

ÖNSÖZ

Tez çalışması süresince sürekli desteğini ve yardımlarını gördüğüm hocam, sayın Prof. Dr. A. Fuat ÇAKIR'a, tez çalışmam süresince bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, sorularıma cevap alabildiğim ve görüşlerimi paylaşabildiğim için hocam Prof.Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Sıkılmadan ve sabırla beni dinlediği ve elinden gelen desteği bana göstermeye çalıştığı için Araştırma Görevlisi Behiye YÜKSEL'e, destekleri ve hoş muhabbetleri için Kimya Müh. Sayın Müberra ASLAN'a; arkadaşlarım Araştırma Görevlisi Aybars GÜVEN'e, Araştırma Görevlisi Özgenur KAHVECİOĞLU' na, Araştırma Görevlisi Ebru Devrim ŞAM'a, Araştırma Görevlisi Hasan GÜLERYÜZ'e ve Met. Yük. Müh. Fatih Mehmet GÜÇLÜ' ye çok teşekkür ederim.

Sadece yüksek lisansım sırasında değil her zaman yanımda olan ve manevi desteğini hep hissettiğim çok sayın Met. Yük. Müh. Suna BAŞLANTI'ya,

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan anneme, babama ve kardeşime şükran ve minnetlerimi sunarım.

Nisan 2006

Özgür ÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA	3
3. NİKEL KAPLAMA BANYOLARI	5
3.1 Watts Banyoları	6
3.1.1 Kullanım Koşulları	6
3.1.2 Banyo Bileşenleri	6
3.1.2.1 Nikel Sülfat	6
3.1.2.2 Nikel Klorür	6
3.1.2.3 Borik Asit	7
3.2 Tüm Klorürlü ve Yüksek Klorürlü Banyolar	7
3.3 Tüm Sülfatlı ve Yüksek Sülfatlı Banyolar	8
3.4 Nikel Sülfamat Banyoları	8
3.5 Tambur Kaplama Çözeltileri	8
4. ELEKTROT MALZEMELERİ VE DİZAYNLARI	9
4.1 Nikel Kaplamacılığında Anot	9
4.2 Anot Türleri	10
4.2.1 Haddelenmiş Karbon Anotlar	11
4.2.2 Döküm Karbon Anotlar	11
4.2.3 Haddelenmiş Depolarize Anotlar	11
4.2.4 Elektrolitik Levha Anotlar	12
4.3 Titanyum Sepetler	13
4.4 Anot Askıları	14
4.4.1 Kontaklar	14
4.4.2 Anot Kancaları	14
4.5 Anot Torbaları	15
4.6 Çözünmeyen Anotlar	16
4.7 Metal Oksit Kaplanmış Titanyum Anotlar	16
5. KAPLAMA ENDÜSTRİSİ VE ÇEVRE	20
5.1 Yıkama İşlemi	21
5.2 Atıksu İşleme Yöntemleri	23
5.2.1 Nötralizasyon	23
5.2.2 Kimyasal Çöktürme	24
5.2.3 Kristalizasyon	24
5.2.4 Buharlaştırma	24
5.2.5 İyon Değiştirici Membran Yöntemleri	25

5.2.6	İyon Değiştirici Reçineler	26
5.2.7	Ters Osmoz	26
5.2.8	Elektroliz	27
6.	DENEYSEL ÇALIşMALAR	28
6.1	Numune Hazırlama	28
6.2	Başlangıç Malzemeleri	28
6.3	Çözeltilerin Hazırlanması	29
6.4	Polarizasyon	29
6.5	Akımın Dağıtılması	30
7.	SONUÇLAR ve TARTIşMA	32
7.1	Akım Potansiyel Eğrileri	32
7.1.1	Nikelin Polarizasyonu	32
7.1.1.1	Nikel 1200	32
7.1.1.2	Nikel 1600	34
7.1.1.3	Nikel 1900	36
7.1.1.4	Nikel 2000	37
7.1.2	Titanyumun Polarizasyonu	39
7.1.3	Karışık Metal Oksit Kaplı Titanyum Polarizasyonu	41
7.1.4	Camsı Grafitin Polarizasyon Eğrisi	42
7.1.5	Nikel, Titanyum, MMO ve Camsı Grafitin Karşılaştırılmalı Polarizasyon Eğrileri	44
7.2	Akımın Dağıtılması	45
7.3	Sonuçların İrdelenmesi	49
	KAYNAKLAR	50
	ÖZGEÇMİş	52

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo 7.1 Nikel ve Camsı Grafitten Geçen Akımın Zamana ve Uygulanan Dirence Bağlı Değişimi.....	46
Tablo 7.2 Nikel ve Camsı Grafitten Geçen Akımın Zamana ve Uygulanan Potansiyele Bağlı Değişimi.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 4.1	Çözünmeyen bir anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	17
Şekil 4.2	Endüstriyel olarak kullanılan elektrot türlerine ait..... potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri	18
Şekil 5.1	Bir metal kaplama tesisine ait temel proses akım şeması.....	21
Şekil 5.2	Çok kademeli yıkamanın şematik gösterimi.....	22
Şekil 5.3	pH değerine bağlı olarak metallerin çözünürlük değişimi.....	23
Şekil 6.1	Polarizasyon Düzeneginin Şematik Gösterimi.....	29
Şekil 6.2	Akımın dağıtıldığı deney düzeneginin şematik görünümü.....	30
Şekil 7.1 (a)	Nikelin lineer polarizasyonu. pH: 5, FP: 1200 mV, T: 65 C ⁰ , Tarama Hızı: 0,4 mV/s.....	32
Şekil 7.1(b)	Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi, pH: 5, FP: 1200 mV, T: 65 C ⁰ , Tarama Hızı: 0,4 mV/s.....	32
Şekil 7.2 (a)	Nikelin lineer polarizasyonu,pH:5, T:65 C ⁰ , FP: 1600 mV, Tarama Hızı, 1,5mV/s.....	33
Şekil 7.2 (b)	Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi, pH:5, T:65 C ⁰ , FP: 1600 mV.....	34
Şekil 7.3 (a)	Nikelin lineer polarizasyon eğrisi. pH:5,T:65C ⁰ , FP:1900mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s.....	35
Şekil 7.3 (b)	Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C ⁰ , FP:1900mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s.....	35
Şekil 7.4 (a)	Nikelin lineer polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C ⁰ ,FP:2000mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s.....	37
Şekil 7.4 (b)	Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T: 65C ⁰ , FP:2000mV, Tarama Hızı: 1,5mV/s	38
Şekil 7.5 (a)	Titanyumun lineer polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65 C ⁰ , FP: 1400 mV,Tarama Hızı:0,4 mV/s.....	39

Şekil 7.5 (b)	Titanyumun logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C ⁰ , FP: 1400 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s.....	39
Şekil 7.6 (a)	MMO polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C ⁰ , FP: 1600 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s.....	41
Şekil 7.6 (b)	MMO logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65 C ⁰ , FP: 1600 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s.....	41
Şekil 7.7 (a)	Camsı Grafitin Lineer Polarizasyon Eğrisi. pH:5, T:65 C ⁰ , Tarama Hızı:1,5 mV/s.....	42
Şekil 7.7(b)	Camsı Grafitin Logaritmik Polarizasyon Eğrisi. pH:5, T:65 C ⁰ , Tarama Hızı:1,5 mV/s.....	43
Şekil 7.8(a)	Nikel, Titanyum, Karışık Oksit Kaplı Titanyumun ve Camsı Grafitin Kaplama koşullarındaki Lineer Polarizasyon Davranışları. pH:5, T:65 C ⁰	44
Şekil 7.8(b)	Nikel, Titanyum, Karışık Oksit Kaplı Titanyumun ve Camsı Grafitin Kaplama koşullarındaki logaritmik polarizasyon davranışları. pH:5, T:65 C ⁰	45
Şekil 7.9(a)	1,5 V sabit potansiyel farkı uygulanarak akımın artan dirence göre nikel ve camsı grafit üzerinden dağılımı.....	47
Şekil 7.9(b)	Sabit direnç uygulanarak artırılan potansiyel sonucu, akımın nikel ve camsı grafit üzerinden dağılımı.....	48

NIKEL KAPLAMA BANYOLARINDA TİTANYUM SEPETLERİN DAVRANIŞI

ÖZET

Dekoratif ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan endüstriyel kaplamaların, geniş bir kullanım aralığında verimli üretimini sağlayabilmek için, elektrolitik nikel kaplama teknolojisi, özellikle son 50 yıl içerisinde kapsamlı olarak gelişmiştir. Elektrolitik nikel kaplama, dünya çapında yılda 80 000 tonun üzerinde nikel tüketen kaplama olduğu için ticari önemi büyüktür. Bu geniş kullanımı da, nikelin kaplama özelliklerinin ve çok yönlülüğünün ne kadar kullanışlı olduğunu yansıtmaktadır. Elektrolitik nikel kaplamanın görünüşü ve özellikleri, elektrolitin kompozisyonu ve kaplama koşullarının değiştirilmesiyle, spesifik ihtiyaçları karşılamak üzere kişiye ve duruma özel hale getirilebilir.

Elektrolitik nikel kaplama kapsamlı olarak tüketici ürünleri ve imalat ürünlerinin fayda, değer ve satış çekiciliğini artırmada kullanılır. Diğer nikel kaplamalar ise, aşınma direnci, ısı direnci ve korozyon direnci gibi fiziksel özelliklerin artırılmasında kullanılır. Birçok önemli uygulamada da, nikel kaplamalar, parlak dekoratif bir görünüm sağlamakla beraber, korozyon direnci ve diğer fonksiyonel özelliklerin de geliştirilmesini eş zamanlı olarak sağlayabilmektedir.

Nikel kaplama, diğer elektrolitik kaplama proseslerinde olduğu gibi, çözünen metal anotların kullanıldığı elektrokimya prosesidir. Nikel tuzu bulunan sulu iletken çözelti içerisine daldırılan elektrotlara, doğru akım verilmek suretiyle proses gerçekleştirilir. Doğru akımın akışı, elektrotlardan birinin çözünmesine (anot), diğerinin ise üzerinde metal toplanmasına (katot) neden olur.

Çözelti içerisindeki nikel, iki değerlikli pozitif yüklü nikel iyonları halinde bulunup, akım çözülden geçmeye başladıktan sonra, katot yüzeyinde redüklenerek nikel metali haline gelir. Tam ters reaksiyon anot yüzeyinde meydana gelir ve akımın çözülden geçmesiyle beraber anot yüzeyinden metal, elektron vererek metal iyonu şeklinde çözültiye geçer.

Nikelin redüklenmesi, katotta oluşan tek reaksiyon değildir, çok küçük bir akım yüzdesi kullanılarak hidrojen gazı çıkışı, yan reaksiyon olarak gerçekleşir. Bu durum katot veriminin %100 den, elektrolitin doğasına bağlı olarak, % 92-97 lere düşmesine neden olur. Hidrojen gazının çıkışı, katot yüzeyinde gaz kabarcıkları şeklinde gözlemlenir.

Normal koşullar altında anodun çözünme verimi %100 olarak gerçekleşmektedir ve sudan hidroksil iyonu deşarjı gerçekleşmemektedir. Eğer pH çok yüksek ise nikelin çözünmesiyle beraber anot yüzeyinde suyun da ayrışmasıyla oksijen çıkışı gözlemlenir. Ticari olarak elde edilebilen aktive edilmiş nikel anot malzemeleri,

pasivasyonun başlamasına karşı direnmekte ve geniş kaplama koşulları aralığında çözeltiliye yeniden nikel iyonları sağlayabilmektedirler.

Bu çalışmada, Watts Banyosu'nda yapılan nikel kaplama elektrolizinde, anot sepet malzemesi olarak kullanılan titanyumun kaplama potansiyellerindeki davranışı araştırılmıştır. Anot veriminin katot verimine oranla daha fazla olduğu elektrolitik nikel kaplama proseslerinde, kazanım banyosundan ve kademeli yıkama banyolarından geri kazanılan nikel kimyasalları her zaman nikel banyosunun ihtiyacı olan nikel ilavesinden daha fazla olması sonucu, anot nikel çözünme veriminin azaltılarak geri beslenen nikelle banyonun ihtiyacı olan nikelin nasıl dengelenebileceği saptanmıştır.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF TITANIUM BASKETS IN WATTS TYPE BATH

SUMMARY

The electroplating technology of nickel has been extensively developed, particularly through the last fifty years for efficient production in industrial coatings both in decorative and functional applications. Electroplated nickel is commercially important with more than 80,000 tons deposited annually worldwide. This widespread use shows the useful properties of nickel as a coating and its versatility. A feature of electroplating is that, by modifying the composition of the electrolyte and the operating conditions, the properties and appearance of nickel can be customized to meet specific needs.

Electroplated nickel is used extensively to enhance the utility, value and sales appeal of consumer goods and manufactured products. Other nickel coatings are used to improve the physical properties such as wear resistance, heat resistance or corrosion resistance. In many important applications, the nickel coatings are used to provide a bright decorative coating and improve the corrosion resistance or other functional properties.

Nickel plating is similar to other electroplating processes that employ soluble metal anodes. It requires the passage of direct current between two electrodes that are immersed in a conductive, aqueous solution of nickel salts. The flow of direct current causes one of the electrodes (the anode) to dissolve and the other electrode (the cathode) to become covered with nickel.

The nickel in solution is present in the form of divalent positively charged ions. When current flows, the positive ions react with two electrons and are converted to metallic nickel at the cathode surface. The reverse occurs at the anode where metallic nickel is dissolved to form divalent positively charged ions which enter the solution. The nickel ions discharged at the cathode are replenished by those formed at the anode.

The discharge of nickel ions is not the only reaction that can occur at the cathode; a small percentage of the current is consumed in the discharge of hydrogen ions from water. This reduces the cathode efficiency for nickel deposition from 100 per cent to 92 to 97 per cent depending on the nature of the electrolyte. The discharged hydrogen atoms form bubbles of hydrogen gas at the cathode surface.

Under normal conditions the efficiency of dissolution at the anode is 100 per cent and no hydroxyl ions are discharged from the water. If the pH of the solution is too high, however, hydroxyl ions may be discharged in preference to the dissolution of nickel, and oxygen will be evolved. Under those conditions, the nickel anode

becomes passive and ceases to dissolve nickel. Activated nickel anode materials are available commercially that resist the onset of passivity and replenish the solution with nickel ions over a wide range of plating conditions.

In this study, the electrochemical behaviour of titanium baskets that are being extensively used in Watts Type Nickel Plating Baths are investigated in the range of plating potentials. In electrolytic nickel plating processes anode processes is much efficient than cathode processes due to the hydrogen evolution. Recovered nickel from rinse baths are higher than that is consumed in the electrolysis, so to reduce the dissolution efficiency of anode, in order to balance the nickel need in bath is examined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kaplamalar alt metal üzerinde ince bir tabaka oluşturarak, metalin yüzey özelliklerini fiziksel, kimyasal ya da mekanik olarak arttırmaları. Örneğin yapılan kaplama sayesinde alt metalin korozyon direnci artırılarak ortamda kullanılmaya elverişli bir hale getirilir. Elektrolitik nikel kaplama bu özellikleri gösteren kaplamalardan biridir.

Atmosferik korozyona direnci yüksek olan nikel kaplamalar dekoratif ve korozyona karşı korunma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel kaplama çelik, pirinç ve çinko üzerine olduğu gibi alüminyum ve magnezyum alaşımlarının kaplanmasında ve krom kaplamaların alt kaplaması olarak kullanılır.

Elektrolitik kaplama bilimi 180 yıl öncesine dayanmaktadır. Nikel ilk olarak 150 yıl önce kaplansa da nikel krom kaplamalar 1920 lerden itibaren kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra nikel kaplama teknolojisindeki gelişmeler son 70 yılda artarak çoğalmıştır ve endüstride yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir.

Metal kaplama yapan tesise ait beş temel kademede gerçekleştirilen işlem vardır. Bunlar mekanik temizleme, kimyasal temizleme, yüzey şartlandırma, kaplama banyosu ve son yıkama olarak sayılabilir. Bu proses kaplamanın cinsine bağlı olmaksızın uygulanır. Prosesin çeşitli adımlarında atıksu üretilmesine rağmen, ağır metal iyonları içeren ve hacimce diğer proses adımlarındaki sulardan fazla olan proses suyu son yıkamada ortaya çıkar.

Kaplama sanayiinde oluşan atıksular öncelikle düşük metal iyon konsantrasyonlu yıkama suları iken aynı zamanda belirli zaman aralıklarıyla kirlenen banyoların değiştirilmesinden dolayı yüksek metal iyon konsantrasyonuna sahip atıklar da oluşmaktadır. Bunlardan bazıları asit siyanür, alkali temizleme ajanları, solventler, yağlar, kirler, ağır metal iyonları olarak sıralanabilir. Krom, nikel ve bakır gibi ağır metal iyonlarının doğaya deşarjları sonucunda da umulanın çok ötesinde bir çevre kirliliği ve doğa felaketiyle karşılaşılabilir. Bundan dolayı, deşarjdan önce istenilen ve izin verilen deşarj limitlerine inilmesi şarttır.

Bu çalışmada, öncelikle nikel kaplama esnasında, sepetler içerisinde Watts Banyosu'na nikel anotların daldırılmasıyla yapılan elektroliz işleminde titanyum

sepetlerin, uygulanan potansiyel aralığında pasif davranış sergilediği gösterilmektedir. Elektrolitik nikel kaplamada anot verimi %100 iken katot verimi, nikelin yüzeyinde kısmi hidrojen çıkışı nedeni ile %95-97 aralığındadır. Bunun sonucunda kazanım banyosundan ve kademeli yıkama banyolarından geri kazanılan nikel kimyasalları her zaman nikel banyosunun ihtiyacı olan nikel ilavesinden daha fazladır. Bu çalışmada, anot nikel çözünme veriminin azaltılarak geri beslenen nikelle banyonun ihtiyacı olan nikelin nasıl dengelenebileceği araştırılmıştır. Bu nedenle anot akımının bir kısmının oksijen çıkışı olarak gerçekleştirilmesi için çözünen nikel ile çözünmeyen anot kombinasyonlarının çalışma koşulları saptanmıştır.

2. ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA

Kaplamalar genellikle yapıldığı ana metal üzerinde ince bir tabaka yaratarak kaplanıldığı metalin yüzey özelliklerini modifiye etme amacı taşımaktadırlar. Örneğin, ucuz ya da dayanıklı bir alt metal üzerine yapılan uygun kaplama sonucu alt metalin kullanıldığı alandaki aşınma direnci ve korozyona karşı dayanımı arttırılabilir.

Elektrolitik nikel kaplama teknolojisi dekoratif ve fonksiyonel olarak çok daha verimli son ürün elde etmek için yıllardan beri sürekli gelişim içerisinde. Elektrolitik nikel kaplama her geçen gün artan ve günümüzde Kore, Güneydoğu Asya, Latin Amerika' nın da yaygın kullanır hale gelmesiyle 80.000 tonun üzerinde bir ticari önem kazanmış kaplama türüdür[1]. Bu yaygın kullanım nikelin üstün özelliklerinin sonucudur ve elektrokimyanın banyo kompozisyonu, kaplama parametrelerinin ayarlanması gibi kendine has özelliklerinde yapılan değişiklikler sonucu, nikel kaplamanın özellikleri ve görünümü gereksinimlere göre ayarlanabilmektedir.

Elektrolitik nikel kaplamalar dekoratif amaçla yapıp, son ürünün görüntü ve değerini arttırıcı bir rol oynayabildiği gibi, ürünün yüzey özelliklerinin arttırılıp aşınma direnci, korozyona karşı daha dayanıklı bir hale getirilmesi ya da tüm bunların hepsinin birden ihtiva eden kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

2.1 Elektrolitik Nikel Kaplamanın Kısa Tarihçesi

İlk elektrolitik nikel kaplama 1837 de C. Bird tarafından nikel klorür ve sülfat kullanılarak platin elektrot üzerinde elde edildi ve ticari anlamda kaplama patenti de 1840 yılında J. Shore tarafından İngiltere de alındı[2,3].1841 de İngiltere de A. Smee, 1843 de Almanya da Bottger ve Fransa da Ruolz tarafından kullanılsa da Bottger in “asit amonyum sülfatlı” banyosu çeşitli şekillerde 70 yıl kadar ticari olarak kullanıldı. İlk nötr “nikel amonyum sülfat” banyosu 1855 de G. Gore

tarafından teklif edildi. Nikel kaplama banyolarının gelişmesindeki en önemli çalışmalar Dr. I. Adams ın 1858-1860 yılları arasında yaptıkları sayılabilir (Harward USA)[2,3]. Nikel kaplamada çok önemli bir aşama olan Watts banyoları 1916 da O. P. Watts, Wisconsin Üniversitesi, tarafından teklif edildi. Parlak nikel kaplama ilk olarak 1912 lerde uygulanmaya başlamasına rağmen ticari anlamını 1934 de Schöttler in patenti ile kazandı. Düzleme özelliğine sahip çözeltiler ise ilk defa 1945 de uygulanılmaya başlandı[2,3]. Sert nikel kaplamalar ise Birinci Dünya Savaşı ve sonrasında önem kazandı.

Nikel kaplamacılıkta anotların yeri önemlidir ve kolay çözünen depolarize anot patenti 1929 da Harshaw tarafından alındı[2,3]. 1931 de ise karbon içeren parlak kaplama çözelti anotlarının kabul edildiği yıldır. 1959 yılında primer anotlar ekonomik nedenlerden ötürü önemli hale geldiler. Neredeyse yüzyıl önce 1868 de Remington tarafından önerilen elektrik akımından ve kaplama banyosundan etkilenmeyen sepet kullanımı 1959 dan itibaren de titanyum sepetler kullanılarak uygulanılmaya başlanmıştır[3].

3. NİKEL KAPLAMA BANYOLARI

Günümüzde kullanılan en yaygın kaplama banyosu 1916 yılında Oliver P. Watts ın geliştirdiği ve onun adıyla anılan “Watts” banyosudur. Watts elektrolitinin temel bileşimleri nikel sülfat, nikel klorür ve borik asittir. Oyuklanmayı engelleyici bazı organik maddeler de çözeltiye ilave edilir.

Nikel sülfat ve klorür içermeyen ve uygulamada önemli iki ayrı tip banyo sülfamat ve fluoborat banyolarıdır. Nikel sülfamatlı banyolar yüksek kaplama hızları ve düşük iç gerilimli kaplama yapılmak istenildiğinde tercih edilirken, fluoboratl banyolar elde edilen kaplamaya kolay şekil verilebilmesi ve az gerilimli olması istenildiğinde uygulanmaktadır. [1,2,3]

Nikel kaplama banyoları banyo bileşimine göre,

1. Watt banyoları
2. Tüm klorürlü banyolar
3. Tüm sülfatlı banyolar
4. Parlak nikel kaplama banyoları
5. Nikel sülfamat banyoları
6. Tambur kaplama, siyah kaplama, plastik üzerine kaplama gibi özel amaçlı banyolar şeklinde sınıflandırılabilir.

Amaca yönelik olarak ise,

1. Dekoratif kaplama
2. Korozyon direnci arttırılmış dekoratif kaplamalar
3. Mühendislik kaplamaları olarak sınıflandırılabiliriz.

3.1 Watts Banyoları

Günümüzde endüstride kullanılan Watts Banyoları'nın bileşimleri aşağıdaki gibidir.

Nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) = 150-400 g/l

Nikel klorür veya sodyum klorür = 20-80 , 10 – 40 g/l

Borik asit = 15 – 50 g/l

3.1.1 Kullanım Koşulları

Özellikle demir, çinko ve bakır esaslı alaşımları ortamın etkisinden korumak için yapılan nikel kaplamalar bu tip banyolardan elde edilir. Watt banyolarında mühendislik amacı ile sert nikel kaplama yapılabildiği gibi çözeltilere ilave edilen değişik katkı maddeleriyle parlak, yarı parlak dekoratif amaçlı kaplamalar da elde edilir[2].

3.1.2 Banyo Bileşenleri

En önemli bileşenleri nikel sülfat, nikel klorür ve borik asittir. Bunlarla birlikte çeşitli organikler kullanılır.

3.1.2.1 Nikel Sülfat

Suda yüksek çözünme özelliğine sahip (570g/l , $50\text{ }^\circ\text{C}$) olan nikel sülfat watt banyolarının esas nikel kaynağıdır. Kompleks olmayan iyonlar verir. Anyonu $\text{SO}_4^{=}$ anot veya katotta oksitlenip redüklenmez ayrıca klorürlere nazaran daha az korozyondur.[2,3]

3.1.2.2 Nikel Klorür

Klorür iyonunun çözeltilerde bulunması anot polarizasyonunu azaltarak tank voltajını düşürür. Anot çözünmesini kolaylaştırır ve nikel iyonlarının yayınma hızını artırır. Bunun sonucu nikel redüksiyonuna harcanacak akımın artışı sağlanır. Klorür iyonları çözeltilerin iletkenliğini de yükseltir. Bunun sonucunda da katot verimi, dolayısıyla dağıtma gücü artar[2,3].

3.1.2.3 Borik Asit

Borik asit, kaplama esnasında pH ın tamponlanması sonucu başarılı bir kaplama yapılabilmesini sağlamaktadır. Bilindiği gibi katot verimi % 100 den düşük olduğundan, H⁺ iyonları katotta hidrojen gazı oluşumuna neden olur ve sülfürik asit ilavesiyle bu pH ayarlanması zorunluluğu doğar[1,4]. Borik asit, pH ın değişimini sınırlayarak istenilen kalitede kaplama yapılmasını sağlar. Bu etki borik asit ve nikel komplekslerinin oluşumuna bağlanmaktadır. Yapılan kaplama pH 3-5 aralığında gerçekleşir. Borik asidin etkisi düşük pH larda önemlidir[2,3]. Yüksek pH larda katot civarında hidroksit iyon konsantrasyonu artarak nikel hidroksidin çökmesine neden olur. Tampon çözeltisi banyonun her tarafında pH değişimini ayarlayarak kaplama özelliklerinin istenilen düzeyde olmasını temin eder.

Borik asit çözeltideki konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan kaplamanın görüntüsünü etkileyebilir. Düşük konsantrasyonlarda 15 – 23 g/l kaplama çatlaklı, oyuklu ve yanık görümlü olabilir. 45 g/l gibi yüksek konsantrasyonlarda bu etki görünmez[4].

3.2 Tüm Klorürlü ve Yüksek Klorürlü Banyolar

Klorür/sülfat oranı yüksek olan watts tipi banyolar olup genellikle yüksek hızda parlak kaplama yapılması istenildiği zaman kullanılırlar[3,4]. Bu banyolar yüksek akım yoğunluklarında ve parça kenarlarında yumru yapmadan ve çok iyi dağıtma gücü ile çalışırlar. Çözelti iletkenliği yüksek olduğu için anot polarizasyonu azalarak daha düşük tank voltajlarına ihtiyaç gösterirler.

Kaplamada oyuklaşma bir tehlike değildir, anot ve katot verimi yüksektir. Bu tip banyolar kullanılarak kolaylıkla ince taneli, düzgün yüzeyli kaplama elde edilebilir[2,3,4].

Bu banyolardan elde edilen kaplama sert iç gerilimi yüksek ve düktilitesi düşük olmasına karşın kare dalgalı frekans kullanılarak mat, yumuşak ve iç gerilimi düşük kaplamalar da elde edilebilir.

3.3 Tüm Sülfatlı ve Yüksek Sülfatlı Banyolar

Tüm sülfatlı banyolar, boru parçalarının içi gibi kaplanırken çözünmeyen anot kullanılması gereken yerlerde tercih edilirlerken yüksek sülfatlı banyolar çinko alaşımlarının direk nikel kaplanması ve zinkat işlemi uygulanmış alüminyum nikel kaplanmasında kullanılır[2,4].

Kullanılan anotlar platin, platin kaplı titanyum, kurşun karbon, grafit olabilir.klorüzsüz çözeltilerde elektrolitik nikel çözünmediğinden anot olarak kullanılabilir.

Çinko kaplama için yüksek sülfatlı ve düşük klorürlü banyo, çinkoyu çözüdürmediğinden kullanılır[2,3,4].

3.4 Nikel Sülfamat Banyoları

Bu banyolar yüksek kaplama hızı, düşük iç gerilim ve kalın kaplamaya ihtiyaç duyulduğu zaman kullanılırlar.

3.5 Tambur Kaplama Çözeltileri

Askılanması zor olan küçük parçalar tambur yardımıyla nikel kaplanırlar. Mat ve parlak kaplama türlerinin ikisi de tamburda yapılabilmektedir. Kaplama sırasında nikelin katlara ayrılması ve pul pul olması tamburla engellenmektedir.

Tambur kaplama düşük akım yoğunluklarında yapılır($0,3-0,5 \text{ A/dm}^2$). Bu nedenle kaplama ince taneli olur. Parlak nikel kaplama çözeltilerinde akım yoğunluğu 1 A/dm^2 ye çıkabilmektedir[2].

4. ELEKTROT MALZEMELERİ VE DİZAYNLARI

Kaplama banyosunda pozitif yüklü elektrot anottur; akımı çözültü içine ileterek devreyi tamamlayıcı rol oynar. Şekli ve pozisyonu itibariyle akımın katot üzerindeki dağılımına etki eder. Anotlar; çözünen, çözünmeyen ya da ikisinin kombinasyonu olabilir. Çözünen anotlar kaplama yapılan metalin çözültüdeki konsantrasyonunun tamponlayıcı görev üstlenirken, çözünmeyen elektrotlar elektrokimyasal temizlemede anot ya da katot olarak elektrolitik parlatmada katot olarak ve yine belli kaplama koşulları için (krom kaplama), anot olarak kullanılabilirler[5].

İdeal bir çözünen anodun karakteristik özellikleri:

- Düzgün ve tüm boyutlarda aynı olacak şekilde çözünme
- Çözünme sırasında az anot çamuru oluşturma
- Normal işlem koşulları sırasında çözünme veriminin çok yüksek olması
- Yüksek limit akım değerlerine sahip olması
- Banyoya empürüte karıştırmaması

şeklinde sıralanabilir[1,3,5].

4.1 Nikel Kaplamacılığında Anot

Ticari uygulamada en yaygın olan çözünen anot kullanımudur. Çözünen anot kullanımı esnasında karşılaşılan en büyük problem, anot veriminin düşmesi halinde ya da belirli bir akımdan daha yüksek akım geçirilmesi sonucu, nikel anodun potansiyeli aniden artarak çözünmesinin durması sonucu oksijen gazı çıkışının başlamasıdır.

Artan akım karşısında yüzeyden çıkan oksijen gazı anot nikelin pasifleşmesinin sonucudur. Bir nikel elektrot ne kadar saf ise o derece pasifleşmeye eğilimlidir. Pasifleşmeden çözünmesi için nikel anottan onu pasifleştirecek akım yoğunluğunun çok altında akım geçirilmesi gerekmektedir. Nikel içinde safsızlıkların artması

nikelin pasifleşmesini geciktirir ya da engeller[2,3,4]. Pasifleşmiş nikel çözünmeyeceği için çözeltinin nikel iyon konsantrasyonu, katotta nikel toplanmasıyla azalır ve kontrolü güçlenir. Ayrıca pasifleşen anot daha yüksek potansiyelerde çalıştığı için hücre voltajı artar[2].

Nikel kaplamada anotların ana fonksiyonlarını:

- Elektrik akımının çözeltiliye iletiminin sağlanması
- Katotta deşarj olan nikelin yerine nikel iyonu sağlanması
- Katot yüzeyinde elektrik akımının uniform olarak dağıtımının sağlanması

şeklinde sıralayabiliriz[1]. Yukarıda bahsedilenleri pratikte gerçekleştirebilmek için, anotların uygun ebatlarda ve doğru pozisyonlanması gerekir.

4.2 Anot Türleri

Günümüzde kullanılan nikel anot türleri; haddelenmiş karbon anotlar, döküm karbon anotlar, haddelenmiş depolarize anotlar ve elektrolitik levha anotlar ve titanyum sepetler yardımıyla kullanılan primer nikel anotlardır[1,2,3,5].

Titanyum sepetlerin kullanımının uygun olmadığı korozif nikel kaplama banyolarında (Woods) oval ve bar nikel anotlar kullanılmaktadır[1].

Primer nikel anotlar 25x25 mm kare şeklinde ya da yuvarlak olarak kullanılıp, titanyum sepetlerde çözünme sırasında köprülenmeyi önlerler. Köprülenme uniform olmayan akım dağılımına ve lokal anot polarizasyonuna neden olduğundan kaplama sırasında karşılaşılmaması gereken problemdir.

Nikel bar şeklindeki anotların dezavantajları, anot alanının kaplama esnasında çözünme dolayısıyla değişimi ve bunun sonucunda da katot yüzeyinde farklı akım dağılımlarına sebebiyet vermesi yüzünden kaplama kalınlığının parça üzerinde aynı olmamasıdır. Anot yüzeyindeki çözünmenin devamında ise anot verimi iyice düşecek ve çözeltildeki nikel tuzları ve organik katkıların harcanmasını arttıracaktır[1].

Primer nikel anotlar genellikle elektrolitik olarak üretilip bileşimi %99,5 Ni + Co şeklindedir. Saf nikelin, anot polarizasyonunun düşürülmesi için kükürt ilavesi yapılmış anotlar da bulunmaktadır[1,2,3,5].

Anotların muntazam çözünmesi ve anot polarizasyonunun azaltılması çözeltilerde klorür iyon katılmasıyla mümkün kılınmaktadır. Klorür iyonları pasifleşmeyi engelleyen ya da zorlaştıran en önemli iyonlardır. 15-22 g/l nikel klorür % 100 akım verimi ile anotların çözünmesini sağlar[1,3,4,5].

4.2.1 Haddelenmiş Karbon Anotlar

Bu anotlar yaklaşık olarak %0,25 karbon % 0,25 silisyum ihtiva eden nikelden haddelenme veya dövme yoluyla elde edilirler[2]. Daha önce de belirtildiği gibi metal içindeki silisyum ve karbon nikelin kaplama sırasında pasifleşmesini engelleyici rol oynarlar. Özellikle organik parlaticıların kullanıldığı çözeltilerde karbon anotlar tercih edilir.

Karbon anotların çözünmesi ile yüzeylerinde bir “karbon silisyum” cidarı meydana gelip bu cidarında yüzeye yapışmasıyla çözünmeyi muntazam ve ince çamur oluşumunun minimum olmasını temin ederek oluşanları da bir kılıf içerisinde korur. Bu anotlar yalnızca pH 4,5 ve daha düşük olan banyolarda kullanılırlar[2,3]. Karbon anotlar 1,5 – 3 A/ dm² akım yoğunluklarında kullanılmalıdır[2].

4.2.2 Döküm Karbon Anotlar

Özellik bakımından haddelenmiş karbon anotlara benzemektedirler fakat anoda istenilen şekil döküm yoluyla verilmiştir. Çil uygulaması yapılarak ya da kalıcı kalıplar kullanılarak dökülürler. Kum kalıba döküm artık pürüzlü yüzey ve sonucunda da uniform olmayan çözünmeye ihtimal verdiği için artık kullanılmamaktadır. Döküm anotların tane yapıları anottan anoda değişiklik gösterebilmektedir[5].

4.2.3 Haddelenmiş Depolarize Anotlar

Haddelenerek üretilen anotlar kütüklerin istenilen kesit alanına getirilmesi ile üretilir. Döküm anoda göre, tane yapıları daha incedir, hadde yönünde uzamıştır. Korozyon

özellikleri döküm anotlara nazaran daha iyidir. İhtiyaca göre büyük anotlar bu yöntemle üretilirler.

Nikelin uniform çözünmesi ve pasifleşmesini engellemek için nikel , %0,5 nikel oksitle birlikte haddelenir[2,3]. Bu anotlar haddelenme sonucu ince tanelidirler ve tane sınırlarında toplanan nikel oksit çözünmenin muntazam olmasını temin eder.. Çözünme sonrası yüzeyde kahverengi bir film oluşur fakat yapılan kaplamanın özelliklerini etkilemez. Bu elektrotlarda torba kullanılmalıdır.

Parlatıcı ilavesi yapılmamış Watts banyoları için uygun anotlar anotlar olup pH 5,8 in altında ve en az 25 g/l nikel klorür içeren çözeltilerde kullanılır[2].

4.2.4 Elektrolitik Levha Anotlar

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan anot tipidir. Boyutları 2,6 X 2,6 cm lik kare olabildiği gibi, düğme ve pelet de olabilirler.

Elektrolitik nikel artma işleminin son kademesine kükürt içeren organik maddelerin ilavesi ile elde edilen ve %0,02 civarında kükürt içeren elektrolitik nikel, yüksek safiyette (%99,9) olmasına rağmen muntazam bir şekilde çözünür[2]. S ya da SD olarak bilinen nikel tüm anotlar içerisinde pH, akım yoğunluğu ve klorür iyonu konsantrasyonundan en az etkilenen anot çeşitidir. Kükürtlü nikelin çözünmesi sonucu ince bir(%0,1) toz şeklinde nikel sülfür açığa çıkar. %0,02 kükürtlü anotlardan düşük klorürlü banyolarda dahi (0,5 g/l,55 °C) emniyetli olarak 10 A/dm² civarında akım geçirilebilir[2].

Küçük parçalara bölünmüş nikel anotlarının kullanımı ancak titanyum sepetler yardımıyla mümkün olur. Kükürtlü anotların yanısıra bu sepetlerde saf elektrolitik nikel anotlarda kullanılabilir. Anot yüzeyinin geniş olması pasifleşme tehlikesini ortadan kaldırdığından kullanıma imkan sağlanmaktadır.

Elektrolitik nikelle beraber karbonil prosesine göre elde edilmiş saf nikel peletler de kullanılmaktadır.

4.3 Titanyum Sepetler

Nikel kaplamada kullanılan sepetler titanyumdan üretilmektedirler. Titanyumun hafif olması, dayanıklı olması ve geniş son ürün yelpazesine sahip olması, onu istenilen malzeme yapmaktadır. Titanyumdan yapılan sepetlerin kalınlıkları nikel parçalarının içerisinde rahatça hareketine müsade edecek ölçüde olmalıdır.

Titanyum nispeten düşük elektrik iletkenliği, iyi yapılacak dizayn sayesinde istenilen elektrik akımını taşıyabilmesi sağlanabilmelidir. Titanyum sepetleri çubuklarla asarak anotla olan kontağın daha sağlam olması ve yeterli miktarda akımın geçebilmesi sağlanmalıdır[1].

Titanyum kolay pasifleşebilen ve pasif tabakanın klorür iyonlarının etkisine bile dayanabilen bir metaldir. Bu pasif tabaka yüksek voltajlara dayanıklı olmasa da klorürlü banyolarda voltaj 12 V a kadar düşebildiğinden önem arz etmemektedir[2,3]. Fakat bazı koşullarda bu oksit filmi tabakası bozulabilir bu da titanyumun pasif potansiyelinin üzerine çıktığı durumlarda görülür. Bu durum ancak anot nikelin kısmen veya tamamen pasifleşmesi ya da yeterli miktarda anot nikelin kalmaması durumunda görülebilmektedir. Nikelin pasifleşmesi durumu ise anot malzemesi arasında köprülenme sonucu boşluklar olması durumunda görülebilir[1].

Nikel anotların çözünümü sırasında arada boşluk bırakmaması açısından titanyum sepetlerinin tasarımı büyük önem taşımaktadır. Boşluk olması durumunda titanyum yüzeyinde polarizasyonun yükselmesine bağlı olarak oksijen ve klor gazı açığa çıkar.

Bu problemleri engellemek için:

- Anot sepetleri her zaman nikelle dolu tutulmalı
- Nikelin bu sepetlere köprülenmeyi engelleyecek biçimde yerleştirilmesi
- Titanyum sepetler ve nikel anot parçaları arasındaki elektrik kontağı olabildiğince fazla olmalı. Bunu da 25 x 25 kare yada yuvarlak nikel anotlarla sağlamalı, daha büyük boyutlu parçalar ve çubuklar kesinlikle anot malzemesi olarak kullanılmamalıdır.
- Anot torbaları zamanında temizlenmelidir[1].

Titanyum sepetlerin kullanılmalarındaki en önemli neden ise sürekli geniş ve değişmeyen yüzey alanına sahip olmaları ve anot katot arası mesafenin aynı kalmasıdır. Bunun sonucunda:

- Katot yüzeyinde sürekli sabit akım dağılımı sağlanmış olur
- Optimum anot verimi sağlanır.

Titanyum sepetler sabit anot yüzeyini muhafaza için kullanılan etkili anot tipleridir. Diğer tip anotlarda değişen anot yüzey alanı sonucunda anot katot oranının değişmesi banyonun kontrolünü zorlaştırır[2,3].

Günümüzde nikel banyolarının çoğunda titanyum sepetler kullanılmaktadır. Titanyum sepetler Watts ve yüksek klorürlü banyolarda emniyetle kullanılabilirler.

Titanyum sepetler, içlerinde çözünen nikelin meydana getirdiği ince partiküllerin kaplama kalitesini bozmaması için torba içine konulur. Plastik olan torbaların delikleri diğer anotlara göre daha sık örgülü olmalıdır. Bazen iki torba üst üste kullanılır, bu durumda iç torba dış torbadan daha sıkı örgülüdür. Birçok halde iç torba pamuktan yapılır. Deliklerinin anot çamuruyla tıkanması demir hidroksit veya çözelti konsantrasyonunun artışı anot polarizasyonuna neden olduğu için torbalar sık sık muayene edilmelidir[2,3].

4.4 Anot Askıları

4.4.1 Kontaklar

Kontak; iki iletken parçanın birbiriyle temasını sağlayarak, akıma köprü görevini göstermek üzere kullanılır. Bunu yaparken de dirençlerden oluşacak ısı minimum olmalıdır. Yapılan bağlantının tek noktadan olması direnci arttıracığından kontak yapımında direnci en aza indirecek şekilde hareket edilmelidir[5].

4.4.2 Anot Kancaları

Anot ve anot çubuğu arasındaki elektriksel teması anot askıları sağlar. Anot şekline uygun olacak değişik şekillerde anot askıları bulunmaktadır. Çubuk anotlar

vidalanarak asılırken, levha anotlar S-kanca ile asılırlar. Bağlantı yerleri çözeltinin dışında ve anotun üstünden, kaplama sırasında kancanın anot korozyonu ile çıkmasını önlemek için yapılırlar[5].

4.5 Anot Torbaları

Her çözünen anot az ya da çok anot çamuru oluşumuna neden olur, bu nedenle her anodu çevreleyip üzerindeki kancaya bağlanan bir torba bulunur. Bu torbalar anodun 5 ila 10 cm altında olup, çözünme ile oluşan çamurun önerilen boşluk içinde kalması sağlanarak anodun çözünme verimine engel teşkil ettirmezler[5]. Polipropilen torba yapımında tercih edilen dayanıklı bir malzeme olsa da pamuk ve diğer sentetik kumaşlar da kullanılabilir. Torba yapılırken seçilen malzeme özenle dokunmalı boşlukları çamurunun çözeltiye geçmesi engellerken çözelti geçişine izin verilmelidir. Eğer çok sıkı olursa torba içindeki konsantrasyon artar ve anot polarizasyonuna neden olur.

Bar anot ve primer nikel kullanılırken çözünme sonucu oluşabilecek keskin köşelerin torbaları yırtması gibi problemleri engellemek için kullanımda titizlik şarttır. Anot torbalarının servis süreli kullanım koşulları ve çözeltilere göre değişse de genellikle anot ömrünün birkaç katı olarak bilinmektedir[1,5]. Tekrar kullanımdan önce torba çamurdan arındırılıp yıkanmalı ve içine bir boru ile yerleştirilmelidir. Torbalar çoğunlukla kaza halleri dışında alt taraftan zarar görürler çünkü anot çamurunun burlarda birikir ve asidik atağın en fazla olacağı yerlerdir ayrıca kurumuş tuzlar burlarda çatlamaya sebebiyet vererek torbanın yapılmış olduğu fiberlere zarar verirler[5]. Bazı tedarikçiler bu durumun önüne geçmek için torbaların alt kısımlarına reçinelemektedirler.

Çok hızlı karıştırma koşulları filtrelemenin de yeterli olması torbaların ömür artışında etkili olmaktadır.

4.6 Çözünmeyen Anotlar

İyi bir iletken olmaları ve banyoyla reaksiyon vermemeleri istenir. Kaplama banyolarında anot, elektrolitik parlatma da katot olarak kullanılırlar. Her türlü kullanımda gaz çıkışı gözlemlenir[1,2,3,5].

Bu anot tipleri nikel anotların kullanılmasının uygun olmadığı özel uygulamalarda tercih edilirler. Bu uygulamalar tüplerin iç yüzeylerinin kaplanması sırasında derin oyukların kaplanması sırasında yardımcı anotlar olarak kullanılırlar. Elektronik endüstrisinde kaplanacak malzemeler arasında çok limitli mesafeler olması durumunda da bu tip anotlar tercih edilirler[2,3].

Bu anotlar platinize edilmiş titanyum, kurşun ve karbondan yapılmıştır. Bazı hallerde pasifleşmiş saf nikel de kullanılır[1,2,3,5].

Klorürlü çözeltilerde uygun anot karbon ve platindir[2]. Çözünmeyen anot kullanımı sonunda çözeltideki nikel konsantrasyonu azaldığı için bunlar çözünen anotlarla birlikte bileşim ayarlamada da kullanılırlar. Tek başlarına kullanıldıklarında banyoya gereken nikel ayarlaması yapılmalıdır.

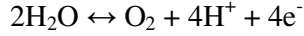
4.7 Metal Oksit Kaplanmış Titanyum Anotlar

Kaplamacılıkta kullanılan elektrotların kararlılıkları ve korozyon dirençleri temelde anodik yükleme altında suyun parçalanması ile yüzeyde öncelikle adsorbe olarak oluşan oksijen ile gerçekleşen reaksiyona bağlı olduğundan tüm elektrokataliz çalışmaları aşırı fazla voltajların sebep olduğu enerji kayıplarının azaltılmasına yönelik gerçekleştirilmektedir[6,7]. Endüstriyel uygulamalarda temel hedef, bir elektroliz sisteminde oluşan potansiyel farkını azaltmak, düşürmek ve minimumda tutmaktır. Potansiyel fark değerini doğrudan etkileyen faktörler anodik ve katodik fazla voltajların toplamıdır.

$$U_H = E_A + E_K + \eta_A + \eta_K + (I.R) + \Delta V_t \quad (4.1)$$

Fazla voltajın azaltılması verilen bir malzeme için elektrokatalitik aktivite anlamını taşır[6].

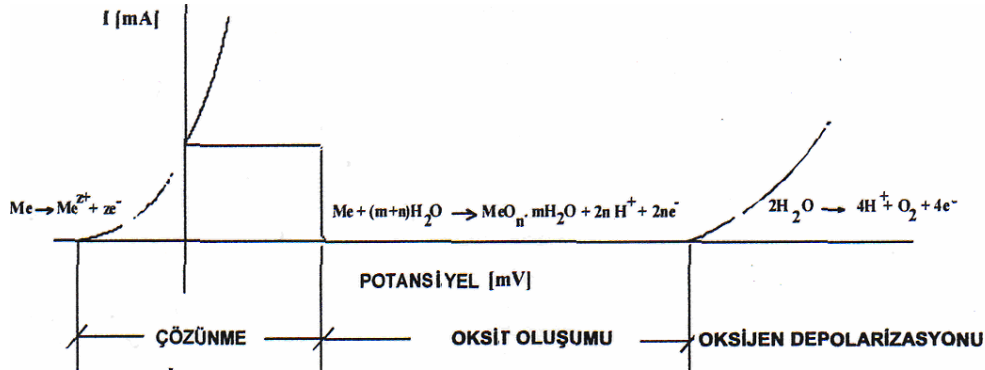
Günümüzde elektroliz sistemlerinde enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik yapılan çalışmalar, elektroaktif elektrotların üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmaların odak noktası iki veya daha fazla bileşenden oluşan karışık oksit sistemleri kullanılarak elektrot aktivitesini geliştirmek yani suyun anodik oksidasyon reaksiyonunun elektrot yüzeyinde gerçekleşmesini aktive etmek üzerinedir.



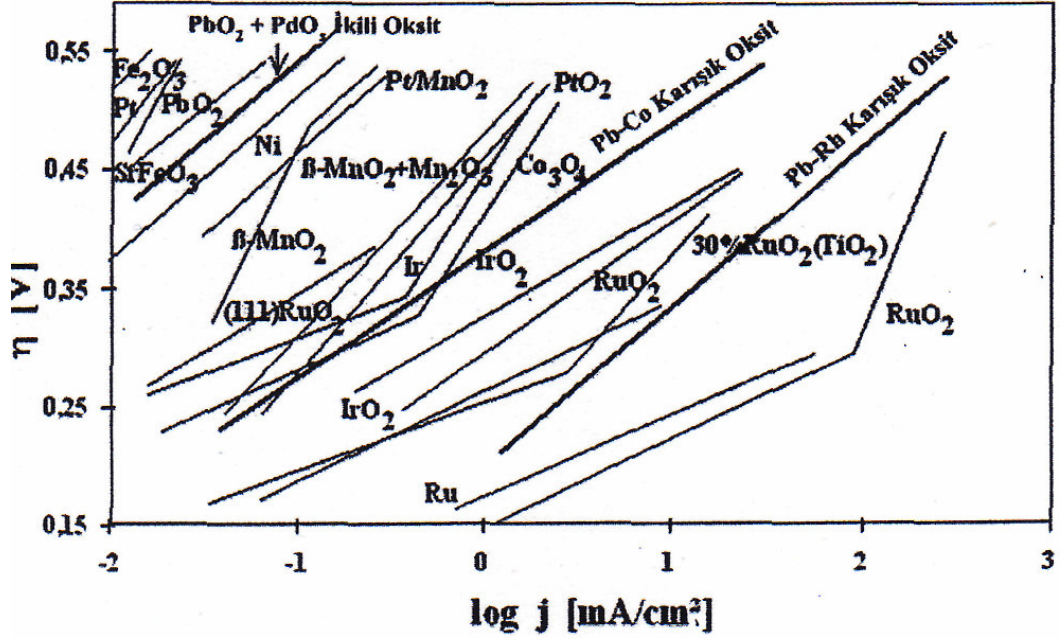
$$E^0 = 1.229 - 0,0591 \text{ pH} \quad (4.2)$$

Anot üzerinde termodinamik olarak 1,23 voltta gerçekleşen suyun oksidasyon reaksiyonu, pratikte birçok metal veya metaloksit üzerinde kinetiksel engelli olduğundan reaksiyonun gerçekleşmesi ancak elektropozitif polarizasyonlarda mümkün olabilmektedir[6,7].

Metal bir anot üzerinde anodik polarizasyon koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.1 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Çözünmeyen bir anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar[6]



Şekil 4.2 Endüstriyel olarak kullanılan elektrot türlerine ait potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri

Elektrolitik kaplama yapılırken, anot ve katot üzerinde oluşabilecek yan reaksiyonları minimuma indirmek verimli bir kaplama yapılması anlamına gelmektedir. Yan reaksiyonlara örnek, anotta oksijen gazı oluşurken klor gazının da oluşumu, ferrus iyonunun oksitlenmesi, kaplamada kullanılan organik katkıların anotta parçalanması vb. sayılabilir[8].

Tüm bunları engellemek için oksit kaplama yapılmış elektrotların kullanımı son yıllarda artmaya başlamıştır. Titanyum üzerine Ti/RuO₂- IrO₂ gibi oksit tabakasının kaplanarak elektroaktif bir anot oluşturulur[8,9]. Metal oksit anotların kullanımı ileride Pb alaşım ve Pt kaplanmış titanyum anotların yerine geçebilir.

Kıymetli metal ya da oksit kaplama yapılmış anotlar elektrokimya proseslerinde geniş bir kullanım alanı imkanı bulmuşlardır. Yapılan oksit kaplama çeşidi, kullanılacak ortamın özelliklerine göre değişmektedir. Genelde bu anotların düşük potansiyelde çalışırlar bu da enerji tüketimini azaltır[8,9].

Metal oksit anotlar yüksek katalitik aktiviteye sahiplerdir. Elektrokatalitik özellikleri geometrik ve elektronik özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Elektronik faktör, oksit tabakasının kimyasal kompozisyonuna ve içeriğindeki oksitlerin fiziksel ve

kimyasal özelliklerine bağlıdır. Geometrik faktör ise oksit filmin morfolojisiyle değişir[8].

Temel kullanımda üç tip oksit kaplama yapılan anot vardır. Bunlar uygulama alanına göre; Platinize edilmiş; düşük akım yoğunluklarında çalışılacaksa, *İridyum oksit*; yüksek akım yoğunlukları ile çalışılacaksa, *Rutenyum oksit*; klorlü ortamda çalışılacaksa şeklinde sıralanabilir[9].

5. KAPLAMA ENDÜSTRİSİ VE ÇEVRE

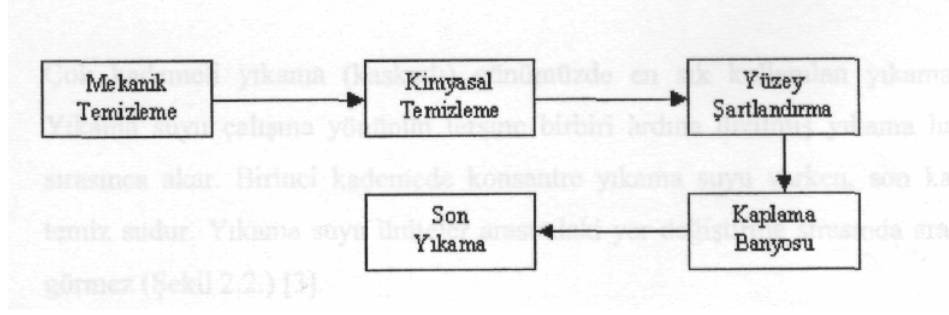
Dünya genelinde artagelen kirlenmenin ciddi boyutlarda olması endüstriyi zararlı ve toksik atıkların kontrolünün sağlanması sorumluluğuyla başbaşa bırakmaktadır. Bu insani sorumlulukların yanısıra artık politik olarak düzenleyici kanunlar da getirilerek endüstri atık değerlere bir sınırlama getirilmiştir.

Elektrolitik kaplama endüstrisinde de bir çok kimyasal kullanıldığından, atık yönetimi ve kirlenmenin önlenmesi konusunda duyarlıdan daha öte biçimde şiddetlice çevrenin kirlenmemesi için üstlerine düşen sorumluluğu almalıdırlar.

Atık yönetimi, minimal boyuta indirgeme ve geri kazanım teknikleri, ıslah etme yöntemleri bugün üzerinde daha fazla durulan ve önem verilen konular olmuşlardır.

Atık suyu kontrol altına almak için hazırlanan programlar başta kaplama atölyesine gelen suyun seçimi ile başlamalıdır. Musluk suyu, genellikle kaplama banyoları kullanımına uygun değildir. Kimyasal analiz yapılarak kaplamada kullanılacak suyun demir, kalsiyum, magnezyum, manganez ve klor gibi kaplama esnasında sorunlara yol açabilecek empüritelere arındırılmış olması gerekmektedir[5]. Önlem alınmayarak kullanılan su sonucu banyo ömründe azalma, verimin düşmesi gibi sonuçlarla karşılaşılır.

Metal kaplama yapan tesise ait genel akım şeması Şekil 5.1 de verilmektedir. Toplam beş temel kademede gerçekleştirilen işlemler kaplamanın cinsine bağlı olmaksızın uygulanır. Prosesin çeşitli adımlarında atıksu üretilmesine rağmen, ağır metal iyonları içeren ve hacimce diğer proses adımlarındaki sulardan fazla olan proses suyu son yıkamada ortaya çıkar[9].



Şekil 5.1 Bir metal kaplama tesisine ait temel proses akım şeması [9]

5.1 Yıkama İşlemi

Kaplama banyolarından gelen atık suların neredeyse tamamı, kaplanmış malzemenin banyodan alındıktan sonra üzerindeki kimyasalların uzaklaştırılması için yapılan yıkama adımıyla ortaya çıkar. Banyolarda kullanılan kimyasalların hepsi ya zehirli ya da zararlı olduğundan bu işlemin hem insan sağlığı hem de banyo işletmeciliği açısından titizlikle yapılması gerekmektedir. Yıkamanın yeterli yapılamaması durumunda parça üzerinde görünümünü bozacak lekeler olacaktır. Ayrıca parça üzerinde kalan banyo kalıntıları malzemenin kullanım süresince bu bölgelerden tercihli olarak korozyona uğramasına neden olur. Bu olumsuz etkilerin giderilmesi için parça üzerindeki banyo çözeltisi, kaskatlı yıkama tekniği uygulanarak 1000 -10.000 kez seyreltilecek şekilde yıkanır[10,11].

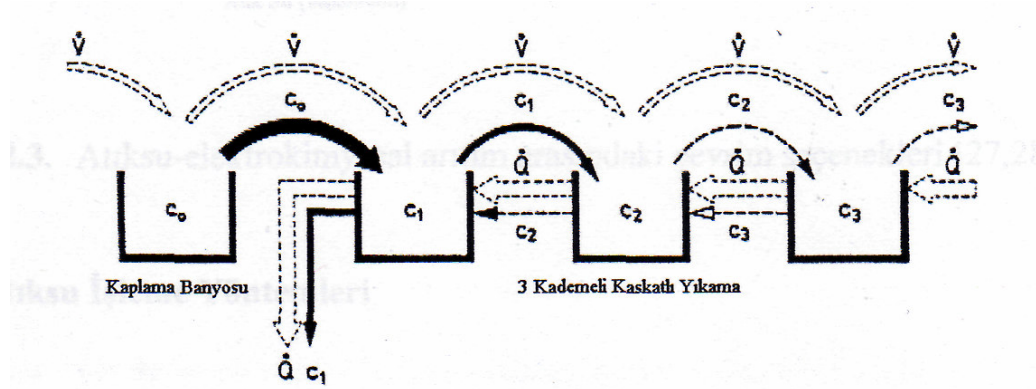
Yıkama tiplerini; yerinde yıkama, akan suda yıkama ve kaskatlı yıkama olarak üçe ayırmak mümkündür.

Klasik yıkamada parça, su ile dolu bir kap içerisinde durulanır. Zaman içerisinde metal iyonu konsantrasyonu artan yıkama suyu bir iyon değiştiriciden geçirilerek tekrar yıkama teknesine verilir. Böylece yıkama suyunun çevrimi iyon değiştirici sayesinde sağlanmış olur[9]. Ancak Özellikle Avrupa ülkelerindeki standartlara göre kaplama parçasının en az üç kere yıkanma zorunluluğu bu yıkama prosesinin kullanımını sınırlandırmıştır.

Tek akımlı yıkamada günümüzde kullanılan zehirli kimyasalların yıkama kriterlerine göre yıkanması için çok su harcanması gerektiğinden, bu tür yıkama neredeyse tamamen

uygulamadan kalkmıştır[10,11]. Sadece ön yıkama gerektiren yerlerde sınırlı oranda kullanılmaktadır.

Çok kademeli yıkama (kaskatlı), etkili biçimde su kullanıma imkan verdiği için günümüzde en sık kullanılan yıkama şeklidir. Tek bir temiz su girişi, çalışma yönünün tersine birbiri ardına dizilmiş yıkama havuzlarına sırasınca aktığından ter akış prensibine göre yıkama adı verilir. Birinci kademede konsantre yıkama suyu varken, son kademedeki temiz sudur[9].



Şekil 5.2 Çok kademeli yıkamanın şematik gösterimi

Yine de ters akış prensibine göre yıkamanın dezavantajları bulunur. Tank sayısı arttıkça artan maliyet. Tank sayısına göre üretim alanında kısıtlanma. Üretim zamanının artması.

Kaplama banyosunda kullanılan çözeltideki metal iyon konsantrasyonu ve kimyasallara bağlı olarak optimum yıkama sistemi oluşturularak son durulama tankındaki toksik atıkların tolere edilebilecek değerlere indirgenmesi sağlanmalıdır.

Günümüzde en yaygın kullanılan ters akış prensibi modeli

$$R_c = (C_t/C_r)^{1/n} \quad (5.1)$$

şeklindedir[12].

Burada R_c , seyreltme oranı; C_t , ilk tanktaki konsantrasyon; C_r , son tankta olması istenilen konsantrasyon ve n , tank sayısıdır.

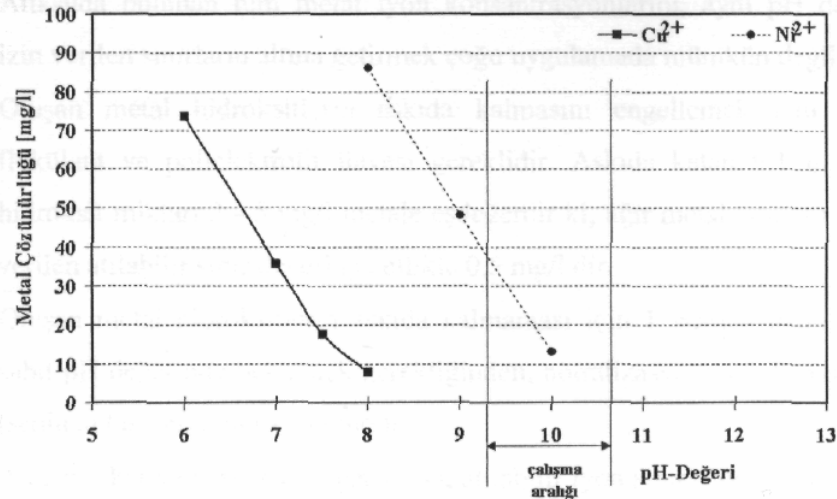
Bu modellemenin doğru sonuç vermesi için Rc değerinin 10 un altında olmaması gerekmektedir. Ayrıca bulunan sonuca en yakın değere ulaşmak için yeterli karıştırma sağlanmalıdır[12]. Son tankta bulunan metal iyonları iyon değiştirme işlemine tabi tutulduktan sonra atık sınırları içinde deşarj edilebilir.

5.2 Atıksu İşleme Yöntemleri

Yıkama sularının işlenmesinde farklı yöntemler tek başlarına veya birbirleriyle kombine edilerek kullanılırlar. Bu yöntemler dayandıkları prensibe bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal olarak temelde üç gruba ayrılrsa da bu üç yöntemin prensiplerini de içeren veya tamamen farklı prensiplere dayanan yöntemler mevcuttur[9].

5.2.1 Nötralizasyon

Tuzlar, asitler ve bazlar suda dissosiyeye olmuş halde yani iyonlar halinde bulunurlar. Diğer taraftan metal iyonlarının suda çözünürlüğü çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişir. Kaplamacılıkta en çok kullanılan metallerin, çözelti pH değerine bağlı çözünürlük değişimleri Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3 pH değerine bağlı olarak metallerin çözünürlük değişimi [9]

Atık çözeltilerde metal iyonu konsantrasyonunu düşürmek için Şekil 5.3 de verilen diyagramdan veya metal hidroksitin çözünürlük çarpanından hareketle, çözelti pH değeri NaOH veya Ca(OH)₂ kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılmak istenen metal iyonunun minimum çözünürlük değerine sahip olduğu pH-değerine ayarlanır ve böylece metal iyonları suda çözünmeyen katı veya jelimsi metal hidroksitlere dönüştürülür[9].

5.2.2 Kimyasal Çöktürme

Çöktürme, bir çözeltide bulunan metal iyonlarının çeşitli ilavelerle veya fiziksel şartların zorlamasıyla katı madde oluşturması ve bu katının çözeltiden ayrılması esasına dayanır. Bir elementin herhangi bir çözücü ortam içinde iyon halinde bulunması belirli koşulların sağlanmasına bağlıdır. Bunlar arasında; pH değeri, sıcaklık, sistem üzerindeki basınç, çözeltide bulunan diğer bileşenlerin cinsi ve fiziksel hali, söz konusu iyonun değerliği vb. faktörler sayılabilir. Çözeltiye gaz, sıvı yada katı fazda yabancı bir bileşenin ilavesi ile çözünürlüğünün azaltılmasına veya ortadan kaldırılmasına kimyasal çöktürme denir[9].

5.2.3 Kristalizasyon

Kristalizasyon, metal veya metal tuzlarının kristal oluşumu sayesinde sulu fazdan çökmesiyle gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Kristal oluşabilmesi için çözülmüş maddenin aşın doymuşluk sınırına ulaşması gerekmektedir. Kristaller halinde çökmesi istenen iyonun, doymuşluk sınırına ulaşabilmesi için de iyon çözünürlüğünün çözünürlük sınırının altına düşmesi gerekmektedir. Bu sınıra ancak fiziksel yolla ulaşılabilirdiğinden, kristalizasyon düşük konsantrasyonlu çözeltiler için enerji yoğun, dolayısı ile pahalı bir yöntemdir. Kristalizasyon ; soğutma, ısıtma, eşlenik iyon ilavesi veya buharlaştırma yoluyla gerçekleştirilir[9].

5.2.4 Buharlaştırma

Buharlaştırma konsantrasyon haline getirmenin en eski yöntemi olup halen kullanılmaktadır. Metal tuzları suyun buharlaştırılması sonucu durulama suyundan konsantrasyon çözelti veya tuz kristalleri olarak geri kazanılır. Buharlaştırma ve susuzlaştırma işlemleri temelde aynı fiziksel esaslara dayanır. Ancak buharlaştırmada

konsantrasyon artışı suyun kaynama noktasında sistemden uzaklaştırılmasına dayanırken, susuzlaştırma işleminde proses kaynama noktasının altında yürütülür.

Yöntemin dezavantajları, çok yüksek enerji gereksinimi (1 litre suyun buharlaşması için 0.8 kWh enerjiye ihtiyaç vardır) ve eğer konsantre çözelti prosese geri döndürülüyorsa, proseste her çevrimde gittikçe artan kirletici iyon ve organik faz konsantrasyonudur. Özellikle siyanürlü kaplama işleminde oluşan yıkama sularının geri çevriminde kaplama banyosunda karbonat artışı büyük problemlere yol açmaktadır. Buharlaştırma yolu ile atık azaltma veya konsantre çözelti elde etmede karşılaşılan önemli diğer bir problem de buharlaştırıcılarda, korozyona dayanıklı malzeme seçimidir[9].

5.2.5 İyon Değiştirici Membran Yöntemleri

Bazı tip organik kompleks maddeler sulu bir çözeltide suda bulunan iyonlara karşı karakteristik bağlama özelliği gösterirler. Bunlardan bir kısmı Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} gibi ağır metal katyonlarını bünyesine alarak yerine H^+ iyonu veya Na^+ , K^+ gibi iyonları çözeltilere verirler[12]. Sonuç olarak çözeltideki ağır metaller, reçinelerce tutularak çözelti arındırılır. Buna iyon değişimi denir.

Teknikde membran yöntemleri, iyon değiştirici membranların kullanıldığı elektrodializ, diyaliz (asit diyalizi) ve sınırlı bir çerçevede membranlı elektrolizi kapsar.

Membran tekniklerinde prensip, sulu çözeltilerde çözünmüş küçük moleküller ve metal iyonlarının, iyon değiştirici membran sayesinde oluşturulmuş konsantrasyon gradyanının etkisiyle ve herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim olmaksızın iyonların bir çözeltiden diğerine amaca uygun olarak taşınmasıdır. Elektrodializde iyon taşımınının teşvik eden kuvvet elektriksel potansiyel farkı iken, difüzyon diyalizinde konsantrasyon farklılığıdır. Ayırma etkisi her iki proseste de kullanılan membranların özelliğine dayalıdır[4,10].

Günümüzde kullanılan membranlarda porozite söz konusu değildir. Bu membranlar suda dissosiyeye olabilen fonksiyonel grupları içeren polimerdir. Bu nedenle bunlar

üzerinde iyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi bağlanma yani herhangi bir kimyasal reaksiyon söz konusu değildir.

5.2.6 İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştiricilerin en eski ve en yaygın uygulaması saf suyun üretimidir. İyon değiştiricilerin atıksu teknolojisinde kullanılma alan ise çok düşük konsantrasyonlarda metal iyonu içeren çözeltilerden metalik değerin kazanılmasıdır. Bu çalışmada ele alınan temel atık çözelti değerlendirme yöntemlerinden sadece iyon değişimi yönteminde, başka bir işleme gerek kalmadan durulama sularının değerlendirilmesi mümkündür. Son yıllarda iyon değiştirici reçinelerin yüzey işlemleri teknolojisinde kullanılmasına, asitli proses çözeltilerinden (örneğin krom elektrolitleri, kromat banyoları, fosforik asitli dağlama çözeltileri) proseste çözünen metal katyonlarını uzaklaştırmada, soy metal kaplama durulama sularından kıymetli metallerin kazanılmasında ve durulama sularından özellikle nikel ve bakırın kazanılmasında rastlanmaktadır[9].

5.2.7 Ters Osmoz

Seyreltik bir çözeltinin yan geçirgen bir zar dan daha derişik bir çözeltiye doğru difüzyon yapması olayına osmoz denir. Açık bir sistemde bir kap içerisinde su ve tuz çözeltisi yan geçirgen bir zarla birbirlerinden ayrıldıklarında; odacıklar arasında ortaya çıkan konsantrasyon farkı suyun tuz çözeltisine doğru hareket etmesiyle dengelenmeye çalışılacaktır. Böylece zayıf çözelti daha da seyrecektir. Su sütünü tuz çözeltisinin osmotik basıncından ortaya çıkan hidrostatik basınca bağlı olarak yükselir. Su sütununun yükselmesini engelleyecek şekilde tuz çözeltisi dış atmosfere kapatıldığında hacmin değişmediği durumda kaptaki i basınç osmotik basınçtır. şayet dış atmosfere kapalı tuz çözeltisinin bulunduğu kaba kaptaki osmotik basınçtan daha büyük bir dış basınç uygulanırsa tuz çözeltisindeki çözücü su molekülleri doğal akış yönlerinin tersine hareket ederek tuz çözeltisinin konsantre olmasına neden olurlar[5,10].

5.2.8 Elektroliz

Çözeltiden elektroliz yoluyla metal kazanımı elektrolitik kaplama yönteminin prensiplerine dayalı bir işlemdir. Katot olarak genelde kaplanacak metal kullanılır, anotlar ise çözünmeyen karbon, paslanmaz çelik veya platin kaplanmış titanyum olabilir. Demetalizasyon işlemi uygulanacak çözeltideki metal konsantrasyonu, verimli bir geri kazanım yapabilmek için 10 g/l nin altına düşmemelidir[12].

Özellikle sürekli atıksu üreten sistemlerde arıtım hızı yüksek olmalıdır. Günümüzde kaplamanın üretim hızına paralel olarak artan atıksuyu yeterli hızda işleyebilmek için elektroliz yöntemi ya tek başına ya da diğer yöntemlerle kombine edilerek kullanılmaktadır. Bir elektroliz sisteminde yüksek hızda metal toplanması, ancak elektrolitin ve elektroliz hücresininin bu amaca uygun modifiye edilmesiyle mümkündür[9].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda Watt Banyosu' nda nikel, titanyum, karışık oksit kaplı titanyum ve camısı grafit elektrotların yüzeylerindeki anot reaksiyonları incelenmiştir. Bunun amacı titanyum sepetlerdeki nikelin çözünmesi sırasında anot (Ti ve Ni) yüzeyindeki reaksiyonların anlaşılması ve titanyum sepetteki nikel anodun çözünmesi ile birlikte başka bir çözünmeyen anot üzerinden oksijen çıkışının hangi koşullarda gerçekleştirilebileceği ve buna etki eden koşulların saptanmasıdır.

6.1 Numune Hazırlama

Numune olarak titanyum şeritlerden kesilen $13 \times 15 \text{ mm}^2$, saf nikel anottan (INCO) kesilen $7 \times 6 \text{ mm}^2$ ve meş karışık oksit kaplı titanyumdan kesilen $10 \times 20 \text{ mm}^2$ boyutlarında parçalar ve camısı grafit çubuk kullanılmıştır. Anot olarak kullanılacak numuneler reçineye alınarak geometrik yüzey alanları sırasıyla 1,7 ; 0,3 ; 2 ve 2 cm^2 olacak şekilde ayarlanmışlardır. Titanyum ve nikel anot numuneleri reçine ile kalıba alındıktan sonra sırasıyla 250, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC esaslı zımpara ile zımparalanmıştır. Numune yüzeyleri zımparalama işleminden sonra İNTERSONİK marka ultrasonik banyoda oda sıcaklığında, metanol içerisinde 15 dakika boyunca temizlenmiş ve daha sonra kurutulup deneye hazır hale getirilmişlerdir. Karışık metal oksit kaplı titanyum ve camısı grafit çubuk, zımpara işlemine tabi tutulmadan direk ultrasonik olarak aynı koşullarda temizlenmiştir. Yalnız camısı grafit elektrot metanole konmadan önce nitrik aside daldırılıp yıkanmıştır.

6.2 Başlangıç Malzemeleri

Hazırlanacak Watts Banyosu için yüksek safiyette kimyasal malzemeler kullanılmış olup söz konusu banyonun kimyasal bileşimi aşağıdaki şekildedir;

- 250 gr NiSO₄.6H₂O (Ferak),
- 45 gr NiCl₂.6H₂O (Rafineks),
- 40 gr H₃BO₃ (Merck)

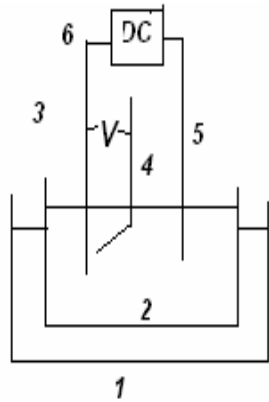
Hazırlanacak olan kimyasal maddelerin tartım işlemleri Mettler PN1210 hassas terazide yapılmıştır. Çözücü olarak ters ozmoz yöntemiyle üretilmiş deiyonize su kullanılmıştır. Çözelti, IKATRON manyetik karıştırıcı ile cam beher ve teflon kaplı manyetik balık kullanılarak hazırlanmıştır.

6.3 Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltinin hazırlanmasında ilk olarak nikel sülfat ve nikel klorür, deiyonize suyla çözümlenip daha sonra borik asit çözeltiye ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti pH 1, 1M lık NaOH' (Riedel de Haen) in yavaş yavaş ilavesi ile pH 330i/SET dijital pHmetre yardımıyla 5 e ayarlanmıştır.

6.4 Polarizasyon

Polarizasyon eğrileri için EG&G Princeton Applied Research Potentiostat /Galvanostat Model 273 cihazı kullanılmıştır.

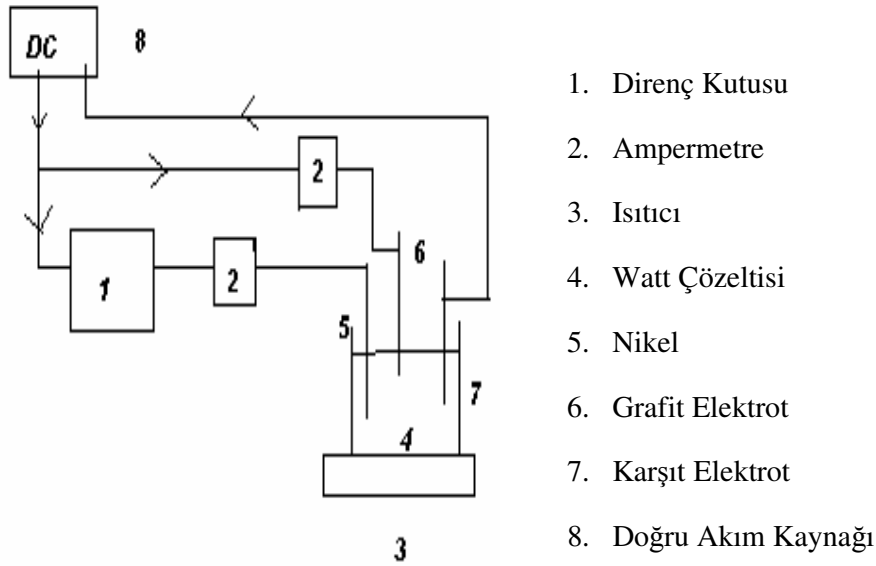


1. Su Banyosu
2. Watt Çözeltisi Bulunan Elektrolit Hücresi
3. Çalışan Elektrot
4. Doymuş Kalomel Elektrot
5. Karşıt Elektrot
6. Doğru Akım Kaynağı (Potensiyostat)

Şekil 6.1 Polarizasyon Düzeninin Şematik Gösterimi

Şekil 6.1 de polarizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Elektrolit hücresi olarak 5 boyunlu cam hücre kullanılmış ve deney süresince sıcaklığın 65 C^0 de sabit tutulması için su banyosundan (HAAKE P5) yararlanılmıştır. Karşıt elektrot olarak camsı grafit, çalışan elektrot olarak önceden hazırlanmış olan nikel, titanyum, karışık oksit kaplı titanyum ve camsı grafit kullanılmış, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Doymuş kalomel elektrot lugin kapiler yardımı ile, ohmik kayıpları minimuma indirmek için anota yakın konumlandırılarak kullanılmıştır. Hazırlanan deney düzeneğine yerleştirilen anotlar, akım verilmeden 10 dakika çözelti içerisinde bekletilmiş açık hücre potansiyelleri okunmuş ve denge potansiyeline ulaşıldığında kapalı devreye geçiş yapıp akım verilmiştir. Tarama hızı $0,4\text{ mV/s}$ ve $1,5\text{ mV/s}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Her deney için yeniden aynı metotlardan geçirilerek hazırlanmış anotlar kullanılmıştır.

6.5 Akımın Dağıtılması



Şekil 6.2 Akımın dağıtıldığı deney düzeneğinin şematik görünümü

Çalışmanın ikinci aşamasında, akımın anot malzemesi olarak nikel ve boyutsal kararlı camsı grafit çubuk beraber kullanılmışlardır. Şekil 6.2 de ki gibi LT Lutron RBOX-408 direnç kutusu yardımıyla akımı, nikel ve grafit üzerinden dağıtmıştır. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan Watt Banyoları'nda uygulanan akım yoğunluğu

5,5-10 A/dm²'dir. Devreye bağlanan direnç kutusu yardımıyla, nikelin aktif çözünme potansiyel aralığında kalması ve grafit çubuğun, oksijen çıkış potansiyelinde çalışması sağlanmağa çalışılmıştır. Devreye iki ayrı ampermetre bağlanarak nikel ve grafit üzerinden geçen akım tespit edilmiştir.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

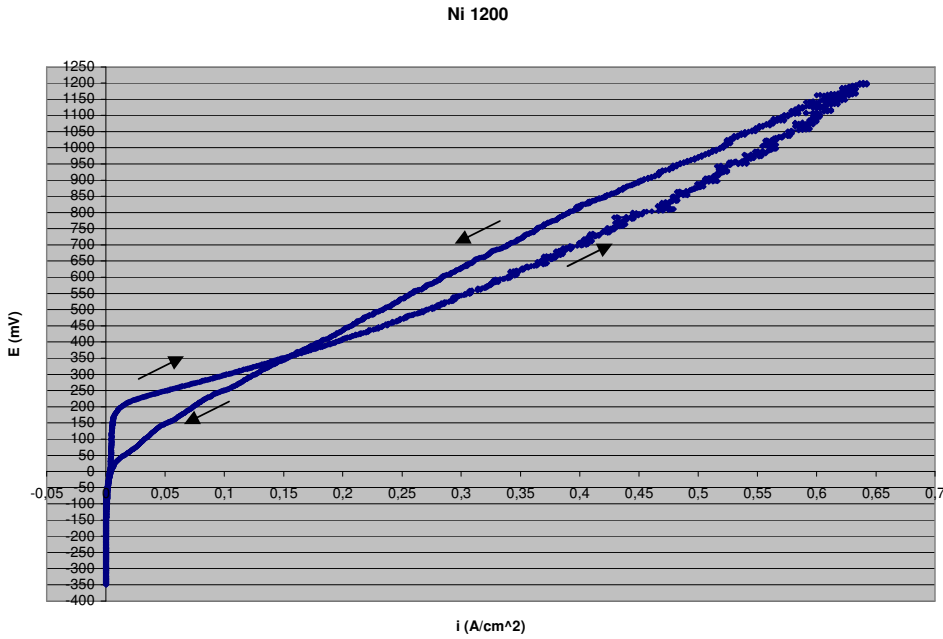
7.1 Akım Potansiyel Eğrileri

7.1.1 Nikelin Polarizasyonu

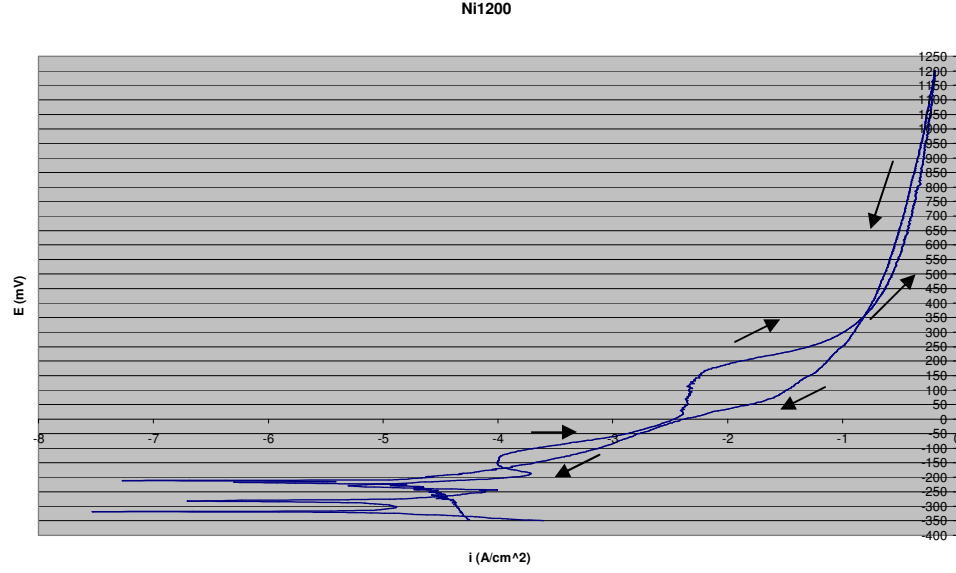
Nikele ait polarizasyon eğrileri çıkarılırken, grafikler dönüş potansiyellerine göre isimlendirilmiştir.

7.1.1.1 Nikel 1200

Hazırlanan nikel anotlar, nikelin aktif çözünme potansiyel aralığını belirlemek için, yukarıda bahsi geçen Watts Banyo'unda polarizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır. 65 C⁰ de pH 5 te yapılan deney sonuçları Şekil 7.1 (a) 'da lineer skalalı ve Şekil 7.1 (b)' de logartmik skalalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.1 (a) Nikelin lineer polarizasyonu. pH: 5, FP: 1200 mV, T: 65 C⁰, Tarama Hızı: 0,4 mV/s



Şekil 7.1(b) Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi, pH: 5, FP: 1200 mV, T: 65 C⁰, Tarama Hızı: 0,4 mV/s

Nikelin standart koşullarda denge potansiyeli,



Hidrojen elektrota göre -0,257 V'tur. Bu potansiyel doymuş kalomel elektroda göre -0,498 V'a karşılık gelmektedir.

Şekil 7.1 (a) da nikelin lineer polarizasyon eğrisi gözükmemektedir. Devreden akım geçmemesi halinde, Doymuş Kalomel Elektroda göre -350 mV potansiyel değerinde olan nikel, polarize edildikten sonra + 200 mV a kadar pasif davranış sergilemekte ve bu potansiyelden sonra aktif olarak korozyona uğramaktadır. +400 mV tan itibaren akımda titreşim gözlenmiş ve +650 mV tan sonra osilasyon artmıştır.

Şekil 7.1 (b) de logaritmik skalada nikelin davranışı daha hassas olarak görülmektedir.

Katodik bölgeden başlayan polarizasyonu esnasında çözelti içerisindeki nikel iyonu, anot nikel metali üzerine -350 mV ile -250 mV aralığında toplanmıştır. Ekor değeri -225 mV olarak gözlenmektedir. Bu değerden -200 mV ta kadar nikel anodik olarak çözünmektedir. -200 mV ile -110 mV arasında pasif davranış gözlenmektedir.

Nikelin bu davranışının NiOH kompleksi oluşumuna denk geldiği ve bu kompleksin konsantrasyonunun artmasıyla elektrot yüzeyinde poröz NiO oluşumunun gerçekleştiği iddia edilmektedir[14].

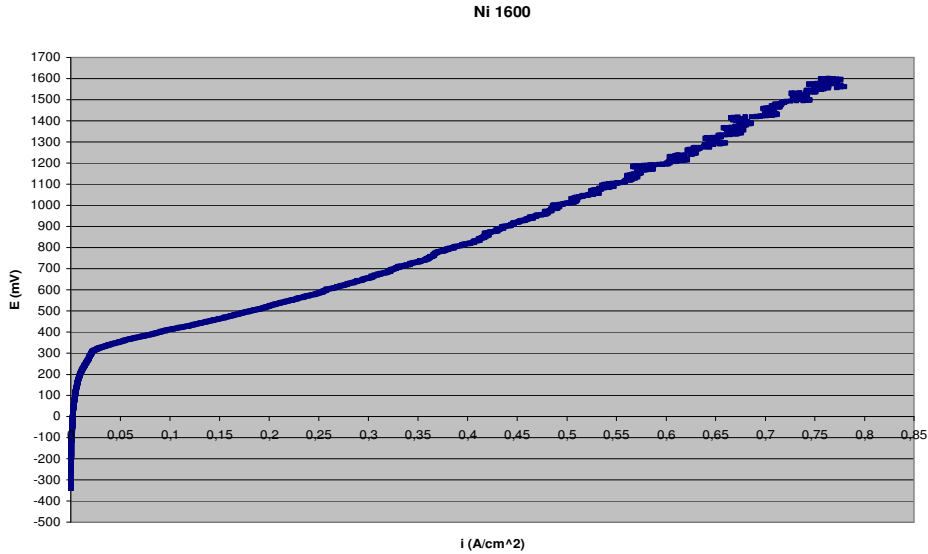
Borat içeren çözeltilerde nikelin yüzeyinde öncelikle Ni(OH)₂ filmi oluşumunun gerçekleştiği, artan potansiyelle NiO oluşumu gözlemlendiği ileri sürülmektedir[15,16].

Pasif tabaka -110 mV tan daha pozitif potansiyellere gidildikçe kararlılığını kaybetmektedir. 0 ile +150 mV arasında nikel elektrot yeniden pasif davranış sergilemektedir. Literatürde edinilen bilgilere göre bunun Ni(OH)₂ üzerinden meydana gelen NiO tabakası olduğu tahmin edilmektedir.

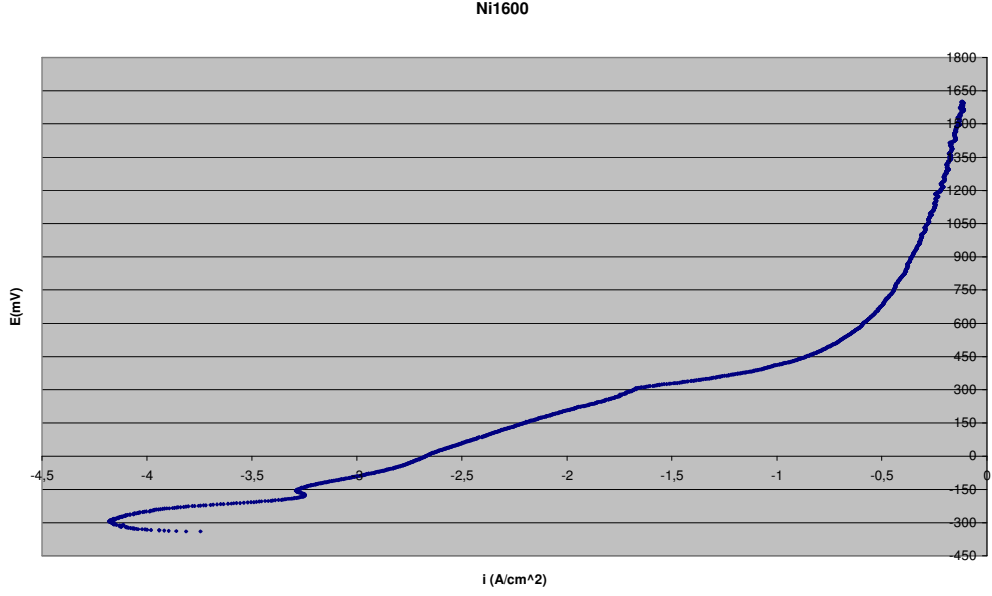
+ 170 mV tan sonra kararlı yapı bozularak transpasif davranış gözlenmektedir. Polarizasyon akımı 0,35 A/cm²'den sonra titreşmeye başlamış özellikle 0,6-0,65 A/cm²'de titreşim artmıştır.

7.1.1.2 Nikel 1600

Deneyler değişik dönüş potansiyelleri seçilerek, koşullar aynı tutulup tekrarlanılmışlardır. Şekil 7.2 (a) ve Şekil 7.2.(b) de sırasıyla lineer ve logaritmik olarak +1600 mV a kadar polarize edilen nikelin davranışı gözlenmektedir.



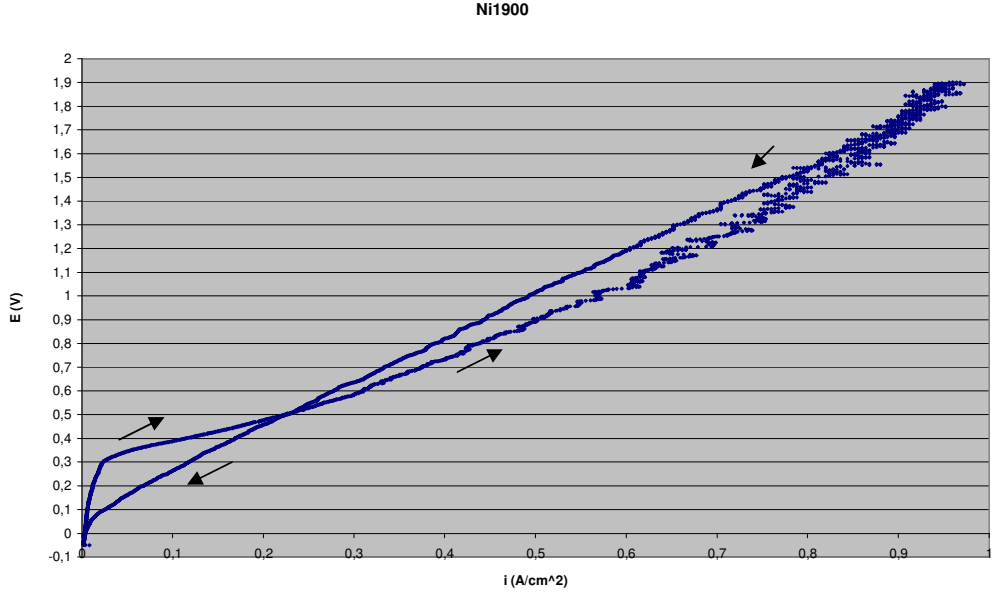
Şekil 7.2 (a) Nikelin lineer polarizasyonu, pH:5, T:65 C⁰, FP: 1600 mV, Tarama Hızı, 1,5mV/s



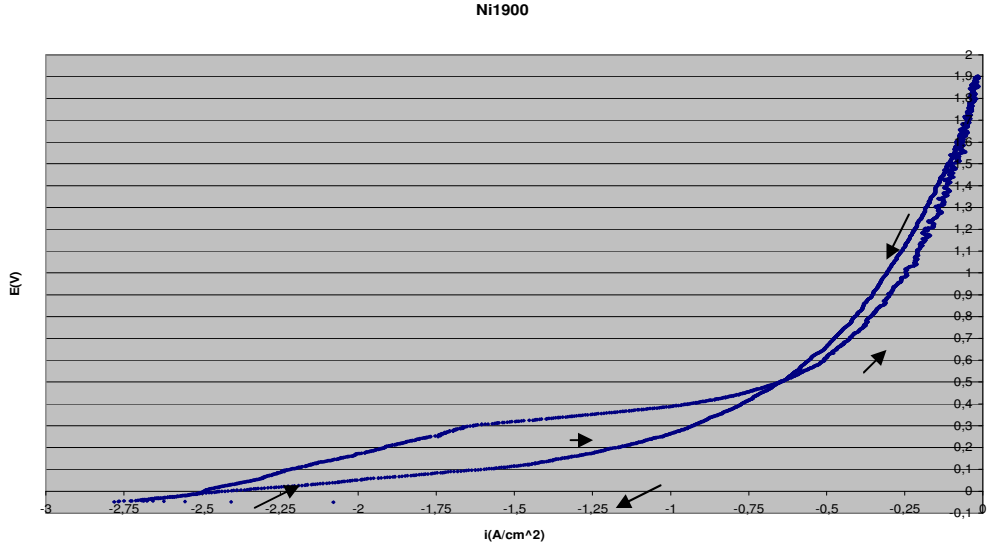
Şekil 7.2 (b) Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi, pH:5, T:65 C⁰, FP: 1600 mV

Doymuş kalomel elektroda göre - 350 mV tan direk anodik olarak başlatılan deneylerde nikelin -300 mVden itibaren aktif çözünmesi gözlenmekte , -150 mV ta yine birincil pasivasyon ve +350 mV ta ikincil pasivasyon gözlenmektedir. Burada da 0,35 A/cm² den sonra akım titreşimi başlamıştır ve 0,65 A/cm² den sonra titreşim oranı artmıştır. Titreşim bölgesinde yoğun oyuklanma gözlemlenmiştir.

7.1.1.3 Nikel 1900



Şekil 7.3 (a) Nikelin lineer polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰,FP:1900mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s



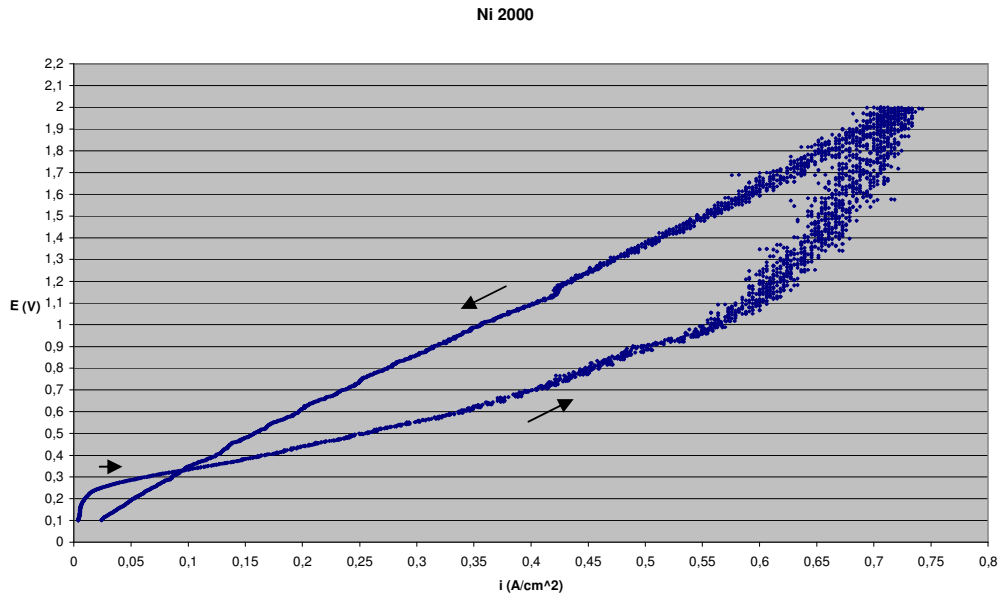
Şekil 7.3 (b) Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰,FP:1900mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s

Şekil 7.3 (a) 'da nikelin +300 mV a kadar pasif davranış sergilediği ve bu potansiyelden itibaren korozyona uğradığı gözlenmektedir. -150 mV taki pasifleşme

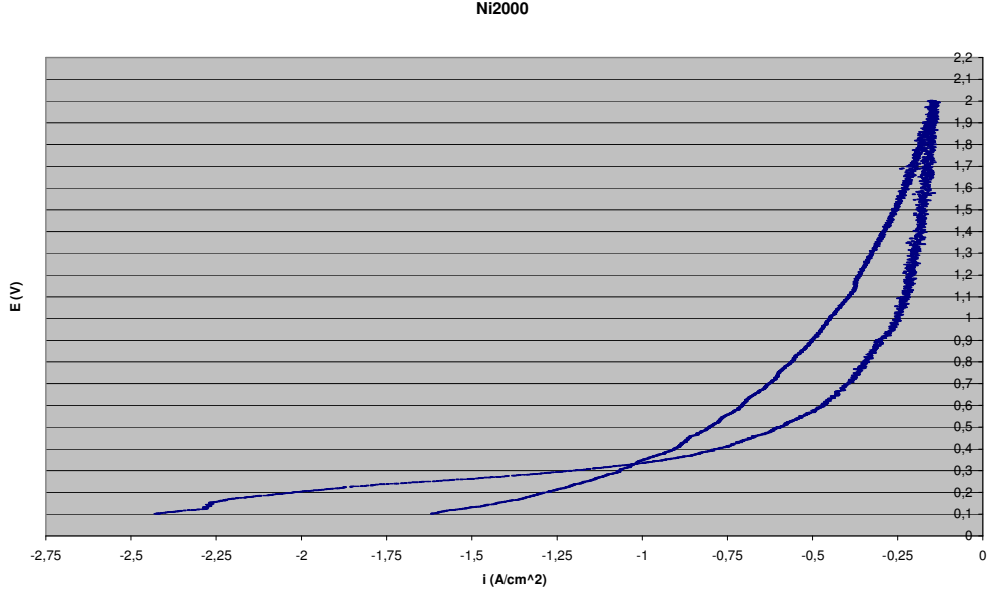
değeri değişmiştir fakat +300 mV ta akım-potansiyel eğrisindeki kırılma ikincil pasivasyona işaret etmektedir.

Şekil 7.3 b' de -100 mV tan anodik olarak çözüneye başlayan nikel, +300 mV' ta pik yapmış ve bu potansiyelden itibaren artan akımla potansiyelde doğrusala yakın değişmiştir. + 500 mV tan sonra 0,25 A/cm' de itibaren akım titreşimi de çok artmıştır. Numune üzerinde oyuklanma oksijen çıkışıyla birlikte bu değerden itibaren artarak devam etmektedir.

7.1.1.4 Nikel 2000



Şekil 7.4 (a) Nikelin lineer polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰,FP:2000mV, Tarama Hızı: 1,5 mV/s



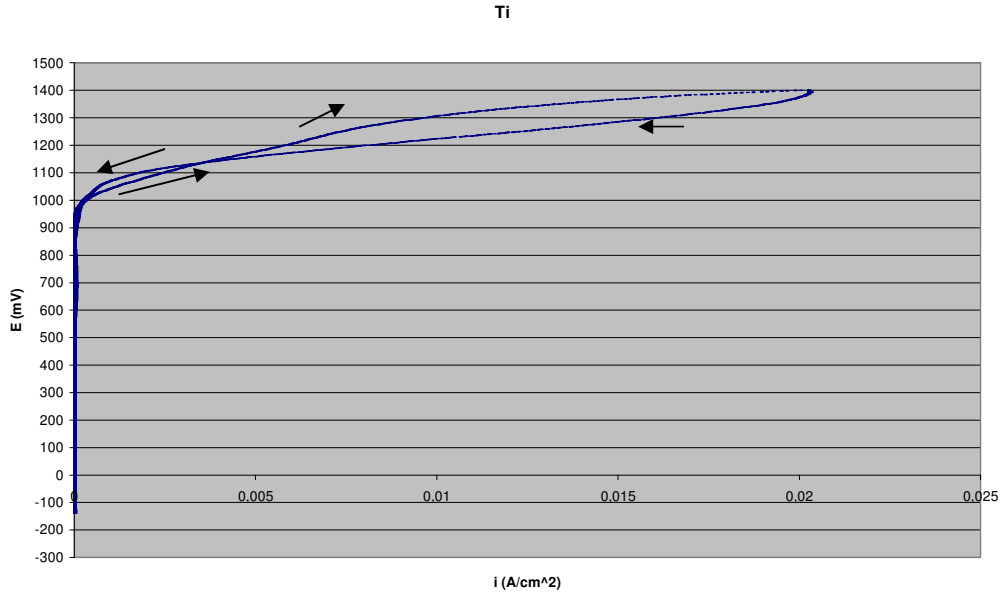
Şekil 7.4 (b) Nikelin logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰,FP:2000mV, Tarama Hızı: 1,5mV/s

Nikel üzerinden oksijen çıkışını gözlemek için potansiyel +2000 mV değerine çıkarıldığında, parametrelerin çok fazla olması dolayısı ile başlangıç potansiyeli +100 mV olarak seçilmiştir.

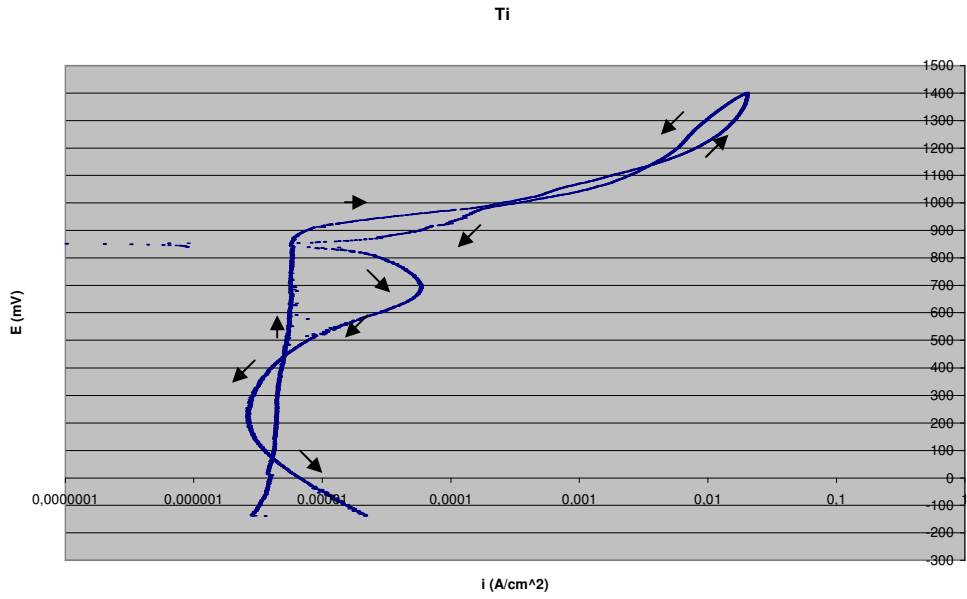
Nikelin +2000 mV'ta kadar yapılan polarizasyonunda Şekil 7.4 a'da nikelin +250 mV a kadar pasif davranış sergilediği, bu potansiyelden sonra korozyona uğradığı gözlenmektedir. 0,35 A/cm² den daha yüksek akım yoğunluklarında akımda titreşim başlamış ve 0,55 A/cm² den sonra titreşim artarak devam etmiştir.

Şekil 7.4 b'de +150 ile + 175 mV arasında pasif davranış sergilediği gözlenmektedir. + 250 mV'tan daha yüksek potansiyellere gidildiğinde +1000 mV a kadar lineer artmış, sonra artış yavaşlamıştır. Akım titreşimi özellikle bu voltajdan sonra çok artmıştır.

7.1.2 Titanyumun Polarizasyonu



Şekil 7.5 (a) Titanyumun lineer polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰, FP: 1400 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s



Şekil 7.5 (b) Titanyumun logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰, FP: 1400 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s

Yapılan deney koşullarında teorik olarak titanyumun üzerinden oksijen çıkışının

Şekil 7.5 (a)' da titanyumun +900 mV a kadar pasif davranış sergilediği ve bu potansiyelden sonra yüzeyinde suyun oksitlenerek oksijen gazının açığa çıktığı gözlenmektedir.

25 C⁰ de standart hidrojen elektrotu göre suyun parçalanma potansiyeli 1,229 V tur[13].

Bu değer doymuş kalomel elektrot kullanıldığında

$$E = E_0 - 0,059[\text{pH}] \quad (7.1)$$

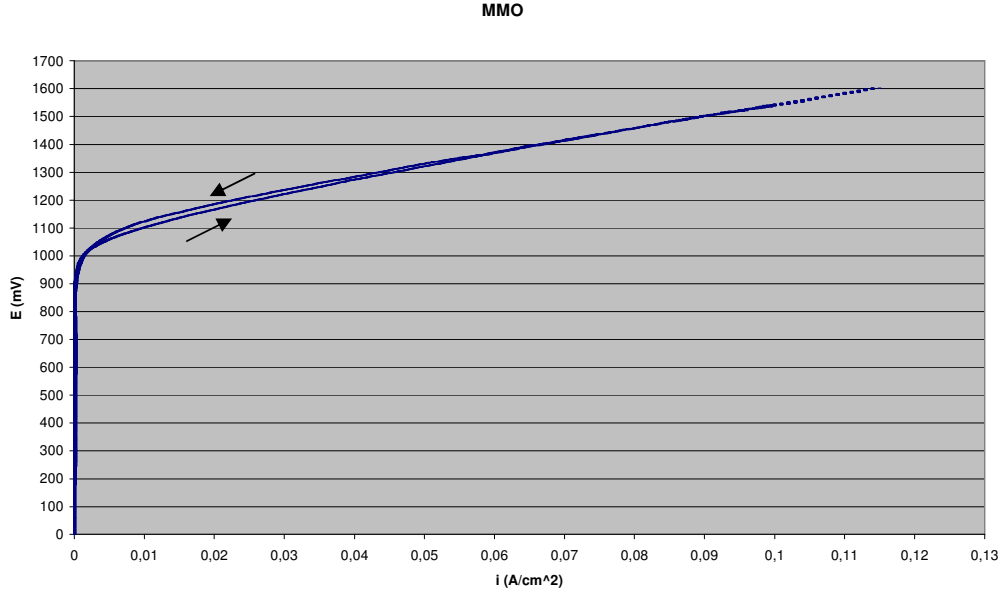
Eşitliğinden E₀: 1,229 ve pH:5 te yapılan deney koşullarında 7.1 eşitliğinden faydalanarak 934 mV olarak hesaplanmaktadır. Sıcaklığın 65C⁰ olması dolayısıyla +900 mV ta oksijen çıkışının olduğu açıkça gözlenmektedir.

Şekil 7.5 (b)'de, 1400 mV tan başlangıç potansiyeline geri dönülürken titanyum üzerinde absorbe olan oksijen redüklenerek +850 mV ta bir sıfır akım noktasına erişirken ;

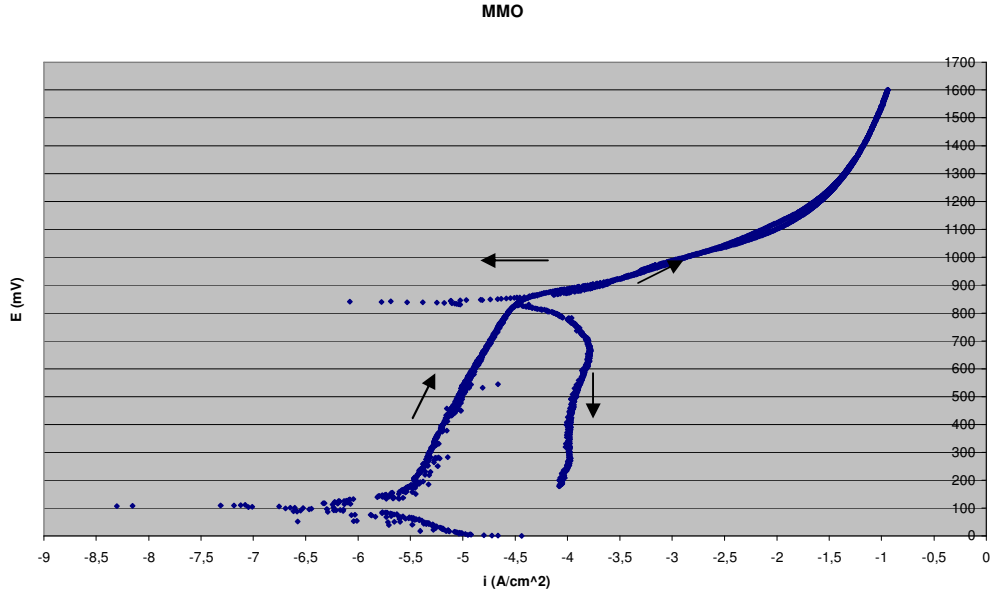
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ E: 1,23V (standart hidrojen elektrot)[18], doymuş kalomel elektrodta göre pH:5 te 694 mV a karşılık gelmektedir. Şekil 7.5 (b) de 700 mV civarında oksijen gazının suya redüklenmesi gerçekleşmektedir.

$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ E: 0,68 V (standart hidrojen elektrot), doymuş kalomel elektrodta göre pH:5 te 144 mV a karşılık gelmektedir[18]. Şekil 7.5 (b)'de bu reaksiyon +250 mV civarında gözlenmektedir. Burada akım titanyumun pasif davranış sergilediği akım değerinin de altına düşmektedir.

7.1.3 Karışık Metal Oksit Kaplı Titanyum Polarizasyonu



Şekil 7.6 (a) MMO polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰, FP: 1600 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s

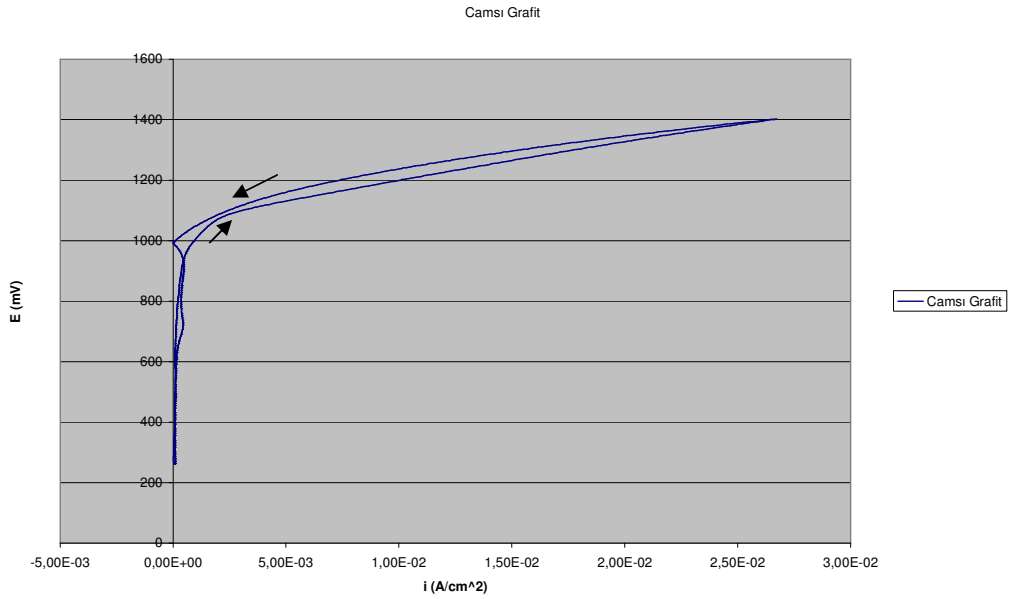


Şekil 7.6 (b) MMO logaritmik polarizasyon eğrisi. pH:5, T:65C⁰, FP: 1600 mV, Tarama Hızı:0,4 mV/s

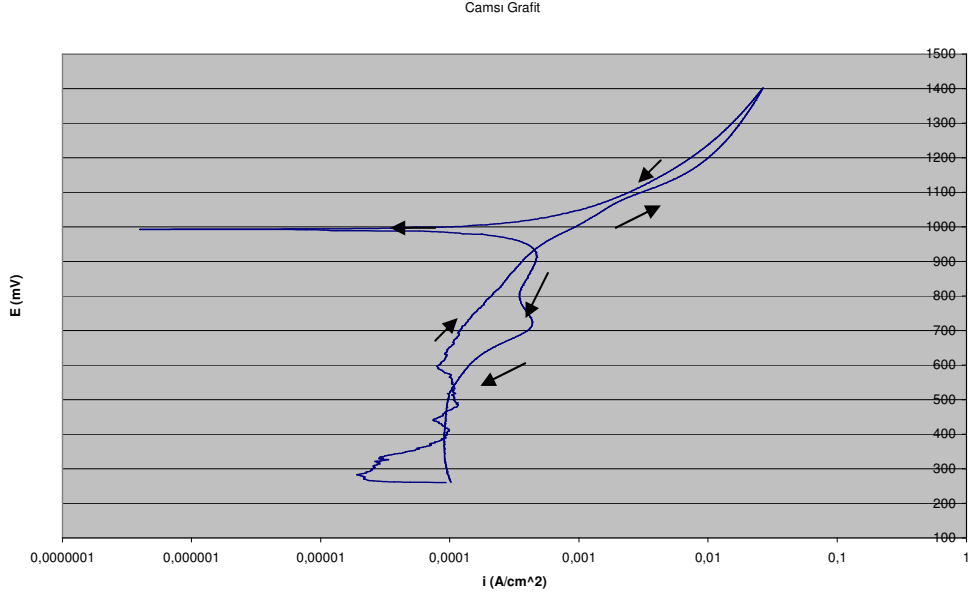
Şekil 7.6 a ve b' de karışık metal oksit kaplı titanyumun +850 mV a kadar gösterdiği pasif davranış bu potansiyelden daha yüksek potansiyeller gidildiğinde bozularak,

devreden yoğun akım geçmektedir. Burada da suyun ayrışması ile yoğun oksijen çıkışı +850 mV civarında başlamakta ve +1600 mV a kadar gözlenmektedir. + 1600 mV tan başlangıç potansiyeli olan 0 akıma gidilirken oksijenin karışık oksit kaplı titanyum üzerindeki redüksiyonu ile +700 mV a kadar devam etmekte ve bu potansiyelden sonra sabit akımla yüzeye absorbe olan bileşikler redüklenmektedir. Bu esnada karışık metal oksit kaplı titanyumun üzerinden, titanyuma oranla 100 kat daha fazla akım geçmektedir.

7.1.4 Camsı Grafitin Polarizasyon Eğrisi



Şekil 7.7 (a) Camsı Grafitin Lineer Polarizasyon Eğrisi. pH:5, T:65 C⁰, Tarama Hızı:1,5 mV/s



Şekil 7.7(b) Camsı Grafitin Logaritmik Polarizasyon Eğrisi. pH:5, T:65 C⁰, Tarama Hızı:1,5 mV/s

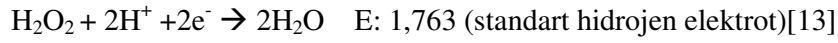
Şekil 7.7 (a)' da camsı grafitin anodik yöndeki polarizasyonunda doymuş kalomel elektroda göre +600 mV a kadar pasif davranış sergilediği ve pasif tabakanın +1100 mV' ta oksijenin açığa çıkışı gözlenmektedir.

Şekil 7.7 (b)' de Watt Banyosu' na yerleştirilen camsı grafitin doymuş kalomel elektroda göre okunan 0 akım potansiyeli +250 mV' tur. +1400 mV a kadar polarize edilen grafitin geri çevriminde oksijenin grafit üzerinde iki redüksiyon piki ile gözükmektedir.

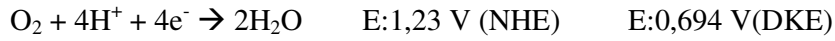
Literatürde oksijenin grafit elektrotlar üzerinde elektrokatalitik redüksiyonun diğer elektrot malzemelerle karşılaştırıldığında çok daha hassas olduğu bilgilerine rastlanmaktadır[19]. Bunun sebebi de grafitin anizotropik özelliklerine dayandırılmaktadır. O₂ nin H₂O₂ ye ya da HO₂⁻ ye redüksiyon için gerekli akım yoğunlukları kenar oryantasyonlarda bazal düzleme oranla daha fazladır[19]. Bu da elektrot ve dioksijen molekülünün elektronik eşleşmesinin önemini vurgulamaktadır.

Anodik polarizasyonda suyun parçalanması ile birlikte kinetik olarak peroksit çıkışına rastlanmasa da katodik redüksiyonda bu oluşum gözlenmektedir. Bunun sebebi O-O bağlarının kırılması için gerekli enerjinin yüksek olmasıdır[13]. Oksijen katot üzerinde redüklenirken öncelikle yüzeye adsorbe olurlar. Elektron transfer hızı

O₂ nin adsorbe olan O atomlarına disosiyasyon olması hızından daha yüksekse, peroksit oluşumu gözlenmektedir. Daha sonra peroksit suya redüklenmektedir.

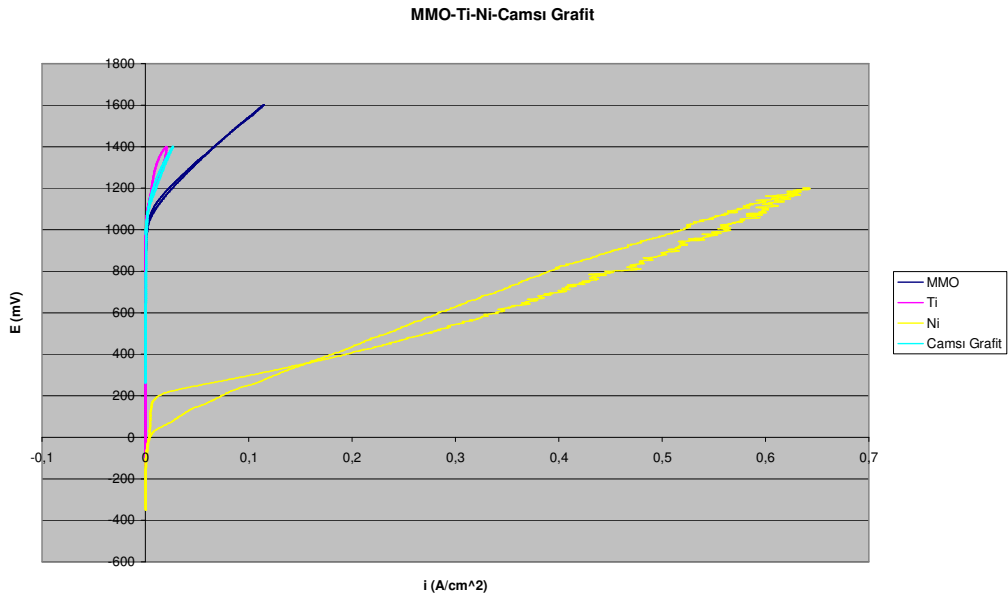


Doymuş kalomele göre pH:5 te ve 65 C⁰ de bu değer 1100 mV lara gelmektedir. Şekil 7.7 b'de birincil pik olan +950 mV ta gerekli limit akım sistemden geçmekte, sistemde bulunan H₂O₂ reaksiyona uygun olarak suya redüklenmektedir.

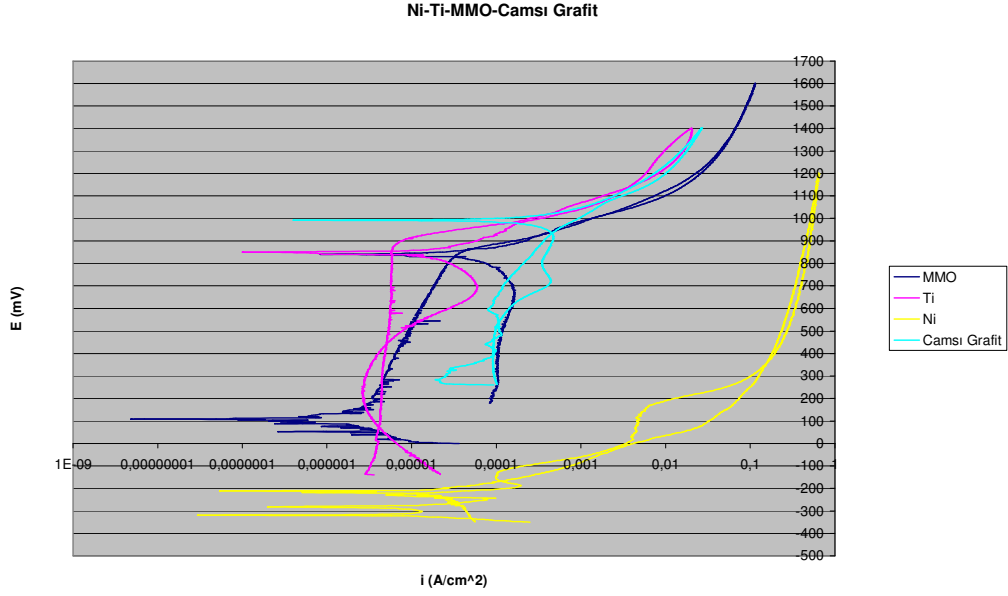


+700 mV a ise aktif düzlemlerin azalmasıyla birlikte O₂ 4e⁻ prosesine göre redüklenmektedir.[13]

7.1.5 Nikel, Titanyum, MMO ve Camsı Grafitin Karşılaştırmalı Polarizasyon Eğrileri



Şekil 7.8(a) Nikel, Titanyum, Karışık Oksit Kaplı Titanyumun ve Camsı Grafitin Kaplama koşullarındaki Lineer Polarizasyon Davranışları. pH:5, T:65 C⁰



Şekil 7.8(b) Nikel, Titanyum, Karışık Oksit Kaplı Titanyumun ve Camsı Grafitin Kaplama koşullarındaki logaritmik polarizasyon davranışları. pH:5, T:65 C⁰

Şekil 7.8 (a) ve (b) de nikelin kaplama koşulları olan +50-100 mA/cm² aralığında 150-300 mV arasında, titanyumun, üzerinden geçen akım 1000 kat daha düşüktür karışık metal oksit kaplı titanyumun ve camsı grafitin üzerinden geçen akım ise 100 kat daha düşük olarak görülmekte olup akımın sadece nikelin çözünmesi için harcadığı kabul edilebilir. Dolayısıyla titanyumun, karışık oksit kaplı titanyumun ve camsı grafit elektrotun, bu potansiyelerde pasif olarak davranmakta ve çözelti ile iyon alışverişinde bulunmadıkları ve inert olarak davrandıkları gözlenmektedir.

7.2 Akımın Dağıtılması

Anot malzemeleri olarak paralel bağlanan camsı grafit ve nikel, karşıt elektrot olarak titanyum, Watts Banyosu'nda bahsedilen çalışma koşullarında kullanılmıştır. İletkenliği yüksek olan elektrotun önüne konulan direnç üzerinden akımın sağlanması ile anotun çözünme veriminin düşürülmesi hedeflenmiştir. Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmada Şekil 6.2 deki gibi nikel önüne direnç kutusu konulmuştur. Endüstriyel uygulamalarda direnç iletkenliğe göre farklı anotların önüne konulabilir. Polarizasyon grafiklerine göre, nikelin çözünme potansiyeline

karşılık gelen akım 17 mA olarak görülmektedir. Direnç kutusundan uygulanan dirence karşı elektrotlardan geçen akım tesbit edilmiştir.

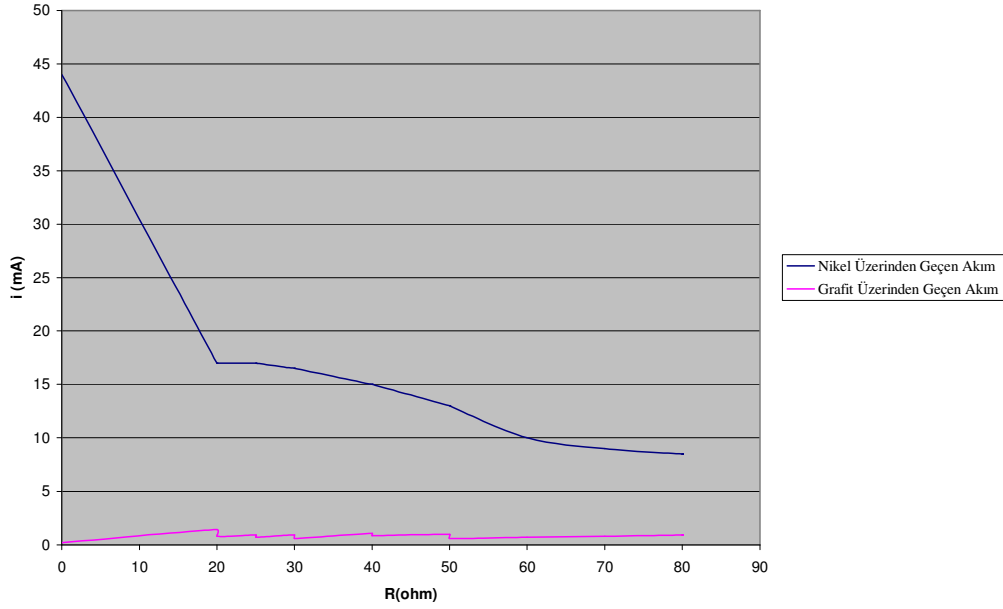
Nikel anodun 5-max. 10A/dm² (0,05-max 0,1 A/cm²) koşulunda çalışması durumunda Şekil 7.8 b' de görüldüğü gibi, diğer elektrotlar pasif davranış sergilemektedir. Geçen akımın sadece nikelin çözünmesine harcanacağı ve bu koşullar altında boyutsal kararlı olan titanyum, metal oksit kaplı titanyum ve grafitin üzerinden oksijen çıkışının olamayacağı gözükmektedir.

Doymuş kalomel elektrota göre kaplama koşulu +300-350 mV aralığında kalmasına rağmen, boyutsal kararlı elektrotların üzerinden oksijen çıkışı +950 mV civarındadır. Bu koşullar altında devreye bağlanan direnç yardımıyla nikkelle eşleştirilen anot malzemesinin sözü edilen potansiyelde çalıştırılması gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.1 Nikel ve Camsı Grafitten Geçen Akımın Zamana ve Uygulanan Dirence Bağlı Değişimi

Zaman(t),dakika	Potansiyel, (V)	Direnç, (R), Ω	Nikelin Üzerinden Geçen Akım, mA	Grafitin Üzerinden Geçen Akım,mA
0	1,5	0	44	0,19
1	1,5	20	17	1,4
6	1,5	20	17	0,8
11	1,5	25	17	0,9
16	1,5	25	17	0,7
21	1,5	30	16,5	0,9
26	1,5	30	16,5	0,6
31	1,5	40	15	1,08
36	1,5	40	15	0,84
41	1,5	50	13	1
46	1,5	50	13	0,6
51	1,5	60	10	0,7
56	1,5	70	9	0,8
61	1,5	80	8,5	0,9
66	1,5	80	8,5	0,9
71	1,5	80	8,5	0,9
76	1,5	80	8,5	0,9
81	1,5	80	8,5	0,9
86	1,5	80	8,5	0,9

Uygulanan Dirence Bağlı Akımın Dağıtılması



Şekil 7.9(a) 1,5 V sabit potansiyel farkı uygulanarak akımın artan dirence göre nikel ve camısı grafit üzerinden dağılımı

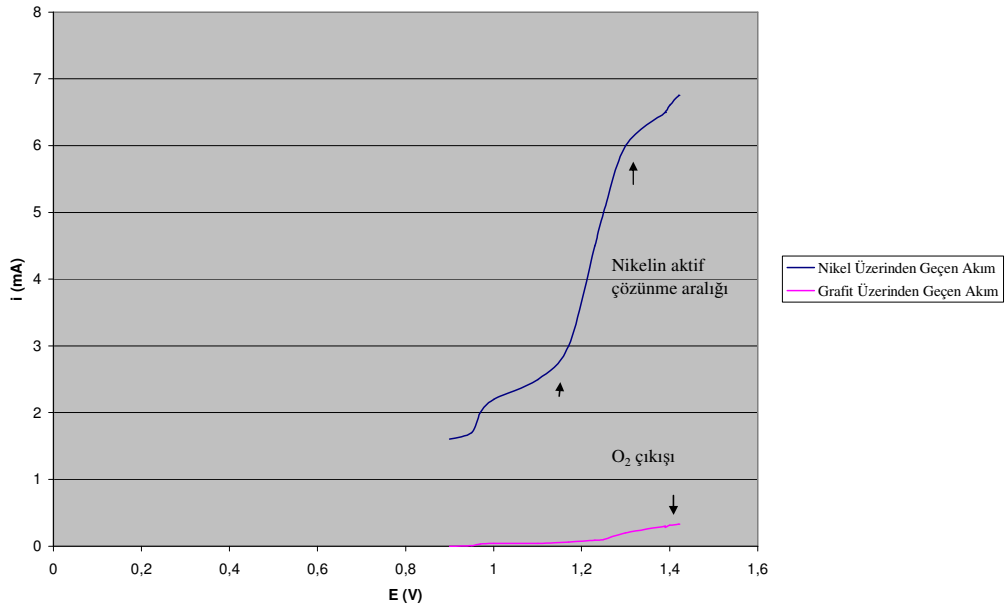
Potansiyel direncin artırılmasıyla rejime sokulmuş, 80 ohm luk direnç uygulaması ardından yarım saat boyunca potansiyellerde bir değişim gözlemlenmemiştir.

Doymuş kalomel elektrot kullanılarak nikel ve grafit yüzeyindeki potansiyeller okunmuş ve nikelin +232mV, grafit üzerinden +985 mV olarak ölçüm yapılmıştır. Yaklaşık olarak uygulanan akımın %90'ı nikel üzerinden, %10'unun ise camısı grafit üzerinden geçtiği gözlenmiştir.

Tablo 7.2 Nikel ve Camsı Grafitten Geçen Akımın Zamana ve Uygulanan Potansiyele Bağlı Değişimi

Zaman(t), Dakika	Direnç,(R), Ω	Potansiyel, (V)	Nikelin Üzerinden Geçen Akım, mA	Grafitin Üzerinden Geçen Akım, mA
0	100	0,9	1,6	0
1	100	0,95	1,7	0,01
3	100	0,97	2	0,03
5	100	1	2,2	0,04
7	100	1,1	2,5	0,04
9	100	1,17	3	0,06
11	100	1,23	4,5	0,09
13	100	1,25	5	0,1
15	100	1,3	6	0,2
17	100	1,39	6,5	0,3
19	100	1,39	6,5	0,28
21	100	1,4	6,6	0,31
23	100	1,42	6,75	0,33
25	100	1,42	6,75	0,33

Sabit Direnç Altında Uygulanan Potansiyel Farkına Göre Akımın Dağılımı



Şekil 7.9(b) Sabit direnç uygulanarak arttırılan potansiyel sonucu, akımın nikel ve camsı grafit üzerinden dağılımı

Doymuş kalomel elektrot kullanılarak nikel ve grafit yüzeyindeki potansiyeller okunmuş ve nikelin +240mV, grafit üzerinden +985 mV olarak ölçüm yapılmıştır. Yaklaşık olarak uygulanan akımın %95'i nikel üzerinden, %5'inin ise camı grafit üzerinden geçmesi sonucu, anot çözünme veriminin azaltılması sağlanmıştır.

7.3 Sonuçların İrdelenmesi

1. Endüstriyel koşullarda 0,05-0,1 A/cm² de, Watts nikel kaplama banyosunda nikel anodik olarak çözünmektedir. Çözünme potansiyeli doymuş kalomel elektrota göre +200-350 mV aralığıdır. Aynı koşullarda titanyum, karışık metal oksit kaplı titanyum ve camı grafit elektrot yüzeyinde ise su ayrışmakta ve O₂ açığa çıkmaktadır. Elektrot potansiyeli + 900-1050 mV arasındadır. Dolayısı ile nikelin çözünme akımında, titanyum elektrot pasiftir ve pasif akım yaklaşık 1000 kat daha düşüktür.
2. Titanyum sepetler içindeki nikel elektrotlar, nikel kaplama esnasında çözünürken titanyum sepetten ihmal edilebilecek bir akım geçer.
3. Anot akım verimini düşürmek için titanyum, karışık oksit kaplı titanyum veya camı grafit elektrot, nikel anoda bağlı kullanılabilir fakat iletkenliği yüksek olan anoda akım girişi bir direnç üzerinden sağlanırsa direncin ayarı ile her iki anoda giden akım miktarları ayarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Rose, I. and Whittington C.**, 2002. “Nickel Plating Handbook”, OM Group.
- [2] **Prof. Dr. Çakır, A.F.**, 1983. *Metalik Kaplamalar, Elektrolitik Nikel Kaplamalar*, s. 3-13, 27-30, 40-47, SEGEM Yayınları, İstanbul
- [3] **Dennis, J. K. and Such T. E.**, 1972. *Nickel and Chromium Plating*, s. 1- 9, Butterworth & Co. Publishers, London.
- [4] **Bari G. D.**, 1994. “Nickel Plating”, Surface Engineering 5, ASM International, Materials Park, 201
- [5] **Durney, L. J.**, 1996. *Electroplating Engineering Handbook*, pp. 656-668 Chapman & Hall, New York.
- [6] **S.Trassatti**, 2000. “Electrocatalysis:understanding the success of DSA” *Electrochimica Acta*, 45 , 2377-2385
- [7] **S. Trassatti**, 1981. “Electrodes of Conductive Metallic Oxides-PartB” pp. 522-542, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- [8] **Makgae M. E., Theron C. C. and Przybylowicz W.J., Crouch A.M.**, 2005. “*Preparation and Surface Characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ Thin Films as Electrode Material for the Oxidation of Phenol*”, *Materials Chemistry and Physics* 92, , 559–564
- [9] **Orhan, G.**, 2001 “Galvanoteknik Endüstri Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu”, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [10] **Cherry K. F.**, 1982. “*Plating Waste Treatment*”, Arbor Science Publishers, Michigan.
- [11] <http://www.nmfrc.org>
- [12] **Mahmutoğlu A.**, 1984. Metal Kaplama Endüstrisinde Atık Çözeltilerin Temizlenmesi , *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [13] **Bard A. J., Parsons R. and Jordan J.**, 1985. “Standard Potentials in Aqueous Solution” , pp. 49, International Union of Pure and Applied Chemistry, Macel Dekker, inc., New York and Basel.
- [14] Ameer M.A., Khamis E. and Al-Motlaq M., 2004 “Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys” *Corrosion Science* 46, 2825–2836

- [15] **Aal E.E.**, 2003. “Anodic Oxide Films on Nickel Electrode in Borate Solutions”, Corrosion Science 45, 641–658
- [16] **Huang H. H.**, 2002 “Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys” Wiley Periodicals, Inc., 458-465
- [17] **Frankenthal R.P., Kruger J.**, 1977 “Passivity of Metals”, pp. 771-775 The Electrochemical Society, Inc., Princeton, New Jersey.
- [18] **Bocris J. and Srinivasan S.**, 1983. “Fuel Cells: Their Electrochemistry” pp. 416-420 McGraw-Hill Book Company, New York-St.Louis-SanFrancisco-London-Sydney-Toronto- Mexico-Panama.
- [19] **Adzic R., Anson F.C. and Kinoshita K.**, 2001.”Proceeding of the Symposium on Oxygen Electrochemistry”, pp. 89, The Electrochemical Society, Pennington.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bursa'da doğan Özgür ÇİÇEK 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde başlayan yüksek öğrenimini 2003 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl Yüksek Lisans Eğitimine devam etmiştir.