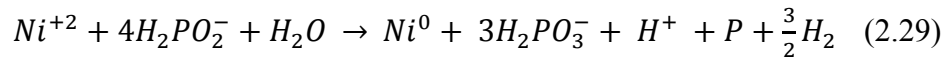


Salvago and Cavallotti (1972), absorbe edilen  $NiOH^+$  taneciklerinin akımsız nikel kaplamada gözlemlenen bu çiftli morfolojide önemli bir rol oynadığını kabul etmişlerdir. Gutzeith (1960), kaplamada fosfor içeriğinin periyodik bir değişmesine akımsız nikel kaplamasının ikili özelliğini kabul etmiştir. Katalitik yüzeyde absorbe edilen  $NiOH^+$  parçacıklarının kaynağı olmasına ve (2.23) nolu reaksiyonu gerçekleşmesine rağmen (2.25) nolu reaksiyonla fosforun kaplanması meydana gelmez. Metalik nikel katalitik yüzeyi, fosforun kaplanması için  $H_2PO_2^-$  ile bir direkt etkileşimi için mevcut olması gereklidir. Bununla birlikte eğer (2.26) reaksiyonu meydana gelirse, daha önce absorbe edilen  $NiOH^+$  ile çevrelenen metalik katalitik nikel yüzeyi şimdi  $H_2PO_2^-$  ile etkileşmek için uygundur. (2.23) ve (2.26) reaksiyonları arasındaki herhangi bir periyodiklik bu çiftli morfolojiye yol açacağı açıktır.

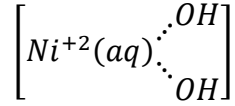
Aynı zamanda hipofosfit iyonlarının su ile reaksiyonu, reaksiyon şemasında yer alması zorunludur:



Radin and Hintermann (1970)'a göre, toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



(2.29) eşitliğinden  $[Ni^{+2}]/[H_2PO_2^-]$  mol oranı 1/4 (=0,25) olacak şekilde gözlenir.



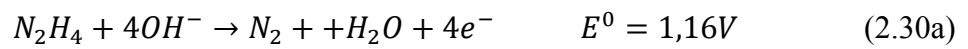
şekli, kısmen çözülmüş  $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$  iyonlarının koordinasyon küresinde hafifçe bağlı  $OH^-$  iyonlarıyla oluşturulan reaktant parçacıklarının şematik bir gösterimi olup nikel hidroksil değildir. Aslında Cavallotti and Salvago (1968) belirtmiştir ki nikel hidroksit çöktüğü zaman yavaşlatma olayı gerçekleşir. Eğer hidroksil iyonları sıkıca nikel ile bağlıysa, hipofosfit iyonları ile tepkimeye girmeyecektir. Aktif yüzeyde hidrolize olmuş parçacıkların absorplanması muhtemelen koordinasyon bağlarının zayıflığını arttırır.

Franke and Moench (1941) ve daha sonra Sutyagine et al. (1963) tarafından su ve hipofosfit iyonu arasındaki etkileşimden çıkan hidrojen gazı üzerine çalışmaların sonuçları Cavallotti and Salvago (1968) tarafından ileri sürülen reaksiyon mekanizması ile açıklanabilir.

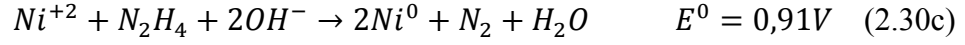
#### 2.1.2.2. Hidrazin

Brenner and Riddell (1947) hipofosfit ile nikel indirgenmesi üzerine bulduklarını yayınladıktan sonra Pessel (1947) bir metal indirgeyici olarak hidrazinin kullanımını açıklayan bir patent yayınladı. Bundan sonraki 16 yıl boyunca akımsız nikel – fosfor kaplama ile ilgili birçok makale ve patent yayımlandı. Bununla birlikte, 1963’de Levy (1963) hidrazin ile akımsız kaplamanın araştırmalarının sonuçlarını yayınladı. Daha sonra Dini and Coronado (1967) çeşitli akımsız nikel – hidrazin kaplama banyolarını ve kendi solüsyonlarından elde edilen yüzde 99 dan fazla nikel içeren kaplamalarının özelliklerini tanımladı.

Hidrazin sulu bazik çözeltilerde kuvvetli bir indirgeyici bileşiktir:



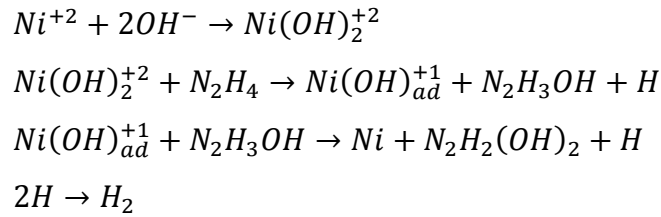
Levy (1863) bir bazik çözeltide hidrazin ile nikel iyonları için indirgeme reaksiyonunu ileri sürdü:



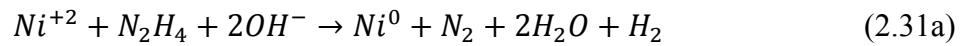
Bu eşitlik (2.30a) ve (2.30b) denklemlerinin toplamıdır.

Bu reaksiyon göstermektedir ki hidrazinin sadece nikel iyonlarını indirgenmesinde kullanılmasından dolayı hidrazin için indirgeme verimi yüzde 100 dür. (2.30c) denklemi hidrazin ile nikel kaplama reaksiyonu boyunca hidrojen çıkarımını açıklamaz.

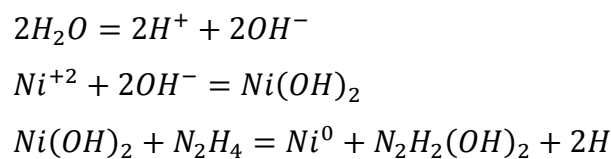
Hidrolize olmuş nikel iyon mekanizması, hidrazin ile nikel indirgemesi boyunca yapılan deneysel gözlemleri temsil etmesi için modifiye edilebilir:

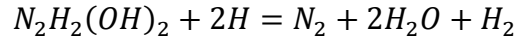


Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

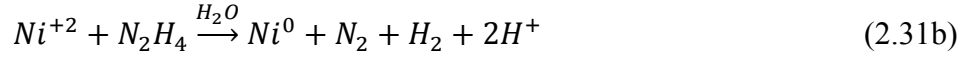


Yukarıdaki mekanizma kaplama reaksiyonu adımları boyunca hidrojen iyonlarının oluşumunu açılmaz. Yukarda verilen reaksiyon aşamalarında ilk adımdaki hidroksil iyonları alkali metal veya amonyum hidroksitler ilavesinden dolayı çözeltide mevcuttur. Bununla birlikte, eğer nikel koordine olan hidroksil iyonları su moleküllerinin çözülmesiyle oluşturuluyorsa biraz farklı reaksiyon mekanizması ortaya çıkar:





Şimdi toplam reaksiyon aşağıdaki gibi verilir:



Hidrazin ile nikelin indirgenmesi için önerilen iki olası reaksiyon mekanizması, asidik ve bazik çözeltilerde hipofosfit ile nikelin indirgemesi için hidrazin ile nikelin indirgenmesi için ayrı mekanizmalar olduğu ikilemine düşmemize yol açar. Bu kabullenme, nikel hidroksit mekanizmasının kabulüne veya onun modifikasyonuna dayanır (Mallory and Hadju 2005).

Asidik çözeltilerde, işlemin ilk ayağı, katalitik yüzeyde ( $H_2O = H^+ + OH^-$ ) suyun ayrışmasıdır. Hidroksil iyonları hipofosfatın  $P - H$  bağında hidrojenle yer değiştirir ve sonuç olarak, bir elektron ve bir hidrojen atomu elde edilir. Hidroksil iyonlarının tüketimi çözeltideki pH azalması ile uyumlu olarak çözeltideki hidrojen iyonlarının birikmesiyle sonuçlanır (Mallory and Hadju 2005).

Bazik çözeltilerde, hidroksil iyonlarının kaynağı, çözeltilinin pH'ını bazik bölgede, 7 ile 14 arasında, olacak şekilde ayarlamak için kaplama çözeltisine eklenen temel bileşiklerdir. ( $NaOH, NH_4OH, vb$ ).  $P - H$  bağı ile hidroksil iyonunun reaksiyonun bir sonucu olarak bazik çözeltilerde pH azalır. Bununla birlikte bu durumda, hidrojen iyonlarının oluşmasından ve biriktirilmesinden ziyade hidroksil iyonlarının tüketilmesinden dolayı pH azalır (Mallory and Hadju 2005).

Van den Meerakker (1981) akımsız kaplama işlemi indirgeyici bileşiğin doğasına bakılmaksızın evrensel elektrokimyasal mekanizması olarak isimlendirilebileceğini açıklamıştır. Her bir işlem temel anodik ve katodik reaksiyonlarının bir serisine bölünebilir ki burada ilk anodik adım indirgeyicinin kimyasal dehidrojenasyonudur. Böylece bazik ortamda:

Anodik:

(1) Dehidrojenasyon	$RH \xrightarrow{kat} R + H$
(2) Yükseltgenme	$R + OH^- \rightarrow ROH + e$
(3) Tekrar birleşim	$H + H \rightarrow H_2$
(4) Oksidasyon	$H + OH^- \rightarrow H_2O + e$

Katodik:

(5) Metal tortu	$M^{+n} + ne \rightarrow M^0$
(6) Hidrojen oluşumu	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Asit ortamında bu denklem kümesinin (4) ve (6) reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

(4a) Yükseltgenme	$H \rightarrow H^+ + e$
(6a) Hidrojen oluşumu	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

olur.

Değişik indirgeyici bileşikler için her bir mekanizma ve özellikle hipofosfit'inki akımsız nikel kaplamanın karakteristiklerinin çoğunu açıklar. Bununla birlikte, her mekanizma kaplama reaksiyonunun deneysel olarak gözlemlenen karakteristiklerinin çoğunu açıklayamaz. Hidrat iyon teorisine göre, hipofosfit'in kullanımı daima yüzde 50' den az olup Pearlstein and Weightman (1968) tarafından yapılan gözleme terstir. Deneysel veriler göstermektedir ki kaplama reaksiyonu boyunca hidrojen gazı çıkarımı temel olarak indirgeyici bileşikten kaynaklanmaktadır. Bu gerçek, elektrokimyasal mekanizma tarafından desteklenmez.

Elektrokimyasal olarak konuşursak, bir akımsız kaplama reaksiyonu iki bağımsız elektrot reaksiyonlarının birleşik sonucu olarak ele alınabilir:

- i) Kısmi katodik reaksiyonlar (mesela, metal iyonlarının indirgenmesi)
- ii) Kısmi Anodik reaksiyonlar (mesela, indirgeyicinin yükseltgenmesi)

Metal iyonlarının indirgenmesi için gerekli olan iyonlar indirgeyici bileşik tarafından sağlanır. Karışık potansiyel teori, kısmi elektrot reaksiyonlarının elektromekaniksel parametreleri cinsinden birçok elektrokimyasal işlevi yorumlar. Paunovic (1968) karışık potansiyel teorisi terimleri ile akımsız metal kaplamayı tanımlayan ilk kişidir ve akımsız kaplama mekanizmasının kısmi anodik ve katodik işlemlerin polarizasyon eğrilerinden tahmin edilebildiğini ileri sürmüştür. Basit bir ifade ile karışık potansiyel teorisi akımsız nikel kaplamanın anodik ve katodik reaksiyonun karışık (kaplama) potansiyeli  $E_M$ 'nin süperpozisyonu olarak ele alınabileceği kabullenmesine yol açar. Bundan dolayı, anodik reaksiyonların hızları katalitik yüzeyde meydana gelen katodik reaksiyonlarından bağımsızdır ve ayrı kısmi reaksiyonların hızları sadece elektrot potansiyeline karışık potansiyele bağlıdır. Eğer, bu varsayımlar doğruysa, deneysel olarak farklı elektrotlarda anodik ve katodik reaksiyonları ayırmak mümkün olmalıdır.

Hipofosfit ile akımsız nikel kaplama için kısmi anodik ve katodik reaksiyonlar genellikle aşağıdaki gibi yazılabilir (Li and An 2007):

Anodik:

$H_2PO_2$ 'nin yükseltgenmesi



Katodik:



Kararlı hal denge potansiyelinde (Karışık potansiyel) kaplamanın hızı hipofosfit'in (anodik akım,  $i_{ind}$ ) ve katodik reaksiyonlarının (Katodik akım,  $i_{Ni} + i_H + i_P$ ) hızına eşittir. Yani;

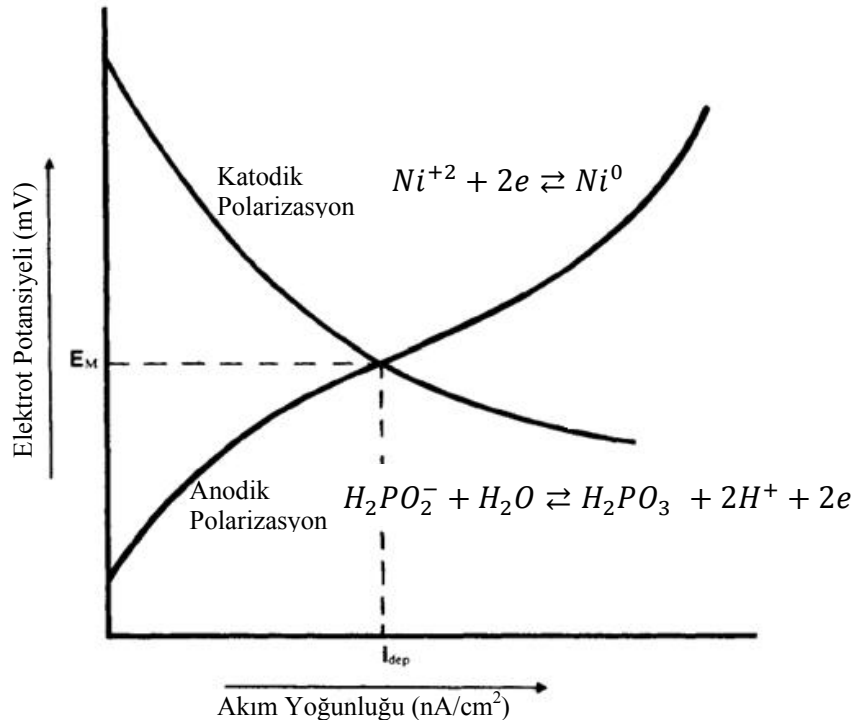
$$i_{kap} = i_{ind} = i_{Ni} + i_H + i_P$$

Faraday yasasının kullanılarak nikel kaplamanın hızı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\text{Hız (mg/cm/hr)} = 1,09 \times i_{kap} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

$E_m$  karışık potansiyeli ve  $i_{kap}$  kaplama akımı kısmi anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesişiminden elde edilebilir. Şekil 3,  $E_m$  ve  $i_{kap}$ 'i gösteren anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin süperpozisyonunun şematik bir gösterimidir.

de Minjer (1975) hipofosfit ile akımsız nikel kaplama da karışık potansiyel teorisinin geçerliliğini deneysel olarak test etmiş ve anodik ile katodik reaksiyonlarının ayrı elektrotlarda oluşabileceğini mümkün olduğunu bulmuştur. Hipofosfit'in anodik yükseltgenmesi bir nikel olmayan hipofosfit solüsyonu içine yerleştirilen bir nikel veya Ni-P elektrotunda gerçekleştiği gözlemlenirken nikel metalin indirgenmesi hipofosfit olmayan nikelli katalitik içindeki farklı bir nikel veya nikel fosfor elektrotunda gerçekleşir. Dikkat edilmelidir ki de Minjer (1975)'in deneyleri asidik koşullar durumunda (pH'ı 4.2 ile 4.3 arasında) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Kplama potansiyeli ( $E_m$ ) ve kplama akımı ( $I_{kap}$ ) için anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin şematik gösterimi (Mallory and Hadju 2005).

Hidrojen çıkarımı genellikle bir katodik işlem olarak ele alınır. Bununla birlikte, akımsız bakır kaplama üzerine El-Raghy and Abo-Salama (1979) çalışmaları farklı bir



yoruma yol açar. Onlar, elektrokimyasal olarak iki odalı galvanik hücre kullanarak akımsız bakır kaplamayı incelemişler ve hidrojen gazı oluşumunun bir anodik işlem olduğunu gözlemişlerdir. Yani, akımsız bakır kaplamada hidrojen oluşumu formaldehitin anodik yükseltgenmesinin sonucudur.

### 2.1.3. Kompleksleyici Bileşikler

Akımsız nikel kaplama solüsyonlarında kompleksleyici bileşikler iki madde hariç organik asitler veya onların tuzlarıdır. Hariç olan iki madde ise alkalın akımsız nikel çözeltilerinde oldukça fazla kullanılan inorganik pirofosfat anyonu ve genellikle pH kontrolü için kaplama banyosuna eklenen amonyum iyonudur. Genel olarak akımsız nikel çözeltilerinde kullanılan kompleksleyici bileşiklerin örnekleri Tablo 2’de verilmiştir.

Akımsız nikel kaplama banyolarında kompleksleyici bileşiklerin gerçekleştirdiği üç temel fonksiyon vardır:

- i) Kompleksleyici bileşikler, çözeltinin pH’ının çok hızlı azalmasını engelleyen bir tampon etki oluştururlar.
- ii) Kompleksleyici bileşikler, temel tuzlar veya fosfatlar gibi nikel tuzlarının çökmesini önler.
- iii) Kompleksleyici bileşikler, serbest nikel iyonların konsantrasyonunu azaltır.

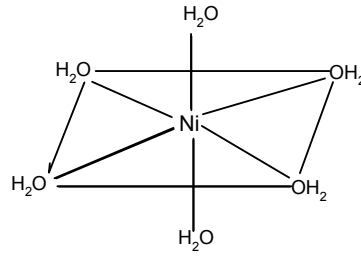
Bu fonksiyonlara ilave olarak aynı zamanda kompleksleyici bileşikler kaplama reaksiyonunu da etkilerler ve dolayısıyla sonuçta oluşan nikel kaplamasını da etkilerler.

Sulu çözeltideki nikel iyonları belli bir sayıdaki su molekülüne bağlıdır ve bunlarla etkileşir. Su molekülü dipolünün negatif ucu olan oksijen, pozitif nikel iyonuna doğru olacak şekilde yönelmiştir.

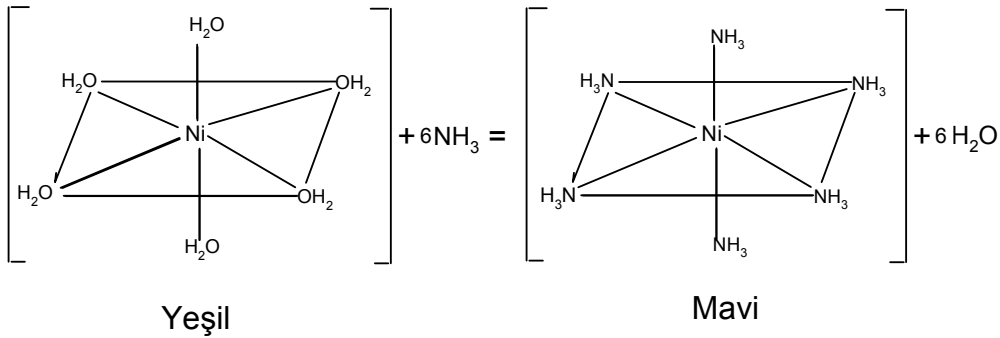
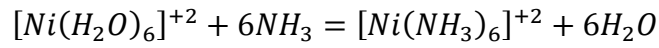
Çizelge 2.2. Akımsız kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ligandlar (Mallory and Hadju 2005).

Anyon	Yapı (Asit)	Zincir Halkası Sayısı	Halka Boyutu	pK
<b>Tek Dişli</b>				
Asetat	$CH_3COOH$	0	-	1,5
Propanat	$CH_3CH_2COOH$	0	-	-
Saksünat	$HOOCCH_2CH_2COOH$	0	-	2,2
<b>İki Dişli</b>				
Hidroksil asetat	$HOCH_2COOH$	1	5	-
$\alpha$ -Hidroksil propanat	$CH_3CH(OH)COOH$	1	5	2,5
Aminoasetat	$NH_2CH_2COOH$	1	5	6,1
Etilendiamin	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	1	5	13,5
$\beta$ -Aminopropanat	$NH_2CH_2CH_2COOH$	1	6	5,6
Malonat	$HOOCCH_2COOH$	1	6	4,2
Pirofosfat	$H_2O_3POPO_3H_2$	1	6	5,3
<b>Üç Dişli</b>				
Malat	$HOOCCH_2CH(OH)COOH$	2	5, 6	3,4
<b>Dört Dişli</b>				
Sitrat	$HOOCCH_2(OH)C(COOH)COOH$	2	5, 6	6,9

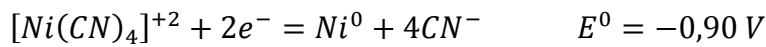
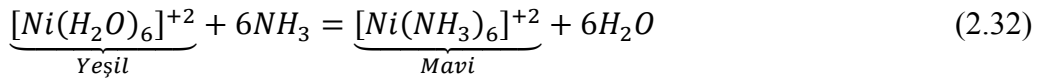
Nikel iyonuna bağlanabilen su moleküllerinin sayısı koordinasyon sayısı olarak adlandırılır. Divalent nikel iki değerli iki koordinasyon sayısına sahiptir, 4 ve 6. basit inorganik nikel tuzlarının sulu çözeltileri, örneğin  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , yeşil, oktahedral hegzakuanikel iyonunu,  $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ , içerir. Sulu çözeltide 6 koordine nikel iyonunun şematik bir gösterimi aşağıda verilmiştir:



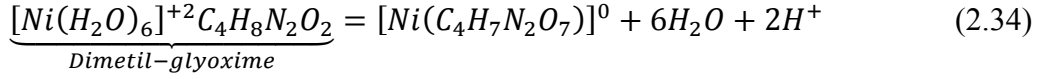
Nikel iyonuna koordine su molekülleri diğer iyonlar veya moleküller ile yer değiştğinde, sonuçta oluşan bileşik bir nikel kompleksi olarak isimlendirilir ve birleşen veya verici grubu bir kompleksleyici bileşik veya ligand olarak adlandırılır. 6 tane su molekülünün amonyum ile yer değiştirmesiyle oluşan mavi amonyum kompleksi aşağıda gösterilmiştir:



Sulu çözeltilerdeki nikel iyonlarının kimyasal özellikleri kompleksleyici bileşiklerle birleştiklerinde değişir. Etkilenen çözülmüş nikel iyonlarının bazı ortak özellikteki renk, indirgenme potansiyeli ve çözünürlüktür. Nikel iyonlarının bazı ortak özellikleri üzerine indirgeyici bileşiklerin etkileri aşağıda gösterilmiştir:



(2.33b)



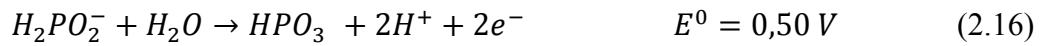
(2.34) eşitliği sulu çözeltilerden nikel ayrışması için klasik metodu ifade eder ve kompleksleyici bileşiğin doğası nikelin diğer çözeltide kalmasını veya çökmesini belirlediğini gösterir.

Termodinamik elektrokimyasal reaksiyonlarda denge durumunu tahmin etmede büyük yardım sağlar. Bu Gibbs serbest enerjisidir ki sabit sıcaklık ve basınçta elektrokimyasal hücre reaksiyonunun oluşup oluşmayacağını belirleyen bir kriterdir. Bir dönüşebilir hücrede serbest enerjideki değişim  $\Delta G$  ve yapılan elektriksel iş miktarı  $nFE$  arasında önemli bir ilişki vardır:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.35)$$

Burada  $n$ , reaksiyonda transfer edilen elektronlarının sayısı;  $F$ , Faraday sayısı (96.500 Coulomb) ve  $E$  voltaj veya hücrenin elektromotor kuvvetidir. Eğer  $\Delta G$  negatif değere sahipse reaksiyon kendiliğinden oluşur, eğer  $\Delta G > 0$  olursa reaksiyon kendiliğinden oluşmayacaktır.

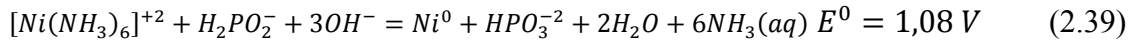
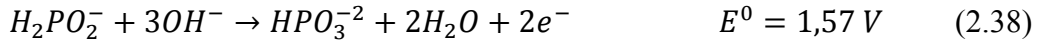
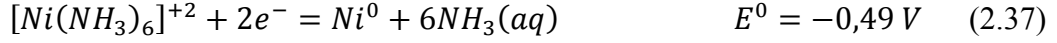
Denklem (2.33b) ve hipofosfit'in su ile yarım hücre reaksiyonu denklem (2.16)'nın birleşimini ele alalım:



(70) eşitliğinden:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = \frac{-(2)(96.500)(-0,40)}{(4,184)} = +18 \text{ kcal}$$

$\Delta G^0 > 0$  olduğundan reaksiyon kendiliğinden oluşmayacak ve hipofosfit nikel tetrasiyanyür kompleksinden nikeli indirgeyemeyecektir. Diğer taraftan, alkali çözeltide hipofosfit'in yarım hücre reaksiyonu ile birleşen nikel heksamin iyonunun  $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$  yarım hücre reaksiyonunu ele alalım:



Sonra:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = \frac{-(2)(96.500)(1,08)}{(4,184)} = -49,8 \text{ kcal}$$

$\Delta G^0 < 0$  olduğundan dolayı hücre reaksiyonu kendiliğinden oluşur ve bilindiği gibi amonyaklı çözeltilerde hipofosfit amonyaklı çözeltilerden nikeli indirgeyecektir. Yukarıdaki örnekler göstermektedir ki kompleksleyici bileşikler indirgeme reaksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir.

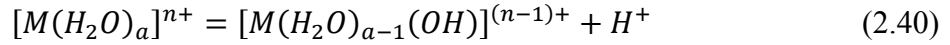
Bir akımsız nikel kaplama kompleksleyici bileşiği bir nikel iyonuna bir azot atomu veya her iki azot üzerinden koordine olabilir. Mavi amin kompleksi, tek dişli ligandlar olarak bilinen kompleksleyici ligandların genel sınıflamasının bir örneğidir (Tablo 2). Tek dişli ligandlar nikel iyonunun tek bir koordinasyon konumunu işgal etmek için ligand molekülü veya iyonu başına sadece verici atomu kullanır. Monokarboksilat anyonları, asetat ve propionik asit tuzu tek dişli ligandlarının örnekleridir.

Nikel zincir bileşenleri, kompleksleyici ligandların verici atomlarının nikel iyonlarına olduğu kadar birbirlerine de bağlandıkları kompleksler olarak tanımlanırlar. Böylece nikel iyonu, bir heterosiklet halkasının bir parçası olur. İki veya daha fazla nikel koordine pozisyonunu aynı zamanda işgal eden iki veya daha fazla verici atomuna sahip olan kompleksleyici bileşikler çok dişli kompleksleyici ligandlar olarak isimlendirilir. İki atomun bağlanmasına yapısı uygun olan çok dişli ligandlar, iki dişli olarak

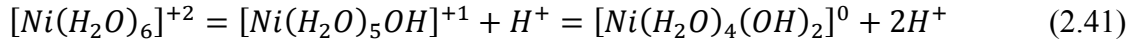
isimlendirilirler. 3, 4, 5 ve 6 verici atomlu olanlar ise sırasıyla üç, dört, beş ve altı dişli ligandlar olarak isimlendirilirler. Çok dişli bir ligand bir nikel iyonuna koordine olduğu zaman sterik engellemeden dolayı verici atomlarının bütün hepsinin kullanılması gerekli olmayabilir. Sitrat iyonu, dört dişli olmasına rağmen muhtemelen nikel iyonuna zincir halkasının oluşumuyla koordine olur, bir beş üyeli halka ve bir altı üyeli halka.

Eğer, kompleksleyici ligand, nikel iyonunun koordinasyon sayısını tamamlayacak kadar yeterli verici atomuna sahip değil ise boşta kalan yerler diğer ligandlar ve/veya su molekülleri tarafından işgal edilebilirler.

Akuametal iyonunu asidik olma eğilimindedir, yani, aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi sulu çözeltilerde hidrolize olurlar.



Hegzakuanikel iyonunun tüm hidrolizi  $pH \geq 5.0$  olduğunda aşağıdaki gibi gösterilebilir:

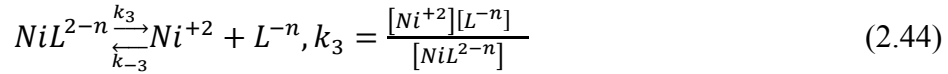
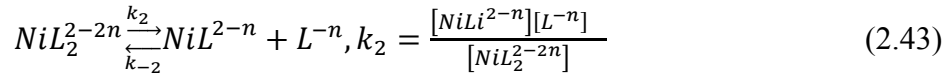
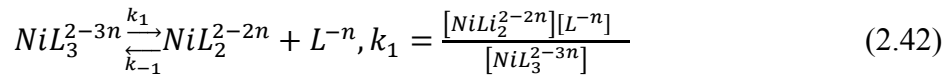


Sıfır üst indisi hidratlanmış temel nikel tuzunun çökeldiğini ifade eder. Böylece, akuanikel asidi (Lewis asidi) ve hidroksil nikel iyonu arasındaki denge zayıf Lewis bazının (su molekülünün) kuvvetlice koordine hidroksil iyonu ile yer değiştirecek şekilde ele alabilir. Bir akuanikel iyonunun zincirleşmesi sadece ligandın sudan daha kuvvetli baz olduğu zaman meydana gelir ve benzer olarak bir asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Dikkat edilmelidir ki hidroliz çözeltinin içinde meydana gelmekte ve kataliz yüzeyinde kaynaklanan hidrolize olmuş nikel parçacıkları ile karıştırılmamalıdır.

Nikel iyonlarının kısmi zincirleşmesi onun hidrolize karşı direncini artırır ve diğer mümkün olan pH'dan daha büyük değerlerde çözeltideki nikel iyonlarını tutmak mümkündür. Bununla birlikte, pH arttığında artı kalan koordine su moleküllerinden

protonların ayrılması sık sık meydana gelir ve daha fazla nikel iyonlarının hidrolizi ile sonuçlanacaktır. Hidrolize karşı maksimum kararlılık için nikel iyonu tamamen koordine olmalıdır.

Sulu çözeltilerde, nikel iyonlarıyla kimyasal reaksiyonlar, boş koordinasyon durumlarında meydana geleceği söylenir, yani, bu durumlar koordine su moleküllerine zayıfça bağlıdır böylece akımsız nikel kaplama reaksiyonunun kinetiği, serbest nikel iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Akımsız nikel kaplama çözeltilerinde kompleksleyici bileşiklerin birçok fonksiyonlardan en önemlilerinden bir tanesi serbest nikel iyon konsantrasyonu veya aktivitesinin regülasyonu ve korunmasıdır; yani, nikel kompleksi serbest nikel iyonlarının küçük denge miktarını oluşturmak için ayırır:



Üç bağımsız denge durumu için toplam denge sabiti aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$K_3 = k_1 k_2 k_3 = \frac{[Ni^{+2}][L^{-n}]^3}{[NiL_3^{2-3n}]} \quad (2.45)$$

Genelde:

$$K_m = k_1 k_2 \cdots k_m = \frac{[Ni^{+2}][L^{-n}]^m}{[NiL_m^{2-mn}]} \quad (2.46)$$

$K_m$  sabiti, ayrıca kararsızlık sabiti olarak da adlandırılır. Kararlılık sabiti terimi literatürde daha yaygın kullanılır ve değeri, kararsızlık sabitinin tersidir:

$$K_{NiL} = \beta = \frac{1}{K_m} \quad (2.47)$$

Nikel iyonu üzerindeki her bir koordinasyon ürünü ayrılan bir ligand atomu tarafından boş kalır ve bir su molekülü oraya bağlanır. Örneğin bir iki dişli ligand molekülü ayrıldığında bu ligandın boş bıraktığı durumlara iki su molekülü bağlanacaktır. Açıkta ki serbest bir nikel iyonunun aktivitesi, nikel iyonuna bağlı ligand moleküllerinin sayısı  $m$  değerine yaklaştıkça azalır; tek dişli ligandlar için  $m = 6$ , iki dişli ligandlar için  $m = 3$  tür ve böyle devam eder.

Akımsız Ni kaplama hızı serbest nikel iyonlarını oluşturmak için nikel kompleksinin ayrışma hızıyla orantılıdır. Böylece kaplama hızı kararlılık sabiti ile ters orantılıdır. Çizelge 2.2 de farklı ligandların farklı kararlılık sabitine sahip olmasından dolayı akımsız nikel kaplama banyosunda kullanılacak kompleksli bileşiğin seçimi kaplama reaksiyonu üzerinde önemli bir etkisi vardır (Mallory and Hadju 2005).

#### **2.1.4. Stabilizörler**

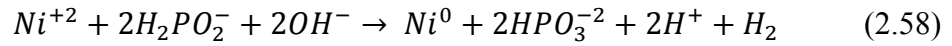
Bir akımsız nikel kaplama çözeltisi normal çalışma şartları altında stabilizörlerin ilavesi olmadan uzun zaman periyodunda çalıştırılabilirler; bununla birlikte herhangi bir zamanda kendiliğinden ayrışabilir. Ayrıştırma banyosu genellikle oluşan hidrojen gazı hacminin ve çözeltinin içinde oldukça ayrık siyah kimyasalların görünümünün artmasından önce oluşur. Bu kimyasallar, nikel parçacıklarından ve kullanılan indirgeyici bileşiğe bağlı olarak ya nikel fosfattan ya da nikel borattan oluşur.

Stabilizörler olarak adlandırılan kimyasal bileşikler tesadüfen verilen kaplama banyosunun ardışık rastgele ayrışmasını tetikleyen homojen reaksiyonların engellemesini mümkün kılar. Stabilizörleri etkin bir şekilde kullanmak için, ilk önce stabilizörlerin kullanımı ile çözülebilecek problemlerin belirlenmesi gereklidir. İkinci olarak, banyoda var olan herhangi bir diğer katkılarla sinerjistik etkileşmeden dolayı katalitik aktivitesindeki herhangi bir kayıptan kaçınmak için uygulanan işlem ile stabilizörün uygunluğu araştırılmalıdır. Üçüncü olarak, iki veya daha fazla stabilizör kullanıldığı zaman, bir tanesinin etkisi diğer stabilizörlerin etkinliğini arttırmadığından veya azaltmadığından emin olmak önemlidir. Son olarak kaplamanın gerekli performans



kriterini karşılayabilmesi anlamında kaplama işlemini etkileyecek şekilde stabilizörler seçilmelidir.

Araştırmacılar çözelti içerisinde var olan kolloidal boyutlu katı parçacıkların yüzeyinde hidroksil iyonlarının varlığını keşfetmişlerdir (Gutzeit 1960). Hidroksil iyonlarının aşağıdaki homojen reaksiyon ile metale nikel iyonlarının lokalize indirgenmesine sebep olacağı ifade edilir:



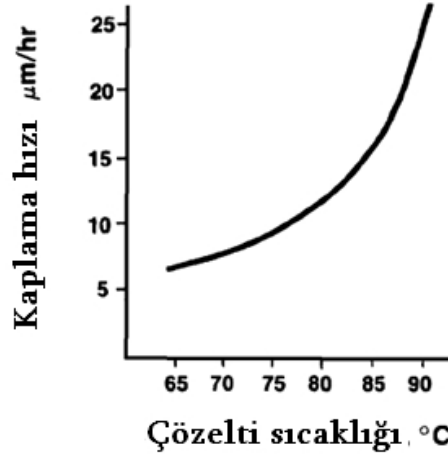
Ayrılmış olan nikel parçacıkları geniş yüzey alanlarından dolayı oldukça etkin katalit gibi davranır böylece bir kendiliğinden hızlanan zincir reaksiyonu tetikler.

### 2.1.5. Enerji

Akımsız Ni kaplama gibi katalitik reaksiyonlar işlemin gerçekleşmesi için enerjiye gereksinim duyarlar. Enerji ısı biçiminde sağlanır. Sıcaklık, kaplama çözeltisinin enerjisinin (ısısının) bir ölçüsüdür. Sistemin gereksinim duyduğu veya sisteme eklenen enerjinin niceliği, kaplama reaksiyonunun kinetiğinin ve hızının etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesidir. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Hız-enerji ilişkisi şematik olarak gösterilmiştir. Çünkü mutlak kaplama hızı değişse bile bütün akımsız Ni kaplama sistemlerinde bu bağıntının eksponansiyel doğası yaygındır (Mallory and Hadju 2005).

Bir kimyasal bir reaksiyonun hızı, reaksiyona girenlerin konsantrasyonundaki azalma hızı veya ürünlerin konsantrasyonundaki artma hızını ölçülmesi ile çalışılabilir. Akımsız Ni kaplamada, kaplamanın oluşma hızını ölçeriz. Bu bağıntı matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Mallory and Hadju 2005).

$$Hız = \pm \frac{dC_i}{dt} = K(\pi_{i,j} C_j^i) \quad (2.59)$$



Şekil 2.3. Sıcaklığın kaplama hızı üzerindeki etkisi (Mallory and Hadju 2005).

Burada eğer  $C_i$  bir ürün ise (+) ve eğer  $C_j$  reaksiyona giren ise (-) kullanılır;  $K$  hız sabiti olarak adlandırılan nümerik orantılık sabiti;  $C_i^j$  t zamanında sistemde var olan i inci reaksiyona girenin konsantrasyonu; ve  $j$ , i inci parçacıkların reaksiyon mertebesidir (Mallory and Hadju 2005).

Tekrarlamak gerekirse reaksiyon hızını etkileyen baskın değişken hangi proses meydana gelirse gelsin sıcaklıktır. Oda sıcaklığı civarında gerçekleşen reaksiyonların çoğu, sıcaklıktaki her bir  $10^0\text{C}$  artış onların reaksiyon hızlarını ikiye katlar (Mallory and Hadju 2005).

$T$  sıcaklığı ile  $K$  hız sabitinin değişimi Arrhenius denklemi ile verilir:

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.60)$$

$E_a$  niceliği reaksiyonun aktivasyon enerjisidir ve  $R$  gaz sabitidir.  $E_a$  bazen  $T$  sıcaklığından bağımsız olarak kabul edildiğinden dolayı (2.60) denkleminin integralinden:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + I_{nA} \quad (2.61)$$

elde edilir ki burada  $I_{nA}$  integral sabitidir. (2.61) eşitliği bir düz doğru denklemi olan  $y = mx + b$  formundadır. Dolayısıyla  $I_{nK}$  nin sıcaklığın tersi  $1/T$  ye göre grafiğinin çiziminden eğimi  $-E_a/R$  olan bir düz doğru elde edilir (Mallory and Hadju 2005).

(2.61) denkleminde  $K$  hız sabiti için aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$K = A \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2.62)$$

Burada  $A$  frekans faktörüdür. Bu denkleme göre reaksiyona giren moleküller veya iyonlar, reaksiyonun başlaması için bir  $E_c$  kritik enerjisine gereksinim duyar.  $\exp(-E_a/RT)$  terimi Boltzmann faktörüdür. Aktivasyon enerjisi reaksiyona girenlerin reaksiyonun başlaması için aşmaları gereken bir potansiyel enerji bariyeri olarak düşünülebilir. (2.62) denklemindeki  $K$  ifadesi (2.60) denkleminde yerine yazılırsa:

$$\text{Hız} = \pm \frac{dC_i}{dt} = A(\pi_{i,j} C_j^i) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.63)$$

elde edilir.

Denklem (2.63) göstermektedir ki reaksiyon hızı, sıcaklık olarak ölçülen enerjinin sisteme ilavesine bağlıdır.

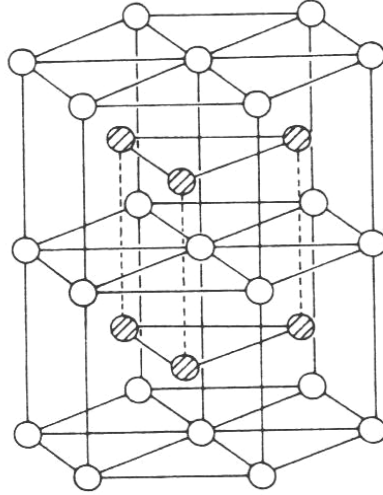
Bir akımsız Ni kaplama banyosu prosesinde hangi şartların istenilen özellikli kaplamayı oluşturduğunu bilmek gereklidir. Kaplama minimum gider ve zorlukla ve en iyi verimle gerçekleştirilmelidir. Bazı durumlarda maksimum kaplama hızını vermeyen bir sıcaklıkta kaplama banyosunu çalıştırmak daha etkilidir.  $N - P$  kaplamasının kompozisyonu oldukça hafif bir şekilde hipofosfit-indirgemeli nikel kaplama çözeltisinin sıcaklığının artırılması ( $P$  yi azaltır) veya azaltılması ( $P$  yi artırır) ile değiştirilebilir.

### 3. MATERİYAL VE METOD VE BULGULAR

#### 3.1. Kimyasallar

##### 3.1.1. Tungsten Karbür (WC)

Bu çalışmada,  $10 \mu m$  tane boyutuna sahip, Sigma Aldrich firmasından sağlanan tungsten karbür tozu kullanılmıştır. Kullanılan tungsten karbür tozu % 99 saflığa sahiptir. Tungsten karbürün, erime ve kaynama sıcaklıkları yüksektir. Tungsten karbürün kristal yapısı, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi hegzagonal sıkı pakettir. Tungsten karbürün genel olarak özellikleri ise Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Tungsten karbür’ ün hegzagonal kristal yapısı : ○: W ◐: C (Toth 1971).

Çizelge 3.1. Tungsten karbürün özellikleri

Erime noktası °C	2870
Kaynama noktası °C	6000
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	15,63
Basma kuvveti (MPa)	4100-5850
Sertlik HV	2600
Elastisite Modülü (GPa)	520-600
Kristal yapısı	Hekzagonal
Lattice Parametresi nm	A=0,2907 c=0,2837

Mümkün metallere arasında, tungsten, yüksek sertliği, mükemmel korozyon-direnç ve yüksek erime noktası yüzünden önemli bir etkiye sahiptir (Zhang et al. 2007). Tungsten karbür, yüksek ısıda tungsten ve hidrokarbonun karışımı sonucu oluşmaktadır. Tungsten karbür bileşimi, yüksek ısıda karbon ve tungsten karbür içinde ayrılmakta ve karbür iki şeklin karışımıyla oluşmaktadır. Diğer biçimleri ise  $W_3C$  ve  $W_3C_4$  ile oluşturulmaktadır. Tungsten karbür bileşiminde bulunan karbon oranı kaynama noktasını değiştirmektedir. ~ C miktarı % 2'de kaynama noktası 2710°C iken, ~ C miktarı % 3,5 olduğunda kaynama noktası 2760°C olmaktadır (Kosolapova 1971).

Tungsten karbür, düşük sıcaklıkta katı kobaltta yalnızca % 1 oranında çözünme gösterirken, nikelde % 25 ve demirde % 5 oranında çözünme göstermektedir. Nikel ve demirde, tungsten karbürün yüksek katı çözünürlüğü, gevrekliği arttırıcı bir etki yapar. Kobalt miktarının artışıyla tokluğun artmasına karşılık sertlik, basma mukavemeti, elastik modül ve abrasif direnç azalır (Culp 1997).

Sinterlenmiş karbürlerin çok iyi olan takım performansı, yüksek sertlik ve yüksek basma mukavemetinden ileri gelir (Avner 1987).

### 3.1.2. Nikel (Ni)

Nikel cevheri, sülfürlü, oksitli ve arsenik olmak üzere üç gruba ayrılır. Bu çalışmada, nikel eldesi  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (nikel klorür) den elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda 4 gr  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (nikel klorür)' den yaklaşık 1 gr nikel elde edilmiştir.

Nikel, gümüş beyazı renkte 8,9 gr/cm<sup>3</sup> yoğunlukta 1452°C sıcaklıkta ergiyen hemen her ortamda korozyona direnci çok yüksek olan bir metaldir. Manyetiktir, ısı iletkenliği yüksektir. Isıl işleme sertleştirilemez. Bilinen en özlü metaldir. Dayanım ve sertliği soğuk işlemeyle yükseltmek mümkündür. Sıfır altı sıcaklıkta sertlik ve dayanım daha da yükselmektedir. Nikel petrol endüstrisinde, kimya endüstrisinde, gıda endüstrisinde, mutfak takımlarında, kâğıt endüstrisinde, çatı kaplama işlerinde, korozyondan korunması istenen metallere kaplanmasında ve daha ucuz kullanma alanlarına sahiptir.

Nikel sıcak ve soğuk olarak biçimlendirilebilmektedir. Nikel oksit, bilimsel ve dekoratif amaçlarla, cama renk vermek için kullanılmaktadır. Aşınmadan korunmak için bazı metallerin yüzeyi ince bir nikel katman ile kaplanır (Çolak 2004).

### 3.2. Kaplama Banyoları

Bu çalışmada üç tip kaplama banyosu kullanılmıştır. Bu banyolardan ikisi asidik biri bazik ortamdır. Banyolar için kullanılan bileşikler Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Akımsız nikel kaplamada kullanılan asidik hipofosfit indirgeme banyosunun kimyasal kompozisyonu.

Bileşik	Kütle (gr)
Tungsten Karbür (WC)	7,5
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Nikel klorür hekza hidrat)	11,25
Sodyum hipofosfit	2,75
Amonyum klorür	12,5
Sıcaklık (°C)	90-95
pH Değeri	8,5-10

Çizelge 3.3. Akımsız nikel kaplamada kullanılan bazik hipofosfit indirgeme banyosunun kimyasal kompozisyonu.

Bileşik	Kütle (gr)
Tungsten Karbür (WC)	7,5
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Nikel klorür hekza hidrat)	15
Sodyum hipofosfit	5
Sodyum hidroksi-asetat (gr/L)	5
Sıcaklık (°C)	88-95
pH Değeri	4-6

Çizelge 3.4. Akımsız nikel kaplamada kullanılan hidrazin banyosunun kimyasal kompozisyonu.

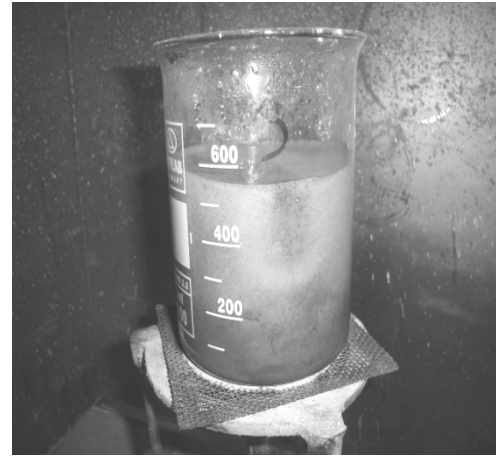
Kimyasal	Kütle (g)
Tungsten Karbür (WC)	10,5
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Nikel klorür hekza hidrat)	9
Hidrazin Hidrat (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O)	20
Saf su	80
Sıcaklık (°C)	95
pH Değeri	10

Kaplama banyosunda genel olarak yapılan işlemleri şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Gerekli olan kimyasalların hazırlanması,
2. Banyo kimyasallarının 800 ml'lik beher içinde karıştırılması,
3. Sıcaklık 30-40°C olduğunda kaplanacak tozların (WC), eklenmesi (Şekil 3.2),
4. Banyo sıcaklığının her tip için istenilen sıcaklığa ayarlanması (Şekil 3.3),
5. pH değerinin ayarlanması, (Asidik banyolarda amonyak ilavesi ve bazik ortamda sodyum hidroksi-asetat ilavesi)
6. Reaksiyonun tamamlanması için yaklaşık 60-90 dakika süre boyunca sıcaklığın ve pH değerinin devamlı istenilen değerlerde tutulması (Şekil 3.4),
7. Kaplanmış tozların tekrar tekrar saf su ile yıkanması (Şekil 3.5),
8. Yıkanmış tozların etüvde 24 saat kurutulması.



Şekil 3.2. Kaplama başlarken.



Şekil 3.3. Kaplama devam ederken.



Şekil 3.4. Kaplama devam ederken



Şekil 3.5. Kaplama bittiğinde.

Bu işlemler her banyo için tekrarlanarak üç farklı yolla kaplanan tozların sırasıyla yıkama, kurutma ve şekillendirmeden sonra tüp fırında argon atmosferi altında sinterleme sonrasında üretilen numuneler elde edilmiş olur. Şekil 3.6'da işlem sırasını gösteren şema bulunmaktadır.

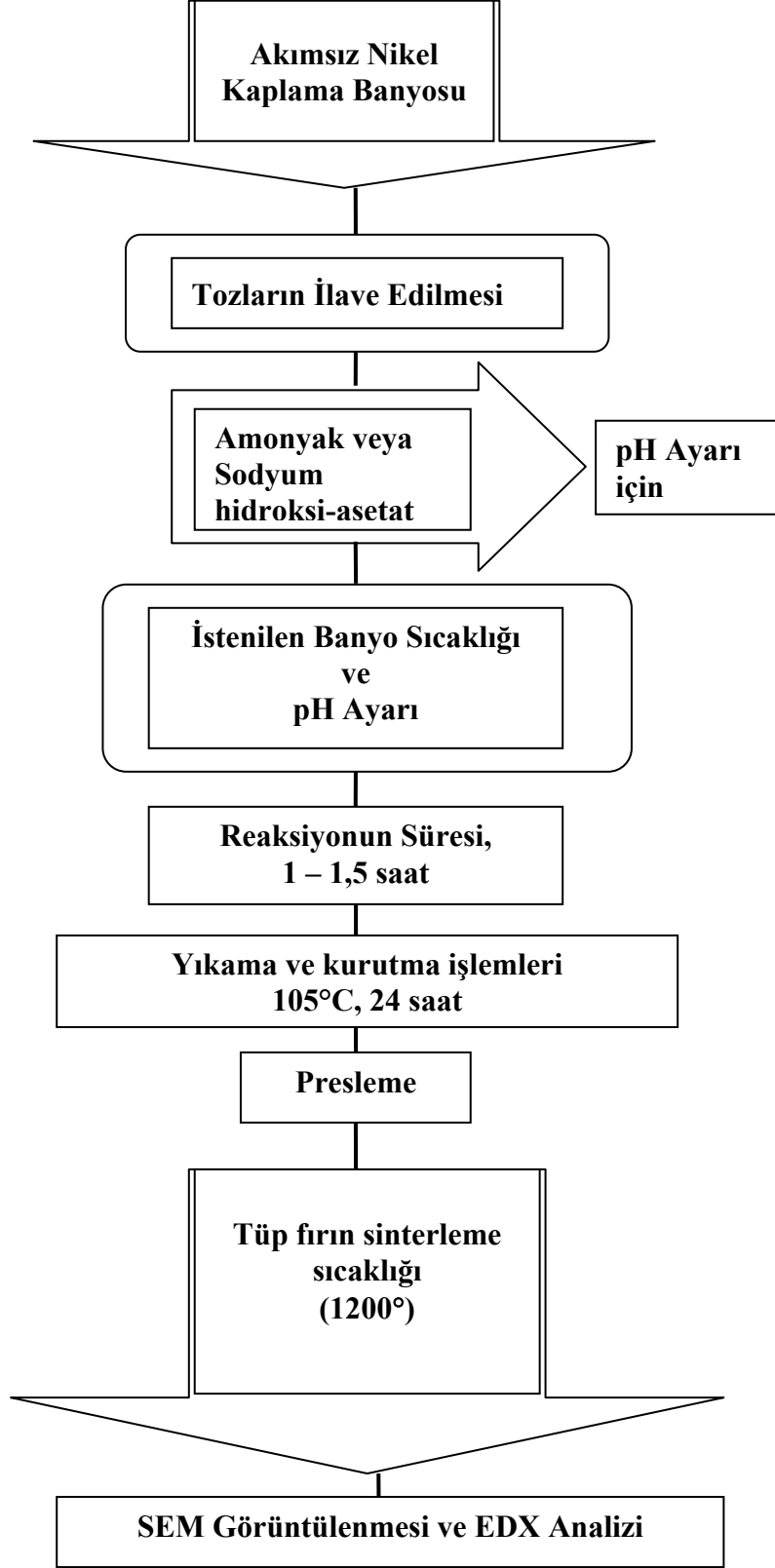
### 3.3. Presleme işlemi;

Kaplama banyolarının karşılaştırılması için hazırlanan tozlar, elektron mikroskobu görüntüleri ve EDX analizi için özel olarak hazırlanmış çelik kalıp içerisinde basınç etkisiyle kompakt bir hale getirilir. Bu işlem için genellikle hidrolik, mekanik veya pnömatik presler kullanılmaktadır (Şekil 3.7).



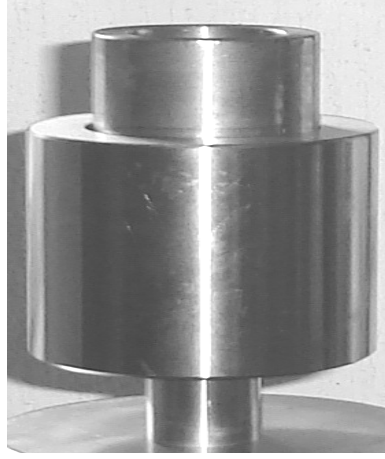
Şekil 3.6. Hidrolik pres makinesi.





Şekil 3.7.Deneysel çalışmada kullanılan akış diyagramı.

Sıkıştırma işlemi ile tanecikler arası bağ ve mukavemet artar, gözeneklilik azalır. Bu çalışmada 2-2,5 gr'lık oluşturulan akımsız Ni kaplanmış WC tozları 15mm çapındaki silindir biçimli çelik kalıba (Şekil 3.8) koyuldu ve 200 bar (20 MPa) basınçla preslendi.



Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan silindir biçimli çelik kalıp.

### 3.4. Sinterleme işlemi

Akımsız Ni kaplanmış WC tozları argon atmosferinde Şekil 3.9'daki tüp fırında 1200°C sıcaklıkta sinterlendi. Sinterleme işleminde fırının sıcaklık artışı yaklaşık olarak dakikada 10°C'dir. İstenilen sıcaklık değerine çıkıp, 2 saat beklendikten sonra kapatılıp, argon atmosferinde soğumaya bırakıldı. Sinterleme sırasında sıcaklık artışının yavaş olması tercih edilir; çünkü sıcaklıkla numune içinde bazı değişimler olacaktır. Sinterleme reaksiyonunun sorunsuz gerçekleşmesi için sıcaklık artış hızı düşürülmüştür.

Sinterleme sıcaklığı gibi, sinterleme süresi de kullanılan malzemeye göre değişir. Sert alaşımlar ve mıknatıs alaşımlarında olduğu gibi birçok hallerde de birkaç saat süren bir sinterleme işlemi vardır. Sinterleme zamanı ve sıcaklığı arasında basit bir bağıntı vardır. Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe sinterleme zamanı kısalır; düşük sinterleme sıcaklığında sinterleme süresi artar.



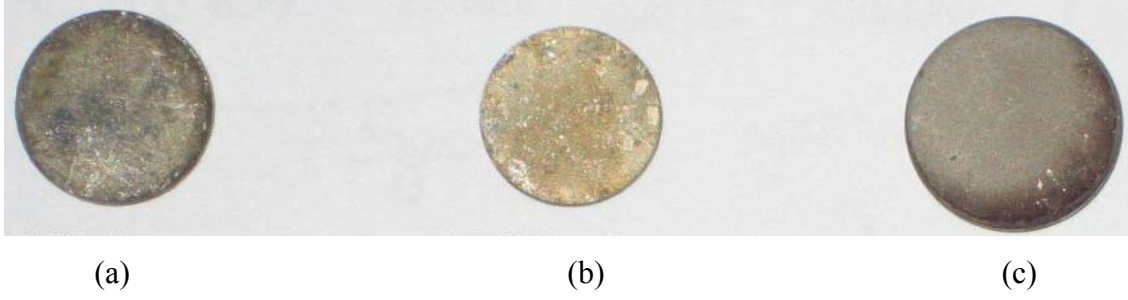
Şekil 3.9. Sinterleme işlemi için kullanılan atmosfer korumalı tüp fırın.

Çizelge 3.5’de ise akımsız Ni kaplanmış WC tozlarından 1200°C üretilen numunelerin sinterleme işlemi sonrasındaki çapı, yüksekliği ve ağırlık değerleri verilmiştir. Ayrıca aynı tabloda numunelerin basma mukavemeti deney sonuçları da verilmiştir.

Çizelge 3.5. Sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri.

<b>Numune Banyosu</b>	<b>Çap (mm)</b>	<b>Yükseklik (mm)</b>	<b>Ağırlık (gr)</b>	<b>Basma Mukavemeti (N/mm<sup>2</sup>)</b>
Asidik sodyum hipofosfit banyosu	13,60	2,2	3,706	27,7041
Bazik sodyum hipofosfit banyosu	12,25	2,3	4,006	271,9780
Asidik hidrazin banyosu	14,70	3,4	4,986	72,5559

Şekil 3.10’da sinterleme işlemi sonrası üretilen numunelerin görünümü verilmiştir.



Şekil 3.10. Sinterlenen numunelerin görüntüsü: (a) Asidik sodyum hipofosfit, (b) Bazik sodyum hipofosfit ve (c) Hidrazin banyosu kullanılarak.

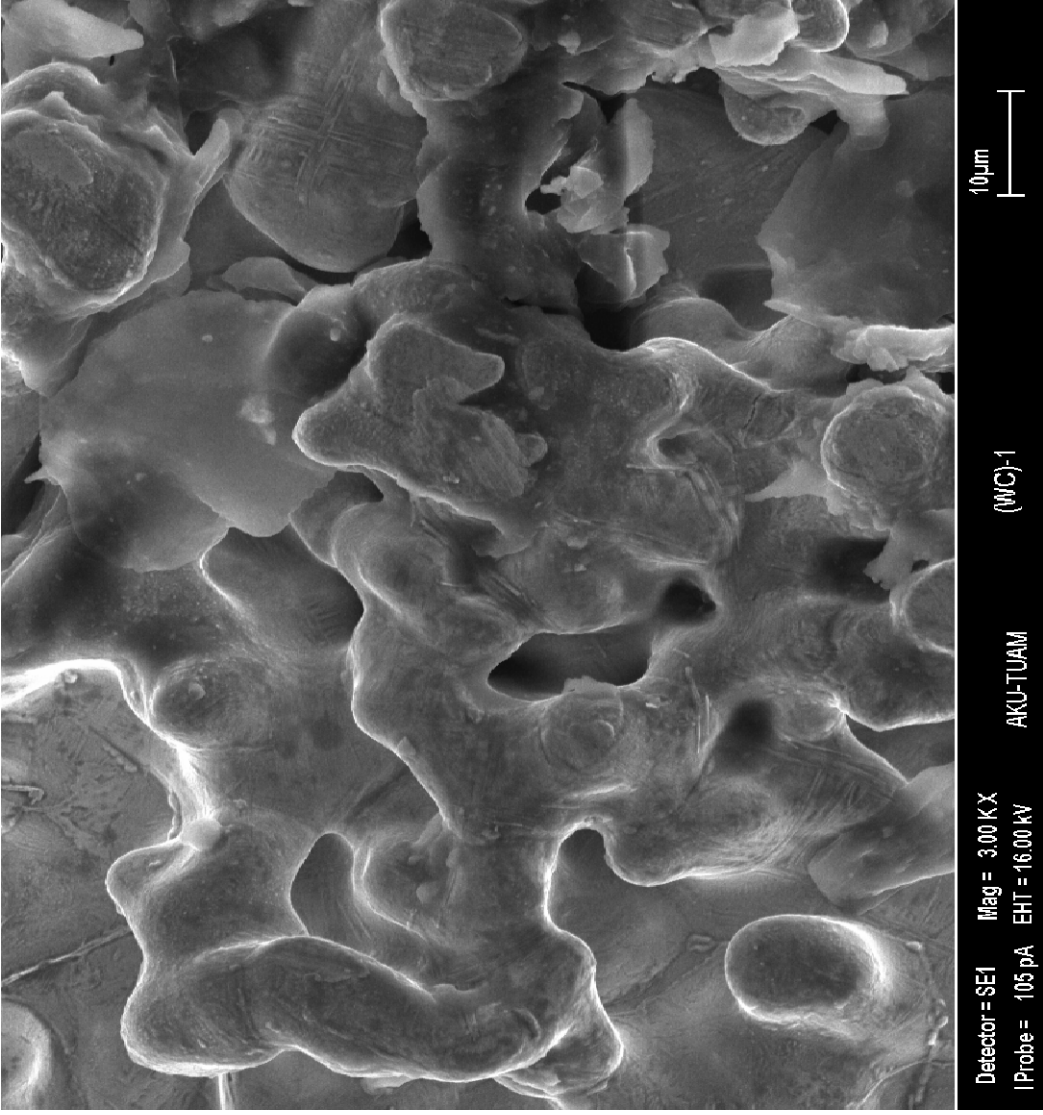
### 3.5. Elektron Mikroskobu görüntüleri

Sinterlenen numuneler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezinde (TUAM) LEO 1430 VP SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), ve bunun ardından Röntec EDX (Enerji Açılımlı X-ışını Spektrometresi) dedektörü ile karakterize edilmiştir.

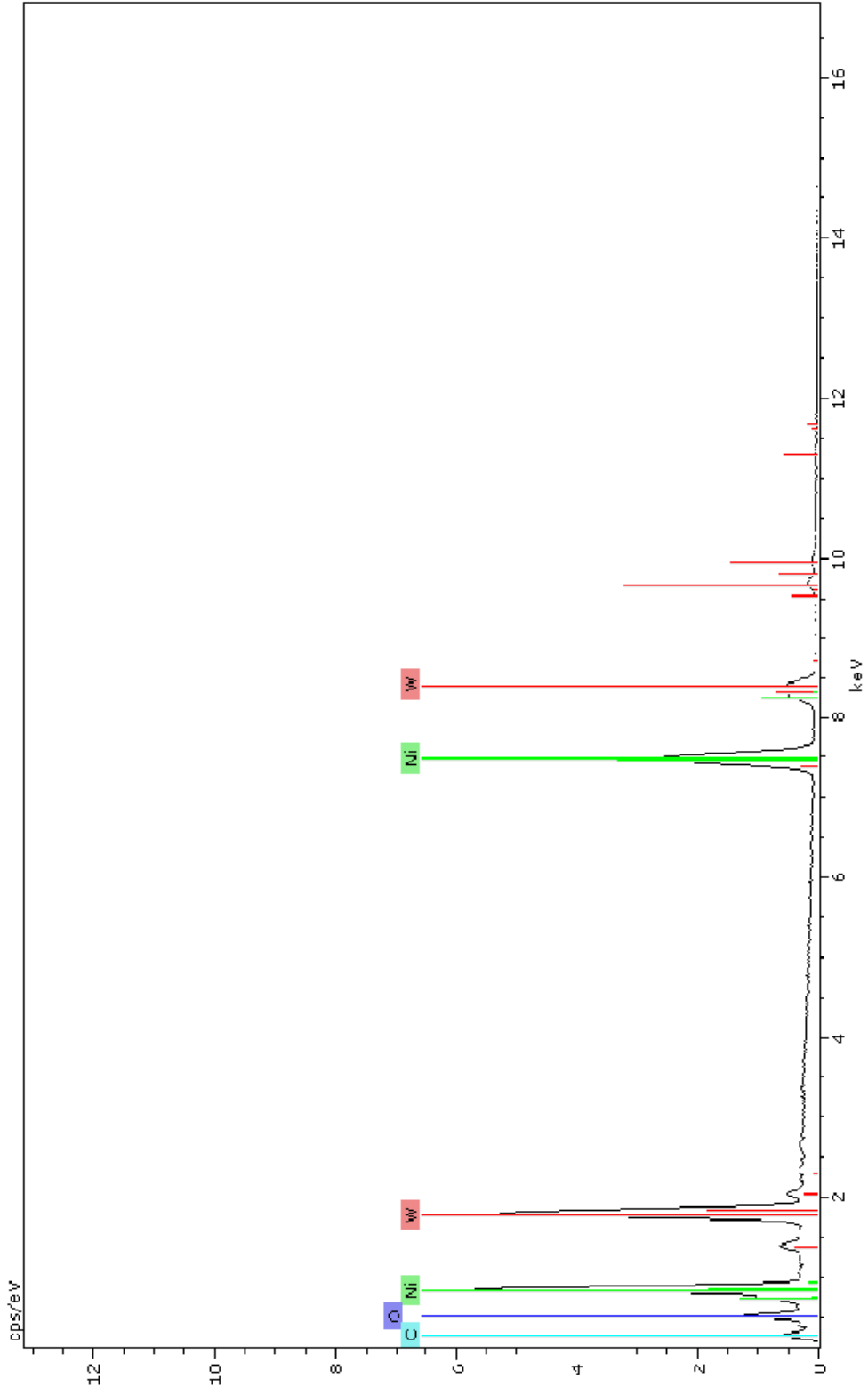
Asidik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Nikel kaplamanın gerçekleştiğini gösteren EDX analizi ise Şekil 3.12 de gösterilmiş ve elektron mikroskobunda seçilen alandaki oranlar da verilmiştir.

Benzer şekilde Bazik Sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin Elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.13’de ve EDX analizi ise Şekil 3.14’de verilmiştir.

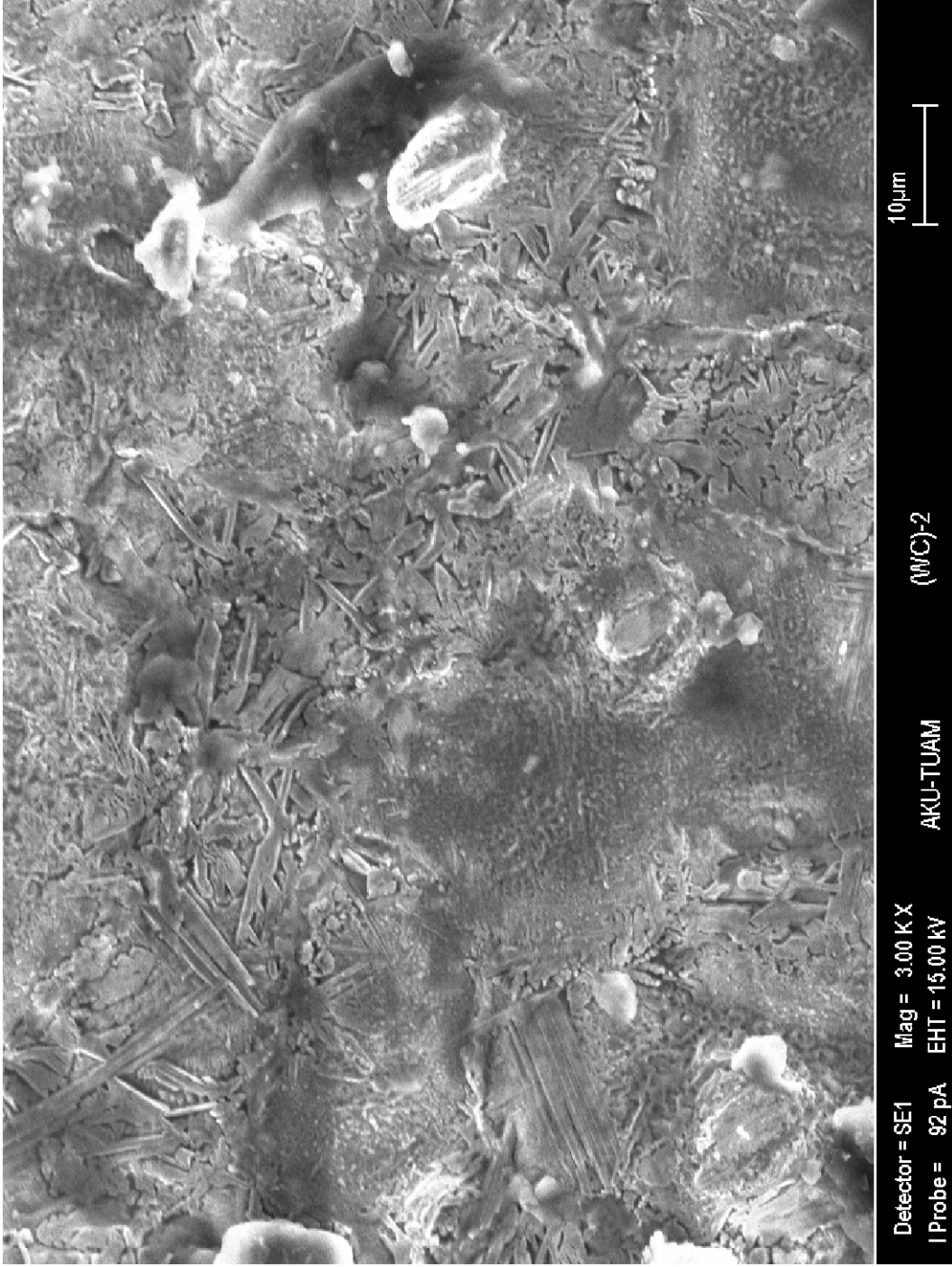
Hidrazin banyosu kullanılarak elde edilen numunenin Elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.15’de ve EDX analizi Şekil 3.16’da verilmiştir.



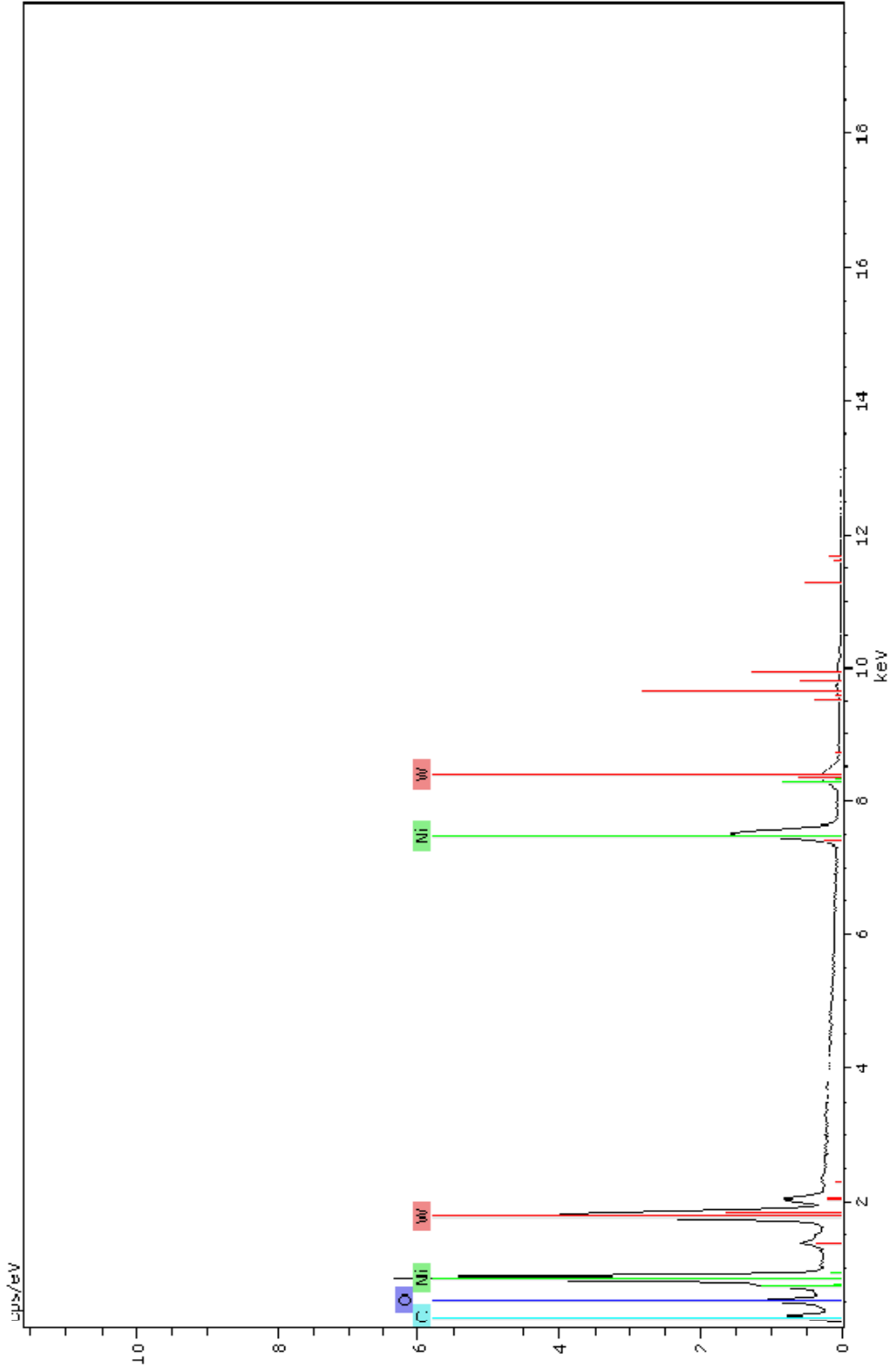
Şekil 3.11. Asidik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.12. Asidik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi sonucu.

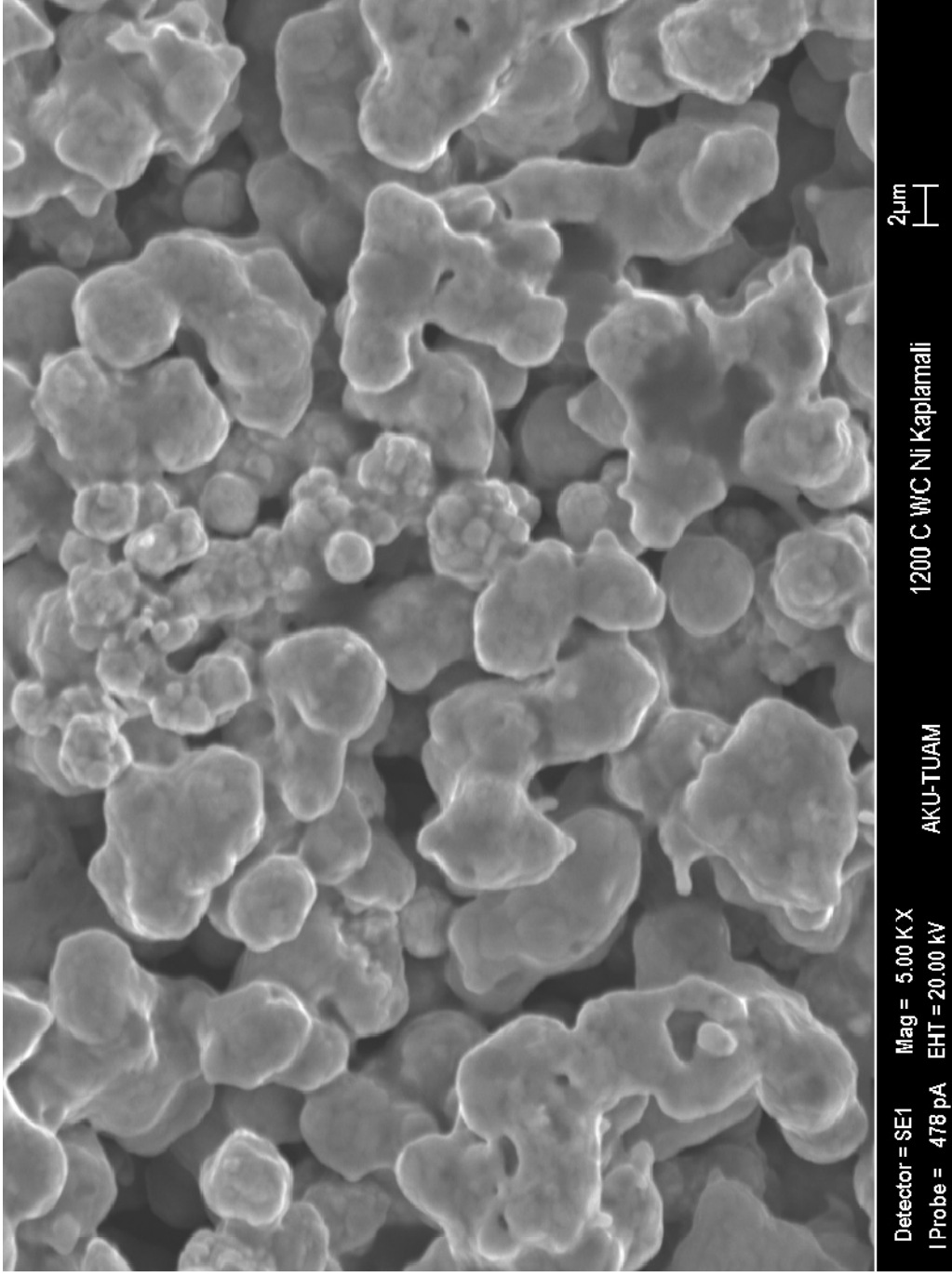


Şekil 3.13. Bazik sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü.

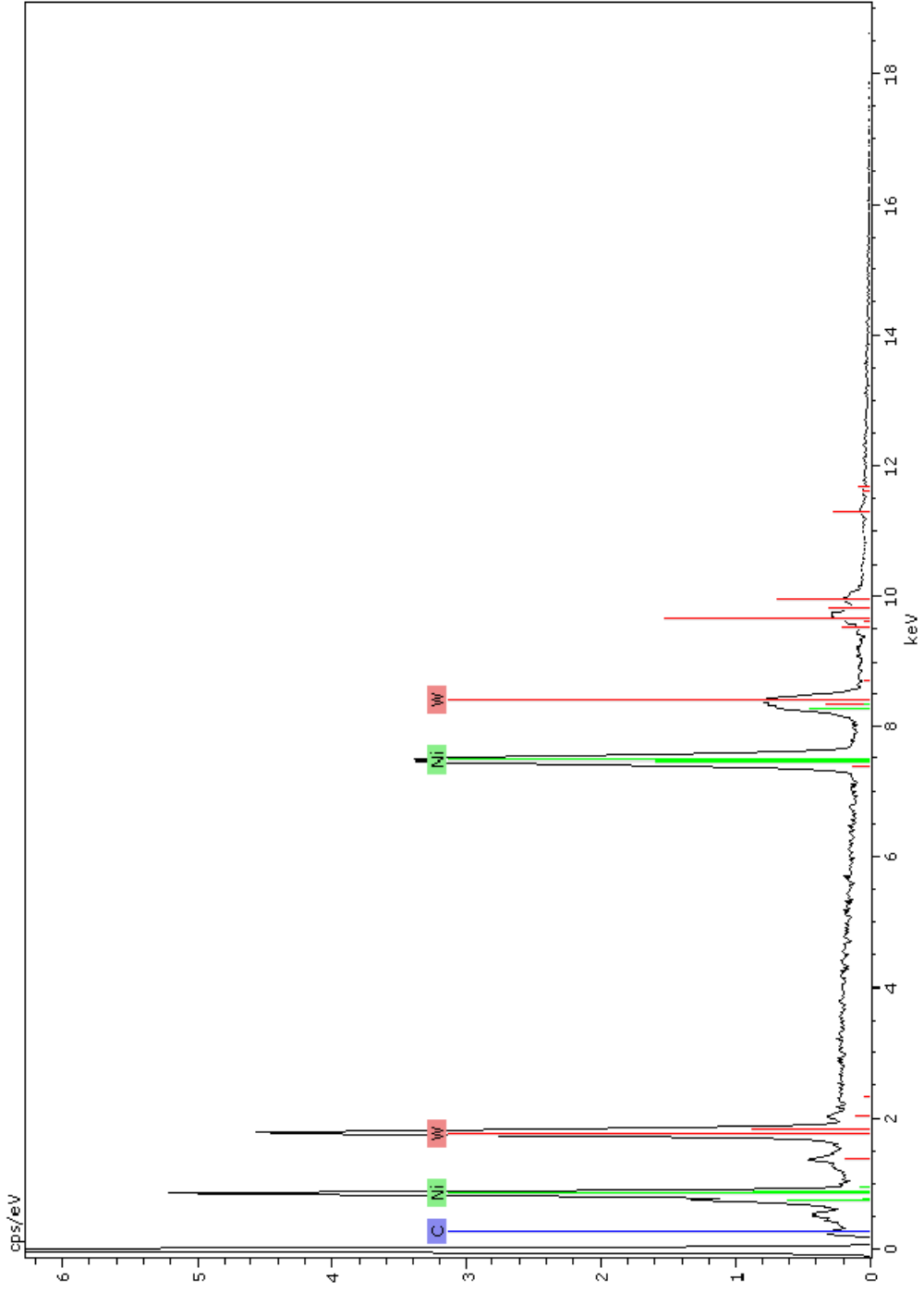


Şekil 3.14. Bazık sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi.





Şekil 3.15. Hidrazin banyosu kullanılarak elde edilen numunenin elektron mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.16. Hidrazin banyosu kullanılarak elde edilen numunenin EDX analizi

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışma üç farklı akımsız Ni kaplama banyosu kullanılarak yapılan nikel kaplamasının gerçekleştiği Şekil 3.12, 3.14, 3.16 de verilen EDX analizinin sonuçlarından belirlenmiştir. Kullanılan akımsız Ni kaplama banyolarından elde edilen kompozit numunelerin sonucundaki EDX analizlerinde nikel piklerinin çıkması Ni kaplama olayının gerçekleştiğini göstermektedir.

Akımsız kaplama metodu ile kaplanan tozların preslenmesi ile oluşturulan numunelerin 1200°C de sıcaklıkta sinterlenmesinden sonra gerçekleştirilen ölçümlerde (Çizelge 3.5) sinterleme öncesine göre ağırlığında azalması en az olan Hidrazin banyosu ile yapılan numune olmuştur. Aynı numunenin boyutlarında da en az azalma meydana gelmiştir. Boyutlarında en çok azalma meydana gelen numune ise bazik hipofosfit banyosundan elde edilendir. Bu numunede görünüm diğer iki numuneden farklı olmuş ve boyutlarındaki küçülmeye rağmen çok fazla kütle kaybının olmaması daha yoğun bir yapının oluştuğunu göstermekte ve bunun sonucunda da basma mukavemeti değeri çok fazla çıkmıştır.

Şekil 3.11, 3.13 ve 3.15’de verilen SEM fotoğraflarına bakıldığında kullanılan banyoya bağlı olarak farklı yapılar gözlenmiştir. Tozlar arasında sinterleme sırasında oluşan bağlar asidik banyolarda parçacıklar arasında bağ oluşması ve böylece numunenin yoğunluk ve boyutlarında meydana gelen değişimin daha iyi olduğu görülmektedir. Kullanılan iki asidik banyosu arasında ise Şekil 3.15’de verilen hidrazin banyosunda hazırlanan numunenin SEM görüntüsü 5000 büyütme ile çekilmiş ve 3000 büyütme ile çekilen Şekil 3.13’de verilen sodyum hipofosfit banyosu kullanılarak hazırlanan numuneye göre taneciklerinde daha iyi sinterlendiği görülmektedir. İyi sinterlemenin basma dayanımı sonuçlarına da yansıdığı görülmektedir (Çizelge 3.5).

Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde asidik banyoların her ikisinin de benzer yapıda olduğu fakat bazik banyo ile elde edilen numunede tanecikler ve sinterleme olayının gerçekleşmesi çok iyi görünmemektedir.

Çalışmada Farklı kaplama banyoları denenerek özetle şu sonuçlar çıkarılmıştır.

- i. Kaplama banyolarının farklılığı malzemenin mekaniksel ve fiziksel özelliklerine yansıdığı belirlenmiştir.
- ii. Üretilen numuneler içinde en yüksek basma dayanımını Bazik sodyum hipofosfit banyosu sağlamıştır.
- iii. Üretilen numunelerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında parçacıklar arasında bağ oluşumu bazik sodyum hipofosfit banyosundan elde edilen numunede gözlenmektedir. Bu numunenin gözenekliliği de diğerlerine göre daha azdır.

## 5. KAYNAKLAR

- Agarwala, R.C. and Agarwala, V., 2003, "Electroless alloy/composite coatings: A review", *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 & 4, pp. 475–493.
- Avner, S.H., 1974, "Introduction to Physical Metallurgy", Book Cmp, New York, pp. 472-477.
- Brenner, A. and Riddell, G., 1946, "The electroless nickel plating", *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 37, 31.
- Brenner, A. and Riddell, G., 1947, "Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction", *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 39, 385.
- Breteau, P., 1911, "Electrocatalytic dechlorination of atrazine", *Bulletin de la Societe Chimique de France* 9, 4, pp. 764-771.
- Cavallotti, P. and Salvago, G., 1968, "Chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite", *Electrochimica Metallorum* 3, 1, pp. 23-41.
- Culp, N.J., Huffman, D.D. and Henry, R.J., 1997, "Tools Materials", *Metals Handbook*, Desk Edition, ASM, Ohio, USA.
- Çatak, M., 2002, "Yüzey Kaplama Yöntemleri", Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Sakarya.
- Çolak, F., 2004, "Kimyasal Metotla Nikel Kaplanmış Tungsten Karbür Tozları Kullanılarak Seramik-Metal Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Metal Eğitim Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.

- de Minjer, C.H., 1975, "Some electrochemical aspects of the electroless nickel process with hypophosphite", *Electrodeposition and Surface Treatment* 3, 4, pp. 261-273.
- Dini, J. and Coronado, P., 1967, "Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Methods", *Plating* 54, pp. 385-390.
- El-Raghy, S.M. and Abo-Salama, A.A., 1979, "The electrochemistry of electroless deposition of copper", *Journal of Electrochemistry Society* 126, 2, pp. 171-176.
- Franke, W. and Mönch, J., 1942, "Der mechanismus der hypophosphitspaltung nach versuchen mit deuterium als indicator", *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 550, 1, pp. 1-31.
- Gutzeit, G., 1960, "An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. Part II", *Plating* 47, pp. 63-69.
- Hersch, P., 1955, *Transactions of the Institute Metal Finishing*, 33, 417.
- Kosolapova, T.Y., 1971, "Carbides Properties, Production and Applications", Plenum Press, New York, USA.
- Levy, D.J., 1963, "Thin nickel films by hydrazine autocatalytic reduction", *Electrochemical Technology* 1, pp. 38-42.
- Li, L. and An, M., 2007, "Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation", *Journal of Alloys and Compounds* 461, 1-2, pp. 85-91.
- Lukes, R.M., 1964, "The chemistry of autocatalytic reduction of copper by alkaline formaldehyde", *Plating* 51, pp. 969-986.

- Mallory, G.O. and Hadju, J.B., 2005, "Electroless Plating", Noyes Publications, New York, USA.
- Paunovic, M., 1968, "Electrochemical aspects of electroless deposition of metals", *Plating* 55, pp. 1161-1167.
- Pearlstein, F. and Weightman, R.F., 1968, "Electroless Deposition of nickel and cobalt based alloys", *Electrochemical Technology* 6, pp. 427-441.
- Pessel, L., 1947, "Metallizing Nonmetallic Bodies", U.S. Patent, #2,430,581.
- Radin, J.P. and Hintermann, H.E., 1970, "A calorimetric study of electroless deposition of nickel", *Journal of Electrochemistry Society* 117, 2, pp. 160-167.
- Rieck, G.D., 1967, "Tungsten and its Compounds", Pergamon Press Oxford, England.
- Roux, F.A., 1916, "Process of Producing Metallic Deposits", U.S. Patent, #1,207,218.
- Salvago, G. and Cavalotti, P.L., 1972, "Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite", *Plating* 59, pp. 665-671.
- Sutyagina, A.A., Gorbunova, K.M. and Glasunov, P.M., 1963, "The Structure of Electrolytically Deposited Metals from the Data of Structural Investigations", *Russian Journal of Physical Chemistry*, p. 37-44.
- Toth, L.E., 1971, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, USA.
- Van den Meerakker, J.E.A.M., 1981, "On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants" *Journal of Applied Electrochemistry* 11, 3, pp. 395-400.

Wurtz, A., 1844, “ Sur l’hydrure de cuivre”, Annales de Chimie et de Physique 3,11, pp. 250-251.

Zhang, W.X., Huang, N., He, J.G., Jiang, Z.H., Jiang, Q., Lian, J.S., 2007 , “Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy”, Applied Surface Science 253, pp. 5116-5121.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ayşe SARPÜN

Doğum Yeri: Şumnu (Bulgaristan)

Doğum Tarihi: 18.12.1973

Yabancı Dili: Rusça, Bulgarca

İş: Afyon Anadolu Öğretmen Lisesi

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: İzmir Kız Lisesi (1989-1992)

Lisans: Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü (1992-1996)

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik Bölümü (2005-2009)