

T.C  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN Ni-B  
ESASLI KAPLAMALARIN NaCl ORTAMINDAKİ  
KOROZYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kim. Müh. Hacer ÇAKAR**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKİRAN**

**Eylül 2010**

T.C  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

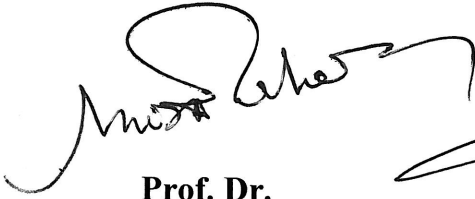
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİLEN Ni-B  
ESASLI KAPLAMALARIN NaCl ORTAMINDAKİ  
KOROZYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Hacer ÇAKAR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 07/09/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Murat TEKER  
Jüri Başkanı



Doç. Dr.  
Şaduman ŞEN  
Üye



Yrd. Doç. Dr.  
A. Şükran DEMİRKİRAN  
Üye

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, teknolojik açıdan önemli özelliklere sahip olan Ni-B esaslı kaplamalar elektrokimyasal kaplama yöntemiyle üretilmeye çalışılmış, AISI 1020 çelik malzemeler üzerine biriktirilen kaplamaların %3.5 NaCl ortamındaki korozyon davranışı araştırılmıştır.

Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilen çalışma, 2007.05.06.003 nolu ve “Elektrokimyasal Olarak Borür Esaslı Kaplamaların Gerçekleştirilmesi” isimli Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında olup, ilgili birime katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Çalışmam süresince danışmanlığımı yapan, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKİRAN’ a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında çeşitli fikir, öneri ve tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Şaduman ŞEN ve Doç. Dr. Uğur ŞEN’e, deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde bana büyük yardımı olan Yasin TÜRKÖĞLU’na, analizler sırasında harcadığı zaman ve emekten dolayı Uzman Fuat KAYIŞ’ a ve yetişmemde emeği geçen Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Son olarak tez çalışmalarımın başından sonuna kadar maddi ve manevi desteğini esirgemeyen canım ailem ve sevgili eşim Kim. Müh. Gökhan ÇAKAR’ a sonsuz teşekkür ederim.

EYLÜL 2010

Hacer ÇAKAR

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ.....	3
2.1. Borun Özellikleri.....	3
2.1.1. Elementel borun kristal yapısı.....	3
2.1.2. Elementel borun fiziksel özellikleri.....	4
2.1.3. Elementel borun optik özellikleri.....	5
2.1.4. Elementel borun elektriksel özellikleri.....	5
2.1.5. Elementel borun kimyasal özellikleri.....	5
2.2. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	6
2.3. Türkiye İçin Borun Önemi.....	7
2.4. Elektrokimyasal Bor Kaplamalar.....	8
BÖLÜM 3.	
ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ.....	11
3.1. Giriş.....	11

3.2. Elektrot Kinetiği.....	12
3.3. Genel Kaplama Banyoları.....	15
3.3.1. Sulu ortam.....	15
3.3.2. Susuz ortam.....	17
3.3.2.1. Erimiş tuzlar.....	18
3.3.2.2. İyonik sıvılar.....	18
3.4. Nikel Kaplama Banyoları.....	19
3.4.1. Nikel kaplama banyo çözeltileri.....	19
3.4.2. Nikel kaplama banyo bileşenleri.....	21
3.4.2.1. Nikel iyon kaynağı.....	21
3.4.2.2. Redükleyiciler.....	21
3.4.2.3. Kompleks oluşturucular.....	21
3.4.2.4. Hızlandırıcılar.....	21
3.4.2.5. Frenleyiciler ve kararlaştırıcılar.....	22
3.4.2.6. Tamponlayıcılar.....	22
3.4.2.7. Islaticılar.....	22
3.5. Elektrokimyasal Kaplama Öncesi Numune Hazırlama.....	23
3.5.1. İlk yüzey hazırlama işlemleri.....	23
3.5.1.1. Yağ gibi kirliliklerin uzaklaştırılması.....	23
3.5.1.2. Metal artık ve pullarının uzaklaştırılması.....	25
3.5.2. Son yüzey hazırlama işlemleri.....	26
3.6. Kaplamayı Etkileyen Faktörler.....	27
3.6.1. pH'ın etkisi.....	27
3.6.2. Akım yoğunluğu.....	27
3.6.3. İyon konsantrasyonu.....	28
3.7. Elektrokimyasal Ni-B Kaplamalar.....	29
3.7.1. Ni-B kaplamaların kimyasal özellikleri.....	29
3.7.2. Ni-B kaplamaların fiziksel özellikleri.....	30
BÖLÜM 4.	
KOROZYON.....	32
4.1. Giriş.....	32

4.2. Tanım.....	32
4.3. Sulu Korozyonun Elektrokimyasal Doğası.....	33
4.3.1. Elektrokimyasal korozyon ve reaksiyonları.....	33
4.3.2. Polarizasyon.....	35
4.3.3. Pasifasyon.....	37
4.4. Korozyon Türleri.....	38
4.4.1. Homojen dağılımlı (üniform) korozyon.....	38
4.4.2. Galvanik korozyon.....	38
4.4.3. Aralık korozyonu.....	39
4.4.4. Oyuklu korozyon.....	39
4.4.5. Taneler arası korozyon.....	39
4.4.6. Seçimli korozyon.....	40
4.4.7. Erozyon korozyonu.....	40
4.4.8. Gerilmeli korozyon.....	41
4.4.9. Hidrojenle bozunma.....	41
4.5. Korozyon Hızını Ölçme Metotları.....	42
4.5.1. Tafel ekstrapolasyon metodu.....	42
4.5.2. Polarizasyon direnç metodu.....	44
4.5.2.1. Galvanostatik yöntem.....	44
4.5.2.2. Potansiyodinamik yöntem.....	44
4.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi.....	45

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
5.1. Çalışmanın Amacı.....	48
5.2. Çalışma Prosedürü.....	48
5.2.1. Altlıkların hazırlanması.....	48
5.2.2. Çözeltinin hazırlanması.....	50
5.2.3. Kaplama işlemi.....	50
5.2.4. Kaplamanın karakterizasyonu.....	51
5.2.4.1. Optik-SEM incelemeleri ve EDS analizleri.....	51
5.2.4.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD).....	51

5.2.4.3. AFM çalışmaları.....	51
5.2.4.4. Sertlik değerleri ölçümü.....	52
5.2.5. Korozyon deneyleri.....	52
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	54
6.1. Karakterizasyon.....	54
6.1.1. Optik-SEM incelemeleri ve EDS analizleri.....	54
6.1.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD).....	63
6.1.3. AFM çalışmaları.....	66
6.1.4. Sertlik değerleri ölçümü.....	68
6.2. Korozyon Deneyleri.....	69
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	81
7.1. Tartışmalar.....	81
7.2. Öneriler.....	85
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	90

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: atomik yüzey morfolojisi
BDA	: borondimetilamin
C	: çift tabakanın kapasite eşdeğeri
CVD	: kimyasal buhar biriktirme
DHE	: dış helmholtz tabakası
E	: metalin elektrolit içindeki potansiyeli
EDS	: elementel analiz incelemesi
EIS	: elektrokimyasal impedans spektroskopisi
Hv	: vickers sertlik
IHD	: iç helmholtz tabakası
i	: akım yoğunluğu
$i_{kor}$	: korozyon akımı
P	: yük (kg)
PVD	: fiziksel buhar biriktirme
Rd	: difüz tabaka direnci
Rp	: polarizasyon direnci
Rs	: çözelti direnci
Rt	: yük transfer direnci
SEM	: taramalı elektron mikroskopu
XRD	: x ışınları difraksiyon analizi
W	: alternatif akım frekansı
Z	: toplam impedans
Z''	: kompleks impedans
$\mu$	: aktivasyon üst potansiyel
$\eta$	: elektrot aşırı gerilimi
$\Delta\Phi$	Ara yüzeydeki iç potansiyel farkı



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bor kristalinin birim hücresi.....	4
Şekil 3.1.	Üç elektrotlu hücrede potansiyel gradientinin sistematik gösterimi.....	13
Şekil 3.2.	Çift tabakanın yapısı.....	13
Şekil 3.3.	Taban üzerinde film oluşum adımları.....	14
Şekil 4.1.	Bir metal elektrottaki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	37
Şekil 4.2.	Deneysel polarizasyon eğrileri.....	42
Şekil 4.3.	Lineer polarizasyon eğrisi .....	43
Şekil 4.4.	Potansiyostat sistemi.....	45
Şekil 4.5.	(a) Şematik olarak metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı, (b) Ara yüzeyin kabul edilen elektronik eş değer devre şeması, (c) Önerilen yeni şema (M: Metal, E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, E': Zeta potansiyeli, OHP: Dış Helmholtz tabakası, C: Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, Rt: Yük transfer direnci, Rd: Difüz tabaka direnci, Rp: Polarizasyon direnci, Rs: Çözelti direnci.....	47
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırasının şematik gösterimi.....	50
Şekil 5.2.	Korozyon deney düzeneği.....	54
Şekil 6.1.	Kaplamaların yüzeyden alınan optik mikrografi, (a) ısı işlem öncesi, (b) ısı işlem sonrası.....	56
Şekil 6.2.	Kaplamaların farklı büyütmelerde ısı işlem sonrası yüzeyden alınan SEM mikrografları.....	57
Şekil 6.3.	Kaplamaların ısı işlem sonrası SEM mikrografi ve (a) 1 nolu, (b) 2 nolu ve (c) 3 nolu tanenin EDS analizleri.....	58

Şekil 6.4.	Yüzeiden alınan görüntüler üzerinde yapılan elementel dağılım haritaları.....	59
Şekil 6.5.	AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının enine kesitten alınan optik mikrografı.....	60
Şekil 6.6.	AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının enine kesitten alınan SEM mikrografı.....	61
Şekil 6.7.	Enine kesitten alınan görüntüler üzerinde yapılan EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi.....	62
Şekil 6.8.	Enine kesitten alınan görüntüler üzerinde yapılan elementel dağılım haritaları.....	63
Şekil 6.9.	1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0.15 gr borondimetilamin şartlarında üretilmiş olan kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni.....	64
Şekil 6.10.	Farklı akım uygulanarak elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri.....	65
Şekil 6.11.	Farklı pH değerlerinde elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri.....	65
Şekil 6.12.	Farklı borondimetilamin miktarı kullanılarak elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri.....	66
Şekil 6.13.	Farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri.....	66
Şekil 6.14.	Elde edilen kaplamaların üç boyutlu AFM görüntüsü.....	67
Şekil 6.15.	Elde edilen kaplamaların (a) yüzey karakteristikleri, (b) yükseklik histogramı.....	68
Şekil 6.16.	Elde edilen kaplamalarda yapılan sertlik ölçümlerinin görüntüleri (a) 5 µm aralıklarla yatay sıra sertlik, (b) 10 µm aralıklarla yatay sıra sertlik, (c) dikey sıra sertlik (1000X).....	69
Şekil 6.17.	Farklı akım kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi.....	70
Şekil 6.18.	Farklı akım kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi.....	70

Şekil 6.19.	20 mA’de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi.....	71
Şekil 6.20.	20 mA’de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi.....	71
Şekil 6.21.	60 mA’de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi.....	72
Şekil 6.22.	60 mA’de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi.....	72
Şekil 6.23.	Farklı pH değerlerinde üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi.....	73
Şekil 6.24.	Farklı pH değerlerinde üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi.....	73
Şekil 6.25.	Farklı şartlarda üretilmiş kaplamaların Tafel eğrileri.....	74
Şekil 6.26.	Farklı şartlarda üretilmiş kaplamaların Nyquist eğrileri.....	74
Şekil 6.27.	(a) 1,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA, (b) 3,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA, (c) 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,30 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerin SEM mikrografları.....	76
Şekil 6.28.	(a) 3,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA ve (b) 1,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerde görülen çukurcukların SEM mikrografları.....	77
Şekil 6.29.	1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,30 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerde görülen çatlak oluşumunun SEM mikrografları.....	78
Şekil 6.30.	1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunede kaplamanın kırıldığını gösteren SEM mikrografı.....	79

- Şekil 6.31. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numuneden alınan EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi..... 80
- Şekil 6.32. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numuneden X10000 büyütmede alınan görüntüsünün EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi..... 81

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elementel borun fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Bor ürünlerinin kullanım alanları ve kullanım yerleri.....	6
Tablo 3.1.	Elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları.....	20
Tablo 3.2.	Yüzey temizlemede kullanılan asit türleri ve konsantrasyonları.....	26
Tablo 5.1.	Çözeltinin kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları.....	51
Tablo 6.1.	Çeşitli şartlarda üretilmiş kaplamaların %3.5 NaCl ortamındaki $E_{kor}$ ve $I_{kor}$ değerleri	74

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Kaplamalar, Ni-B Esaslı Kaplamalar, Korozyon

Bu çalışmada, elektrokimyasal metotla Ni-B esaslı kaplamalar üretilmiştir. Bu kaplamalar için optimum üretim şartları ve %3.5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışı incelenmiştir.

Kaplama işlemi yardımcı elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak doymuş kalomelin kullanıldığı üç elektrot sistemiyle standart hücre içerisinde AISI 1020 çeliği üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplama çözeltisi olarak dimetilamin boron ilavesiyle modifiye edilmiş Watt nikel banyosu kullanılmıştır. Elde edilen kaplanmış numuneler optik mikroskop, SEM ve XRD ile analiz edilmiş, mikroyapısal karakterizasyon EDS ve elementel dağılım haritalarıyla detaylandırılmıştır. AFM ile yüzey morfolojileri incelenmiş ve sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Kaplamaların karakterizasyonu sonrası, çeşitli şartlarda kaplanmış olan numuneler %3.5 NaCl içeren destile su ile hazırlanmış, pH'ı 5.96 olan çözelti içerisinde açık atmosferde ve oda sıcaklığında korozyona uğratılmıştır. Kaplamaların korozyon davranışı potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir.

Yapılan karakterizasyon sonrası, elde edilen kaplamalarda Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazları tespit edilmiştir. Uygulanan akım, ortam pH'ı ve borondimetilamin miktarının bu fazların miktarlarını değiştirdiği kaplama süresinin ise etkili olmadığı görülmüştür. Kaplama sertliği ısıtma işlem öncesi ve ısıtma işlem sonrası değişmektedir. Kaplamalar homojen kalınlıkta ve yüzey pürüzlülüğü oldukça düşüktür. Korozyon çalışmaları ise Ni fazı ağırlıkta olan numunelerin korozyon direncinin daha iyi olduğunu göstermiştir.

# **CORROSION IN NaCl OF Ni-B BASED COATINGS PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION METHOD**

## **SUMMARY**

Keywords: Electrodeposition Coatings, Ni-B Based Coatings, Corrosion

In this study, Ni-B based coatings were produced by electrochemical deposition method. The optimum producing conditions and corrosion behavior in 3.5% NaCl solution for these coatings were investigated.

Coating process was carried out within a standard cell with three electrode system using graphite as auxiliary and saturated calomel as reference electrodes onto AISI 1020 steel substrate. Ni-B based coatings were prepared using Watt's nickel bath modified with the addition of dimethylamine borane. The obtained coatings were analysed by optical microscope, scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The microstructural characterization was detailed with energy dispersive spectroscopy (EDS) and elemental maps. The surface morphology of coatings was examined with atomic force microscopy (AFM) and hardness of coatings was measured by using Vickers microhardness tester.

Then, the produced coatings under various conditions were corroded in 3.5% NaCl solution prepared with distilled water under ambient atmosphere at room temperature. The corrosion behaviour of coatings was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

After characterization, the presence of Ni and Ni<sub>3</sub>B phases at coatings was determined. The results showed that the proportion of these phases was affected with applied current, pH of solution and dimethylamine borane content, but coating time has no effect. Coating hardness changed after and before heat treatment of the coatings. The coatings were homogeneous in thickness and their surface roughness was quite low. The corrosion studies showed that corrosion resistance of the coatings was increased with increasing of Ni-phase.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Son yıllarda teknolojiadaki hızlı ilerleme sonucu, kullanılacak malzemelerden istenen ve beklenen özellik ve performanslarda artış olmuştur. Her yeni gelişme ve yeni uygulama, çok özel kabiliyeti olan malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Malzeme Bilim ve Mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla gelişerek hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemelerin üretilmesine imkân sağlamakta, hem de teknolojik alanda bazı yeni gelişmelere sebep olmaktadır.

Malzeme biliminin gelişmesine paralel olarak içyapı ile mekanik ve fiziksel özellikler arasında kurulan bağlar ve bunların bilinçli olarak uygulanışı günümüzde kullanılagelen yüzey işlemlerini de beraberinde getirmiştir. Yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak sınıflandırılabilir. Kaplama, metal yüzeyine bir element ya da bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturulması işleminin tümünü kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin içyapısı ve kimyasının değiştirilmesi söz konusudur [1].

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan pek çok makine ve ekipman parçalarının çeşitli şartlar altında aşınma, oksidasyon, korozyon ve yorulma gibi olaylara maruz kalarak zarar görmesini engelleyen kaplamalar için çeşitli kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de elektrokimyasal kaplama yöntemidir.

Elektrokimyasal kaplama ikinci bir işleme gerek kalmaksızın tek aşamada nanokompozit kaplamalar üretmek için kullanılan bir düşük sıcaklık prosesidir [2]. Bu teknik ile saf metaller, yarı iletkenler, sert kaplamalar, kompozitler, seramikler ve polimerler başarılı bir şekilde biriktirilmektedir [3-6].

Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile çeşitli altlıklar üzerine pek çok farklı metal ve alaşımlar biriktirmekle birlikte en yaygın kullanılanı nikel ve nikel alaşımlarıdır [7,



8]. Nikel ve nikel alaşımlarını biriktirmek için kullanılan Watts banyosu olarak bilinen sülfat banyosu en yaygın nikel kaplama banyosudur. Bu banyoda bulunan yüksek orandaki nikel sülfat, gerekli nikel iyonları konsantrasyonunu temin eder. Banyoda kullanılan borik asit ise pH'ı korumak için bir tampon olarak kullanılır [9].

Elektrokimyasal nikel kaplamalar dekoratif görüntü ve koruyucu özelliklerinden dolayı pek çok mühendislik uygulamalarında yaygın bir Şekilde kullanılmaktadır [10]. Elektrokimyasal biriktirmeyle hazırlanan nikel matris oldukça yoğundur ve minimum poroziteye sahiptir [2]. Nikelin yanı sıra fosfor ve bor kullanımı sertlik, korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır. Ni-P esaslı kaplamalar üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Ancak elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B esaslı kaplamalarla ilgili çalışmalar sınırlıdır [11, 12].

## BÖLÜM 2. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ

### 2.1. Borun Özellikleri

Kökeni Buraq/Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden gelen ağırlıklı olarak metalimsi davranış gösteren Bor (B), ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 gram, ergime sıcaklığı 2076-2300°C, buharlaşma sıcaklığı 3927°C (2550°C sübl.), sertliği (mikrosertlik) 4900 Hv olup, yoğunluğu 2.3 g/cm<sup>3</sup> (amorf) ve 2.31 g/cm<sup>3</sup> (tetragonal), 2.35 g/cm<sup>3</sup> (β-rombohedral), 2.46 g/cm<sup>3</sup> (α-rombohedral)'tür. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer almaktadır. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir [13].

Bor elementi doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Yapay bor ise amorf ve kristal yapı olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Amorf bor siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah, sert ve kırılıgandır [14].

#### 2.1.1. Elementel borun kristal yapısı

Bor elementinin dış yörüngesinde 3 tane elektron bulunduğundan 3 tane bağ yapabilir. Bu elektronlar son derece lokalize olduğundan basit bir kovalent yapıya sahip değildir. Bor kristalinin birim hücresinde 12 bor atomu yer almaktadır. İkozahedral olarak adlandırılan bu kristal yapı birimi Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Bor kristalinin birim hücresi [15]

12 bor atomu içeren ikozahedral birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla farklı kristal yapı meydana gelir. Bu kristal yapılar: 1)  $\alpha$ -rombohedral, 2) tetragonal, 3)  $\beta$ -rombohedraldir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olan bu kristal yapılar bazı sıcaklık ve basınç uygulamaları sonrasında birbirine dönüştürülebilmektedir [15].

### 2.1.2. Elementel borun fiziksel özellikleri

Elementel borun fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Elementel borun fiziksel özellikleri [13]

<b>Ergime Sıcaklığı (°C)</b>	2076-2300
<b>Buharlaşma Sıcaklığı (°C)</b>	3927 (2550 sübl.)
<b>Sertlik (Hv)</b>	4900
<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,3 (amorf)
	2,31 (tetragonal)
	2,35 ( $\beta$ -rombohedral)
	2,46 ( $\alpha$ -rombohedral)
	2,99 (sıvı fazda)
	2,13 (katı fazda)
<b>Elektron Yapısı</b>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>

### 2.1.3. Elementel borun optik özellikleri

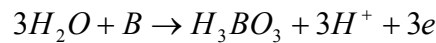
Elementel borun  $\alpha$ -formu parlak kırmızı renkli, diğer formları ise siyah renklidir. İnce filmleri, safsızlıklardan kaynaklanan renk farklılıkları gösterir. Işık geçirildiğinde, amorf bor opak (ışık geçirmez), tetragonal-I turuncu-kırmızı, tetragonal-III kırmızı,  $\beta$ -sarıdan kırmızıya değişen renklere sahiptir [15].

### 2.1.4. Elementel borun elektriksel özellikleri

Borun elektriksel özellikleri safsızlıklardan ve yapısal değişikliklerden fazlasıyla etkilenir. Bu nedenle pek çok referansta birbirinden farklı elektriksel iletkenlik değerleriyle karşılaşılır. 1909'lu yıllarda Weintraub, borun yarı iletken özelliğe sahip olduğunu bulmuştur. Yüksek saflıktaki bor, 25°C sıcaklıkta  $10^{-7}$ -  $10^{-6}$  ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> aralığında elektriksel iletkenlik değerleri göstermektedir. Sıcaklık arttırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel borun B<sub>12</sub> ikozahedral yapısının yüksek erime sıcaklığına sebep olması nedeniyle, bor yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahip bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Ayrıca borun yakın IR bölgesinde fotoiletkenlik gösterdiği literatürde geçmektedir [15].

### 2.1.5. Elementel borun kimyasal özellikleri

Bor havada 100°C' de yavaşça okside olmakta ve yüksek sıcaklıklarda yeşil alev vererek yanmaktadır. Su ile yarım reaksiyonu;



şeklindedir. Bor elementi asit içinde kolayca çözünmektedir. Bor oksijenle kolayca birleşerek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşturmaktadır. Ayrıca bileşikleri arasında tetraborik asit (H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), boraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O), sodyum borat tuzu, magnezyum ve alüminyum borid, bor halojen bileşimleri (bor florür, bor klorür, bor bromür, bor iyodür gibi) bulunmaktadır [14].

Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit ( $B_2O_3$ ), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit ( $Mg_3B_2$ ) ve titanyum diborit ( $TiB_2$ ) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [13].

## 2.2. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Tablo 2.2' de bor ürünlerinin kullanım alanları ve kullanım yerleri verilmektedir.

Tablo 2.2. Bor ürünlerinin kullanım alanları ve kullanım yerleri [13]

<b>KULLANIM ALANI</b>	<b>KULLANIM YERLERİ</b>
<b>Savunma Sanayi</b>	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları, fişek, vb.
<b>Cam Sanayi</b>	Borosilikat cam, laboratuvar camı, uçak camı, borcam, izole cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, otomotiv camları, vb.
<b>Elektronik ve Bilgisayar Sanayi</b>	Mikrodalga tüpleri, sensörler, süper iletkenler, yarı iletkenler, magnetler, mikro çipler, LCD ekranları, CD-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, batarya, pil, laser printer tonerleri, vb.
<b>Enerji Sektörü</b>	Gaz türbinleri, yüksek ısı transistörleri, bor hidrür yakıtları (boranlar), ısı enerjisi depolayıcılar, piller, hidrojen depolayıcılar, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları, vb.
<b>Görüş Sistemleri</b>	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makinaları, dürbünler, vb.
<b>İlaç ve Kozmetik Sanayi</b>	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan, vb.
<b>İletişim Araçları</b>	Cep telefonları, modemler, televizyonlar, vb.
<b>İnşaat Sektöründe</b>	Çimentoya mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
<b>Kâğıt Sanayi</b>	Geri kazanılan kâğıtların mürekkeplerinden arındırılması, yüksek kaliteli kâğıtların parlaklaştırılması, kâğıt hamurunu beyazlatılması, vb.
<b>Kimya Sanayi</b>	Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, petrol boyaı, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaı, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan kimyasallar, kozmetikler, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, ağartıcılar, parlaticılar, ahşap emprenye çözeltileri, mumyalama, vb.

Tablo 2.2. (Devam)

<b>Koruyucu</b>	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında, küf ve mantar önleyiciler, vb.
<b>Makine Sanayi</b>	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar, kompozit malzemeler, titreşim söndürücü malzemeler, sert malzemeler, motorlar, katı yağlayıcılar, yüksek sıcaklık sızdırmazlık contaları, vb.
<b>Metalurji</b>	Kaplama elemanları, yüksek sıcaklık refrakterleri, kaplama sanayinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler, kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar, vb.
<b>Nükleer Sanayi</b>	Nükleer atık depolama, reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak, nükleer teknolojide emniyet malzemeleri, vb.
<b>Otomobil Sanayi</b>	Titreşim söndürücü malzemeler, hava yastığı şişirme mekanizmaları, bor hidrür yakıtları (boranlar), ısı enerjisi depolayıcılar, hidrojen depolayıcılar, hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler, vb.
<b>Seramik Sanayi</b>	Emaye, fayans, porselen boya, sırlar, vb.
<b>Spor Malzemeleri</b>	Kayak aksamları, tenis raketleri, ok-yay, balık oltaları, golf sopaları, vb.
<b>Tarım Sektörü</b>	Sentetik gübreler, biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, küf ve mantar önleyiciler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar, vb.
<b>Tekstil Sektörü</b>	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boya, deri renklendiricileri, dericilikte kireç çöktürücü, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
<b>Tıp</b>	Yapay organlar, antibiyotikler, osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, menopoz tedavisinde, beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında, vb.
<b>Uzay ve Havacılık Sanayii</b>	Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, balonlar, radar dalgası soğurucular, vb.

### 2.3. Türkiye İçin Borun Önemi

Yüksek tenördeki bor cevheri çok kolay ve ekonomik olarak çıkarılmakta ve işlenmektedir. Öyle ki; atık barajlarında mevcut sulu atıkların  $B_2O_3$  tenörü bile, borun lokomotif konumundaki ülkelerin işlettikleri cevher ve göl sularındaki  $B_2O_3$

tenöründen çok daha yüksektir. Bu bakımdan, bor cevheri ülkemiz açısından daha verimli değerlendirilmesi gereken önemli bir potansiyeldir.

Dünya bor piyasasının yıllık cirosu 1,2 milyar Amerikan Dolarıdır. Türkiye Dünya bor rezervinin %64'üne sahiptir. Mevcut rezervleri 250 yıllık ömre sahip olan Türkiye'nin bor rezervlerinden elde ettiği yıllık gelir, ortalama 225 milyon ABD dolarıdır. Hâlbuki pek çok sektörde kullanılan bor kimyasalları ve uç ürünlerin pazar büyüklüğü bugün için 40 milyar doların üstündedir. Borun ara ve nihai ürün olmak üzere iki ayrı pazarı söz konusudur: Birincisi, borun ham veya yarı mamul olarak pazarlanması, ikincisi ise bu ürünlerin işlenerek nihai ürün haline dönüştürülmesidir. Eti Holding A.Ş.'nin faaliyetini sürdürdüğü ve Türkiye'nin de içinde bulunduğu sektörün yıllık cirosu ancak 1,2 milyar dolardır. Yapılan tüm çalışmalar bu pazardaki payın artırılmasına yöneliktir. Kamulaştırmanın yapıldığı 1978'den günümüze bor konusunda yapılan çalışmalar küçümsenmeyecek boyuttadır; ancak yeterli değildir. Söz konusu bor potansiyeli ve elde edilen gelirler karşılığında, ikinci sektörle ilgili önemli ve kararlı adımların atılması kaçınılmazdır.

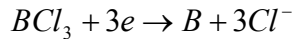
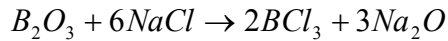
Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'dadır. Rezerv açısından bakıldığında  $B_2O_3$  bazda 363 milyon ton görünür, 522 milyon ton muhtemel olmak üzere toplam dünya bor rezervi 885 milyon tondur. Türkiye'nin bor rezervi 224 milyon ton görünür, 339 milyon ton muhtemel olmak üzere toplam 563 milyon tondur. Dünya toplam bor rezervinde Türkiye'nin payı %64, görünür rezervde %62 olmaktadır [16].

#### **2.4. Elektrokimyasal Bor Kaplamalar**

Borun, doğada oksitleri halinde bulunan tuzlarının erime noktaları  $900^{\circ}C$ 'nin üstündedir ve soğuk sudaki çözünürlükleri de oldukça azdır.

Elektrolizle bor oksitlerinin indirgenmesinden elementel borun elde edilmesine yönelik çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır. Bor oksitlerinden, metal ya da alaşım gibi bir iletken malzeme üzerine bor kaplamak için öncelikle, kullanılacak bor tuzunun eriyik haline getirilmesi gerekmektedir. Bunun için karbondan yapılmış pota

belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Yüksek sıcaklık, kaplama yapılan malzemenin yapısını bozarak mekanik özelliklerin kaybolmasına sebep olacağından  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi erime noktasını düşürücü katkıları ilave edilmelidir. Bu şartlar altında bor tuzları kullanılarak elektroliz yoluyla eriyikten borlama yapılabilmesi için en az  $800^\circ\text{C}$  gibi yüksek bir sıcaklığa çıkmak gerekmektedir. Bu sıcaklık, borlama işleminde kullanılacak tuzların eritilmesi için gerektiği kadar, borlama yapılan metal ya da alaşımın yüzeyinde meydana gelen bor ile metal veya alaşımın reaksiyon vererek refrakter özelliğe sahip olan borür bileşiklerini meydana getirmesi için de gereklidir. Elektroliz ortamına ilave edilen  $\text{NaBF}_4$  ve  $\text{KBF}_4$  gibi tuzlar, eriyiğin elektrik iletkenliğini arttırarak borlama verimini arttırır ve uygulanması gereken elektrik enerjisini azaltırlar.  $\text{KCl}$  ve  $\text{NaCl}$  gibi katkıları bor tuzlarıyla reaksiyona girerek bor halojenürlerini oluşturur ve bu halojenürleri elektroliz yoluyla indirgerler.



Elektrokimyasal yolla eriyik bor çözeltilerinden yapılan kaplamaların diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları şunlardır:

- Karmaşık bir geometriye sahip yüzeylerde dahi düzgün kaplamaların elde edilebilmesi,
- Kaplama işleminin şartlarına bağlı olarak tek kristal, polikristal ve ultra dispers toz kaplamaların yapılabilmesi,
- Kaplama işleminin şartları dikkatli kontrol edildiği takdirde kaplama kompozisyonunun kontrol edilebilmesi,
- Kaplamaların düşük sıcaklıkta, daha ucuz ve basit ekipmanlar kullanılarak yapılabilmesidir.

Literatürde sulu ve organik ortam çözeltilerinden elektroliz yoluyla çeşitli borlu bileşiklerin biriktirildiğine dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda yalnız



borun kaplanmadığı, bor ile beraber Ni, W, Co ve bunların çeşitli bileşimlerinin bir arada bulunduğu çalışmalar göze çarpmaktadır. Bu çalışmalarda, ortama kaplama yapılacak maddelerin çözelti ortamında çözünür tuzları, sitrik asit ya da amonyak gibi tampon bileşikleri ve yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Genelde borik asit, bor kaynağı olarak ortamda bulunmaktadır. Bu çalışmalar galvanostatik olarak yürütüldüğünden sabit bir akım altında gerçekleştirilmektedir.

Literatürde, malzemelerin bor bileşikleriyle kaplanmasına dair bir başka çalışma türü de herhangi bir elektrik enerjisi uygulanmaksızın indirgeyici bileşikler yardımıyla malzeme yüzeyinde kimyasal olarak Ni-B veya Co-B gibi mekanik direnci yüksek kaplamaların elde edildiği çalışmalardır. Bu çalışmalarda, bor kaynağı olarak boran kompleksleri kullanılmış ve kompleks aynı zamanda indirgeyici vazifesi görmüştür.

Elektrokimyasal olarak malzeme yüzeylerinde düşük sıcaklıklarda bor bileşiklerinin biriktirilmesine dair yapılan çalışmalar, eriyiklerden elde edilen borlama işlemlerine göre çok daha az sayıda bulunmaktadır.

Literatürden, bor bileşiklerinin elektrokimyasal yoldan kaplanması çalışmalarının çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği görülmektedir [15].

## **BÖLÜM 3. ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ**

### **3.1. Giriş**

Makine ve konstrüksiyon parçalarının üzerine kaplanan elektrokimyasal metal kaplamaların temel hedeflerinden bir tanesi dış tehlikelere maruz kalan ürünlerin çalışma özelliklerini iyileştirmektir [10]. Oksidasyon, korozyon ve yorulma gibi yüzey bozunma prosesleri çeşitli şartlar altında pek çok mühendislik parçalarının tahribatına neden olur [11]. PVD, CVD, lazer beam biriktirme, implantasyon, plazma, HVOF gibi çeşitli teknikler arzu edilen karakteristikleri sağlamak için yeterli olmasına rağmen maliyetin düşük olması ve kompleksliğin daha az olmasından dolayı elektrokimyasal ve elektroless kaplama prosesleri kullanımı oldukça yaygındır [3, 11, 17]. Ayrıca kontrol kolaylığı [18], endüstriyel uygulanabilirlik, yüksek üretim hızı ve çok yönlülük diğer avantajlarından [17]. Elektrokimyasal kaplama prosesinde, proses ve çözeltinin bakımı elektroless kaplamaninkinden daha kolaydır [12].

Pek çok farklı metal ve metal alaşımları elektrokimyasal olarak biriktirilebilir ve bu yöntem sayesinde farklı özellikler elde edilebilir. Elektrokimyasal kaplama entegre edilmiş devreler teknolojisiyle uyumludur. Düşük sıcaklıkta ve yüksek hızda biriktirme gerçekleşebilir [7]. Elektrokimyasal biriktirme vasıtasıyla nanoyapılı malzemelerin üretimi laboratuvar boyutundan pratik endüstriyel alanlara kadar ilerlemeler göstermiştir [4].

Nükleer güç santrallerinde buhar jeneratör boru sistemi içerisinde bölgesel bir korozyon olan gerilimli korozyon çatlağı oluşabilir. Bu sistemin tekrar tamir edilebilmesi için sistem servis dışı kalabilir. Bu durumu önlemek için değişik yöntemler uygulanır. Uygulanacak yöntemler içerisinde en avantajlısı tüpün içerisini elektrokimyasal olarak kaplamaktır. Tüp içerisini elektrokimyasal olarak kaplamak

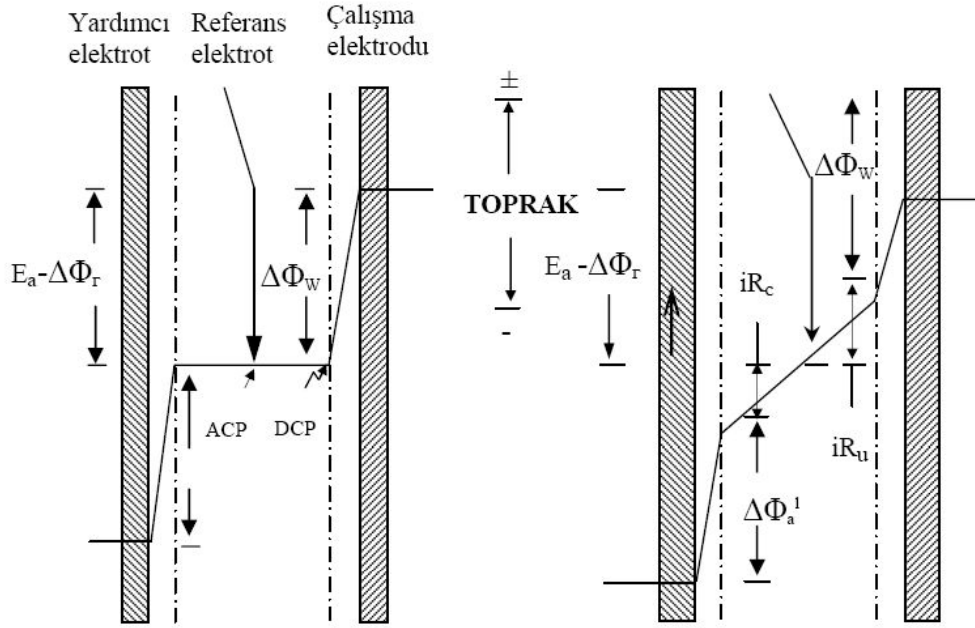
ana tüpte deformasyona sebep olmaz ve önemli kalıntı gerilimleri oluşturmayacağı için ısıtılma işlemi yapmaya gerek kalmaz. Üstelik tüp içerisinde yüksek mukavemetli mikro alaşımlı sürekli bir nikel tabakası oluşur [19].

Elektrokimyasal kaplama teknolojisindeki son gelişmeler metal/metal partikül kompozitlerini oluşturmak için metalik partiküllerin birleşimini içeren bir teknik sunmuştur [20]. Metal matrisli kompozitler farklı tip malzemelerin ilavesiyle (seramik, polimer, vs.) modifiye edilen metalik ana malzemenin özelliklerini taşır. Elektrokimyasal kaplama tekniği metal matrisli kompozitlerin üretimi için oldukça önemlidir. Proses boyunca inert partiküller geleneksel kaplama elektrolitinde askıda kalır ve kompozit kaplama oluşturmak için büyüyen metal tabakası içinde yakalanır. Sürekli metalik faz olarak nikel, bakır, altın ve gümüş kullanımı yaygındır. Disperse olan yani elektrolit içinde dağılan faz olarak  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  gibi sert oksitler, WC,  $B_4C$ , SiC gibi karbürler, elmas ve polikarbürler kullanılır [6].

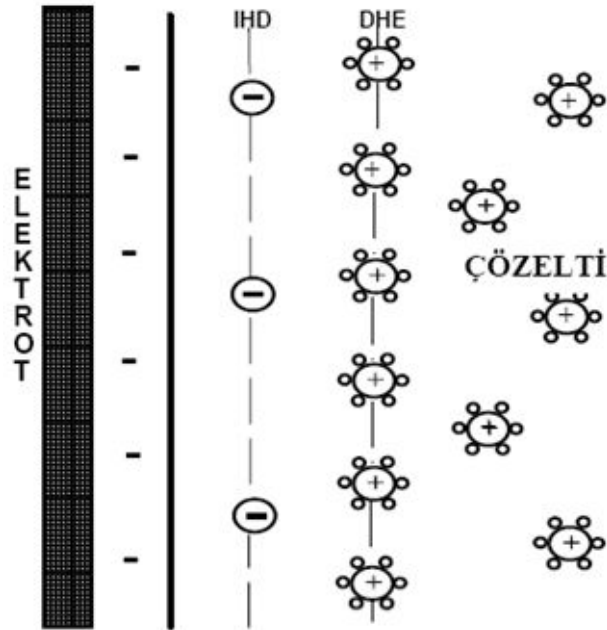
Elektrokimyasal kompozit kaplamaların en önemli kullanım alanı nakliyat endüstrisidir. Elektrokimyasal kompozit kaplamaların potansiyel diğer uygulama alanları tarım makineleri ve donanımları, tıbbi malzemeler, spor malzemeleri, eğlence donanımları ve elektroniklerde kullanılan yüksek sıcaklık aletleridir [10].

### 3.2. Elektrot Kinetiği

Bir elektrolit çözeltisine metal elektrotun daldırılması ve metalin negatif yükle yüklenmesi sonucu, çözeltideki pozitif yüklü iyonlar elektroda çekilir ve böylece ara yüzeyde bir  $\Delta\phi$  iç potansiyel farkı yani bir elektriksel alan oluşur (Şekil 3.1). Aynı şekilde çözeltiyle temas halindeki ikinci elektrot için de bu geçerlidir. Ters işaretli yüklerin böylece ara yüzeyin iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir elektriksel çift tabaka oluşur.  $\Delta\phi$ , potansiyel farklı bu geçiş bölgesi “elektriksel çift tabaka” olarak tanımlanır ve tüm elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yüksek gradient bölgesi ( $\sim 10^6$  V) bu bölgededir. Çift tabaka iki bölgeye ayrılır. Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ve seçimli olarak yüzeye tutunmuş iyonlar bulunur. İç Helmholtz (IHD) tabakası adını alan bölgede çözücü molekülleri ile sarılmamış iyonlar yüzeye tutunmuş halde bulunurlar (Şekil 3.2) [21].



Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücrede potansiyel gradiyentinin sistematik gösterimi [21]



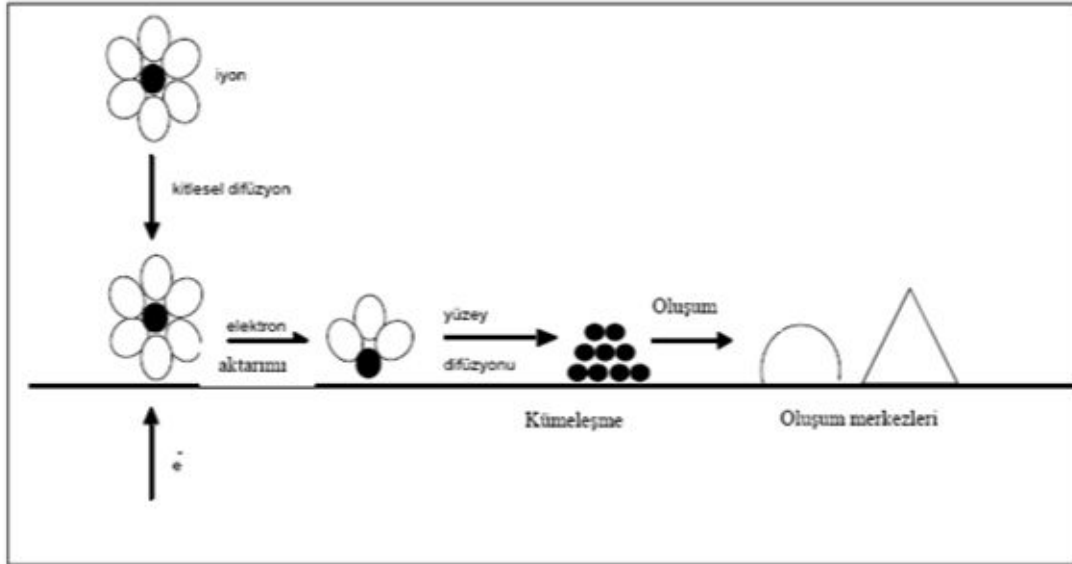
Şekil 3.2. Çift tabakanın yapısı [21]

Ara yüzeyin çözeltiliye doğru olan iç kısımda ise çözeltili molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan yüklü anyon veya katyonlar yer alır. Bu bölgeye de dış Helmholtz tabakası denir. Metal yüzeyi ile dış Helmholtz yüzeyi (DHE) arasında kalan ve bir potansiyel farkının bulunduğu bölge bilinen

kondansatörlerle aynı özelliği taşır ve genellikle "çift tabaka kapasitansı" olarak bilinir.

Elektrot yüzeyinde film oluşumunun (elektrokristalleşme) aşağıdaki basamakları kapsadığı düşünülmektedir (Şekil 3.3):

- Elektrot ara yüzeyine çözeltideki iyonların difüzyonu,
- Elektron aktarımı,
- Elektrot yüzeyi kenarındaki tüm çözülmüş iyonların, elektrot yüzeyinde indirgenerek iyonların yüzeye tutunması,
- Yüzeye tutunan atomların yüzey difüzyonu,
- Yabancı bir taban ya da düzgün bir yüzey üzerinde çekirdeği oluşturmak üzere yüzeye tutunan atomların kümeleşmesi,
- Örgü kenarlarında yüzeye tutunmuş atomların birleşmesi,
- Kristallografik büyüme ve filmlerin yüzey karakteristiklerinin oluşması [21].



Şekil 3.3. Taban üzerinde film oluşum adımları [21]

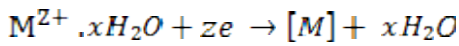
### 3.3. Genel Kaplama Banyoları

Kaplama işlemi için hazırlanan banyo çözeltileri sulu ve susuz ortam olarak ikiye ayrılır.

#### 3.3.1. Sulu ortam

Metallerin elektrokimyasal yoldan sulu çözeltilerinden biriktirilmesi özellikle elektrometalurjik işlemlerin temelini oluşturur. Metallerin cevherden elektrokimyasal olarak kazanılması (electrowinning) ve saflaştırılması (electrorefining) elektrometalurjik çalışmaların iki ana uygulamasıdır. Bunun dışında metal bir yüzey üzerine dekoratif amaçlı olarak başka bir metalin kaplanması (electroplating) da elektrometalurjinin kapsamına girer. Aynı zamanda yapılan kaplama korozyona karşı malzeme direncini arttırmak amacıyla da kullanılabilir.

Metaller genelde elektrolitik olarak metalin yaygın bulunan, sülfatlar, klorürler, nitratlar gibi, tuzlarının sulu çözeltilerinden biriktirilir. Metal, sulu ortamda hidrolize olur ve potansiyel etkisiyle oluşan birikinti kristal yapıya katılır.



Çoğu zaman ortama metal ile kompleks yapıcı bir ligand ilave edilerek metalik kaplamalar yapılır. Kompleks iyonun yükü, metalin yükünden farklıdır ve biriktirme potansiyeli esnasında meydana gelen elektrik alan altında davranışı da farklılık gösterir. Kristallenme esnasında yüzeyde aşırı miktarda metal varlığı metalin kristallenmeden toz halinde birikmesine sebep olacağından ligand ilavesi denge reaksiyonuyla ortama az miktarda iyon salımına ve biriken maddenin tanecik büyüklüğünün azalmasına neden olur. Bu sayede daha düzgün kaplamalar elde edilebilir. Kompleks oluşumuyla metalin indirgenme potansiyeli Nernst Eşitliği'ne bağlı olarak, negatif yönde artar [15].

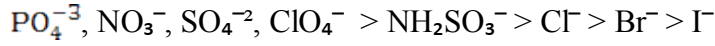
Metallerin sulu çözeltilerinden elektrokimyasal olarak biriktirilmesi için gerekli olan potansiyel miktarı, verilen şartlar altındaki metalin denge potansiyelinden her zaman

için katodik olarak daha yüksektir. Denge şartlarındaki elektrot ile dışarıdan akım uygulanan elektrotun potansiyeli arasındaki bu fark elektrot polarizasyonundan ileri gelir ve bu fark elektrot aşırı gerilimi ( $\eta$ ) olarak adlandırılır. Her zaman için bu aşırı gerilimin sebebi, elektrot üzerinde gerçekleşen yavaş elektrokimyasal basamak değildir. Metal aşırı geriliminin büyüklüğü gerçekte, elektrotun doğasına bağlı olarak değişmektedir. Tüm elektrot reaksiyonlarında olduğu gibi metalin elektrokimyasal birikmesi esnasında gözlenen aşırı gerilim de akım yoğunluğunun artmasıyla beraber artmaktadır. Aynı metal için belirli çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık şartları altında gerçekleştirilen elektrokimyasal biriktirme işlemi için metal aşırı gerilimi, akım yoğunluğuyla doğrusal olarak değişir.

Katodik metal biriktirme kinetiğinin incelenmesi oldukça karmaşık bir konudur. Katot yüzeyi elektroliz esnasında meydana gelen metal birikmesi sonucunda sürekli olarak değişmektedir. Birikimin oluşması ve büyümesi metalin doğasına ve elektroliz şartlarına bağlıdır. Yüzeyde meydana gelen birikimin geometrik şekli de yine metale ve uygulanan akımın büyüklüğüne bağlıdır. Kaplama çözeltisi içinde bulunan yüzey aktif bileşikler ve çözünmüş oksijen gibi oksitleyici safsızlıklar da metal birikimini etkilemektedir. pH özellikle hidrojen açığa çıkan potansiyellerde önem kazanır ve buna bağlı olarak gaz çıkışı, kaplamanın tek düzelikliğini olumsuz yönde etkiler. Bunu önlemek için ortama ilave edilen alkali, ortamı aşırı bazik yaptığı takdirde metal oksitleri oluşur ve yine bu durum uygun kaplamaların oluşmasını önler [15].

Yukarıda bahsedilen zorluklara rağmen elektrokimyasal yoldan metal kaplama işlemi, daldırma usulüyle veya pirolitik yoldan yapılan kaplamalara göre avantajlara sahiptir. Öncelikle elektrokimyasal kaplamada, kaplama materyalinin yüzeyinin her noktası için potansiyel eşit derecede dağılır ve kimyasal yoldan kaplamalara göre daha tekdüze filmler elde edilmesine olanak sağlar. Uygulanan potansiyel veya geçen akım ile biriktirme zamanı kontrol edilerek istenilen kalınlıkta film kaplanabilir. Farklı metal tuzları ve kompleksleştiriciler varlığında alaşım kaplamaları yapmak da mümkündür. Sonuç olarak, kaplama şartları değiştirilerek, elektrokimyasal yoldan kaplamaların bileşimini, kristal yapısını ve kalınlığını kontrol etmek mümkün ancak bu şartların tespiti oldukça zordur.

Metal tuzları kullanılarak yapılan elektrokimyasal biriktirmelerde tuz anyonunun doğası da metal birikmesini etkiler. Oluşan birikimin ve aşırı gerilimin üzerine anyon etkisi tüm metal kaplamalar için geçerlidir ancak yüksek polarizasyon göstermeyen metaller için bu durum özellikle önem arz eder. Genellikle aşağıdaki anyon sırasında aşırı gerilim düşer.



Anyonların birikme üzerine etkisi metal üzerindeki kristalografik etkilerine bağlıdır. Örneğin, perklorat çözeltisiyle sülfamin çözeltisi karşılaştırıldığında kristal yapısı (111) den (110) a kaydığında aşırı gerilim de düşer.

Çözelti içerisinde farklı katyonların varlığı metalik iyonların üzerindeki yükü nötralleştirdiğinden metal aşırı gerilimini artırır. Sulu çözeltilerdeki farklı katyonlar genelde hidrojen iyonlarıdır. Genel bir kural olarak metal aşırı gerilimi hidrojen iyonu konsantrasyonunun artmasından ileri gelir. Tetrasüstitüe amonyum tipindeki yüzey aktif katyonların da aşırı gerilimi arttırdığı bilinmektedir. Eser miktarda moleküler veya iyonik maddelerin biriktirme ortamına ilavesi metalin elektrokimyasal olarak birikimi rotasını değiştirmenin en etkili yoludur [15].

### 3.3.2. Susuz ortam

Susuz çözeltilerden metallerin elektrokimyasal biriktirme işlemi son birkaç yıl içinde dikkat çekmiştir. Geleneksel sulu çözeltiler elektroliz boyunca hidrojen molekülünün açığa çıkmasından, düşük termal kararlılıktan ve buharlaşmadan dolayı daima elektrolit olarak kullanılamadığından susuz çözeltilerin araştırılmasına neden olmuştur. Teknolojide susuz elektrolitlerin rolü çok önemlidir. Çevreyle ilgili karşı karşıya gelinen ciddi problemler yüzünden enerji bilim adamları susuz elektrolitler kullanarak elektrokimyasal uygulamalarda yeni olasılıklar bulmuşlardır. Ancak hücre ısı balansı, hücre parçalarının korozyonu, düşük akım verimliliği, dentritik biriktirme gibi ticarileştirilmesi zor teknik problemler vardır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için geniş ve sistematik çalışılarak yeni elektrolitler üretilmelidir [22].



Aromatik, dimetilsülfon, aseton ve asetat gibi susuz çözeltilerden metaller ve alaşımların elektrokimyasal biriktirilmesi maliyet verimliliği sağlar. İntermetalik bileşikler ve kalın filmleri üretmek için bu tekniği kontrol etmek kolaydır [22]. Susuz kaplama ortamı erimiş tuzlar ve iyonik sıvılar olarak ikiye ayrılır.

### 3.3.2.1. Erimiş tuzlar

Klasik bir elektrolitik çözelti moleküler çözücüler içerisinde tuzun ayrışmasıyla elde edilir. Böyle bir sistem, çözücünün molekülleri ile birleşen iyonlar, yüklenmiş veya nötral kombinasyonları ve çözücü molekülleri içerir. Diğer taraftan tuz, tuz latis enerjisini dengelemek için sisteme ısı sağlanmasıyla eritilebilir. Erimiş tuz veya iyonik sıvı olarak isimlendirilen böyle bir sistem, iyonlar ve iyonların kombinasyonlarını içerir ve içerisinde başka çözücü molekülleri yoktur. Erimiş tuzların genel nitelikleri şunlardır:

- Erimiş tuzlar, çözücüler ve sıvılar gibi işlevlerini yerine getirebilirler,
- İyi ısı kapasitesine sahiptirler,
- Çok yüksek sıcaklıklara ulaşabilirler ve elektriği iletebilirler,
- Tipik uygulama sıcaklıkları 450-1025°C' dir.

En yaygın tuz sistemleri LiCl-KCl, NaCl-KCl, Flinak, LiF-CaF<sub>2</sub>' dir. Fakat diğer karışımlar da kullanılabilir ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir [22].

### 3.3.2.2. İyonik sıvılar

Düşük ergime noktasına sahip olan tuzlar oda sıcaklığında sıvıdır ve oda sıcaklığında iyonik sıvılar olarak isimlendirilen sıvıların yeni bir sınıfını oluşturmaktadır (RTILs). Genellikle RTILs' ların fizikokimyasal özellikleri yüksek sıcaklık iyonik sıvılarınkiyle aynıdır. Oda sıcaklık iyonik sıvıları tetraalkali amonyum [R<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> gibi dörtlü amonyum tuzlardır veya halkalı amin esaslı olup aromatik ve doymuşlardır. İyonik sıvılarla ilgili ilk çalışma 1914' de Walden tarafından gerçekleştirilmiştir. Walden bu çalışmasında etilamin ile konsantre nitrik asitin reaksiyonuyla oluşturulan

ve 12°C ergime sıcaklığına sahip olan etilamonyum nitratın fiziksel özelliklerini belirtmiştir.

İyonik sıvılar çözücüler gibi kullanıldıkları zaman geleneksel moleküler sıvılara göre çok farklı davranırlar. İyonik sıvılar genellikle uçucu değildirler ve pek çok durumda kolaylıkla yanmazlar. Daha az toksiktirler, organik ve inorganik malzemeler için iyi bir çözücüdürler ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilirler. Üstelik iyonik sıvılar iyi elektrik iletkenliği gösterirler [22].

### 3.4. Nikel kaplama banyoları

Nikel kaplamalar oldukça yaygın kullanım alanına sahip kaplama çeşitlerindedir. Çeşitli amaçlar için çeşitli nikel çözeltileri kullanılır. Bu çözeltilerden başlıcaları aşağıda görülmektedir.

#### 3.4.1. Nikel kaplama banyo çözeltileri

**Sülfat çözeltileri** : Watts banyosu olarak bilinen sülfat çözeltiler en yaygın nikel kaplama banyosudur. Büyük miktardaki nikel sülfat, gerekli nikel iyonlar konsantrasyonunu temin eder. Nikel klorür anot paslanmasını arttırıp iletkenliği azaltır. pH' ı korumak için zayıf bir tampon olarak borik asit kullanılır. Watts banyosunun dört büyük avantajı vardır. Bunlar:

- Basit ve kolay kullanım,
- Yüksek derecelerde kolay, müsait ve göreceli olarak ucuz olma,
- Demirbaş malzemelere nikel klorüre oranla daha az zarar verme,
- Bu çözeltilerle kaplanmış olan çökeltiiler daha az kırılındırlar ve nikel klorür elektrolitleriyle kaplanmış olanlardan daha az iç gerilim gösterir [9].

**Fluoborat çözeltileri** : Nikel fluoborat banyosunda fluoborik asit kullanılarak elektrolit 2,0-3,5 aralığındaki bir pH'ta tutulur. Metal içerik Watts banyosundakinden çok daha yüksek olarak 120 g/l' de tutulur. Bundan dolayı daha yüksek yoğunluklar zorunludur. Bu tür banyolardan elde edilen çökeltilmiş nikel kaplamalar Watts

banyosundan elde edilenler ile benzer özelliklere sahiptir. Klorür içermeyen bir nikel fluoborat banyosundaki anot ayrışması, nikel klorürlü bir nikel sülfat banyosundakinden daha iyidir. Fluoborat banyolarının temel dezavantajı kimyasalların fiyatının yüksek olmasıdır.

**Sülfamat çözeltiler** : Bu banyo temel olarak sülfamik asitin nikel tuzuna dayanır ve bu banyoda sülfamik asit, nikel oksit veya karbonat kullanılarak pH ayarlanır. Bu tip banyonun nikel kaplamaları genellikle çok düşük gerilim değerleri gösterir. 180-200 g/l' lik nikel konsantrasyonlarında kullanılabilmesidir. Bu yüksek yoğunluklarda kaplamanın niteliklerini kaybetmeden çalışmaya müsaade eder. Sülfamat nikel diğer tip nikel banyolarından daha pahalıdır [9]. Tablo 3.1'de çeşitli elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları görülmektedir.

Tablo 3.1. Elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları [23]

<b>Banyo Bileşeni ve Parametreler</b>	<b>Watts Ni Banyosu</b>	<b>Ni Sülfamat Banyosu</b>	<b>Ni Fluoborat Banyosu</b>
Nikel Sülfat, NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, g/l	225-400	-	-
Nikelsülfamat, Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , g/l	-	300-450	-
Nikelklorür, NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, g/l	30-60	0-30	-
Borikasit, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g/l	30-45	30-45	30
Nikelfluoborat, (Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , g/l			220
Sıcaklık °C	44-66	32-60	32-71
Karıştırma	Hava/mekanik	Hava/mekanik	Hava/mekanik
Akım yoğunluğu, A/dm <sup>2</sup>	1-11	0,5- 30	5-10
Anot	Nikel	Nikel	Nikel
pH	2-5,2	3,5- 5	3-4,5

### 3.4.2. Nikel kaplama banyo bileşenleri

#### 3.4.2.1. Nikel iyon kaynağı

- Nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , %23 Ni)
- Nikel klorür ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , %24,7 Ni)
- Nikel asetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , %23,6 Ni)

#### 3.4.2.2. Redükleyiciler

- Sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ )
- Aminoborlar ( $\text{R}_3\text{NBH}_3$ , R hidrojen veya hidrokarbon köküdür)
- Dimetil aminoboran ( $((\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3)$ )
- Dietil aminoboran ( $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHBH}_3)$ )
- Hidrazin ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )

#### 3.4.2.3. Kompleks oluşturucular

Kompleks oluşturucular olarak ilk zamanlarda glikorik, sitrik, asetik asit tuzları kullanılmıştır. Bugün daha çok dikarboksilatlar kullanılmaktadır. Genelde kompleks oluşturucuların varlığı laktik asit dışında metalin redüklenme hızını düşürür. Kullanılan kompleks oluşturucuya bağlı olarak nikel kaplama katmanının fosfor içeriği, iç gerilimleri, gözenekliliği ve diğer özellikleri değişir.

#### 3.4.2.4. Hızlandırıcılar

Kompleks oluşturucuların etkisi ile yavaşlayan nikel kaplama hızı endüstriyel açıdan kabul edilemeyecek değerlere düşer. Bu hızı arttırmak için banyolara çok az oranlarda hızlandırıcılar katılır. Hipofosfitli banyolarda süksinik asit yaygın kullanılan bir frenleyicidir. Diğer karbonik asitler, çözünebilir florürler, tioüre gibi kükürtlü bileşikler ve bazı solventler hızlandırıcı olarak kullanılmışlardır [25].

### 3.4.2.5. Frenleyiciler ve kararlaştırıcılar

Nikel kaplama banyolarında kabul edilebilir bir hızda kaplama sürati elde edebilmek için banyonun belirli oranda kararsız olması gerekir. Bu tür banyolarda çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı olarak kararsız hale geçerek nikelin toz nikel ve nikel fosfit veya nikel borür halinde çökmesine neden olur. Çökmenin temel nedeni banyoda kolloidal veya çok küçük boyutta katı çekirdeklerin bulunması veya meydana gelmesidir.

Frenleyiciler çok düşük oranlarda faydalı ve bazen parlaticı olarak görev görmelerine karşın kritik konsantrasyonların üzerinde reaksiyonları tamamen durdurabilmektedirler. Özellikle kükürtlü bileşikler başta olmak üzere bazılarında kaplamada iç gerilimlere neden olmakta, gözenekliliği arttırmakta, sünekliği azaltmaktadır. Bunun sonucu olarak kaplamanın korozyon ve aşınma direnci de azalmaktadır.

### 3.4.2.6. Tamponlayıcılar

Kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, çözeltisinin asitliğini artırır. Yani pH' ını azaltır. Genellikle kompleks oluşturucu katkı maddeleri pH' ı sabit tutma yani tamponlama yönünde etki gösterirlerse de zaman zaman banyolar amonyak, hidroksitler ve karbonatlar ilavesiyle pH' ın düşürülmesine gerek gösterirler. pH'ın fazla düşmesi banyoda metal toplama hızını büyük oranda azaltır.

### 3.4.2.7. Islaticılar

Çözeltinin kaplanacak yüzeyin her tarafını ıslatması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen gaz kabarcıklarının yüzeye yapışmadan ayrılmasını sağlamak amacıyla çözeltilere ıslaticılar katılır. Gaz kabarcıklarının yüzeye yapışık kalması halinde o noktalarda metal birikimi olmaz ve oyuk oluşur [25].

### 3.5. Elektrokimyasal Kaplama Öncesi Numune Hazırlama

#### 3.5.1. İlk yüzey hazırlama işlemleri

Bu aşama aşağıdaki iki temel adımın bir ya da ikisini birden içerir:

- Aşırı miktarlardaki petrol, yağ, parlaticı ve çizici bileşen vb. şeylerin uzaklaştırılması,
- Metal kalıntısı (pul), ağır pas, yanmış yağ vb. şeylerin uzaklaştırılması.

Kirliliğin türü ve derecesine bağlı olarak ihtiyaç duyulduğunda sadece bu adımlar takip edilir. Tüm metaller için birinci adımdaki metotlar birçok durumda kullanılabilir. İkinci adımdaki metotlar ise metale ve malzemenin tipine bağlı olarak değişir.

##### 3.5.1.1. Yağ gibi kirliliklerin uzaklaştırılması

Bu kirlilikler aşağıdaki metotların bir ya da birkaçının uygulanmasıyla başarılabilir.

**Islatmak Suretiyle Temizleme** : Bu yöntemde yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltarak metal ile leke arasındaki bağı gevşetir ve yağın yer değiştirmesini sağlar. Bu yöntem, suya daldırma ve püskürtme olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Suyu daldırma yöntemi, alkali ya da emülsiyon türü temizleyicilerin kullanımıyla gerçekleştirilir ve aynı zamanda karıştırma işlemi yapılır. Emülsiyonlaşma yağın türüne, yüzey aktiflerin seçimine, sıcaklığa, pH değerine ve banyonun hareketliliğine bağlıdır.

Püskürtmeyle temizleme yöntemi ise 2-14 kg/cm<sup>2</sup>' lik bir nozül basıncıyla alkali ya da emülsiyon tipi temizleyiciler kullanılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Püskürtme yönteminin türü (spiral, konveyörlü) süreyi etkiler. Bazı sürekli sistemlerde, püskürtülen temizleme çözeltisi ile birlikte dönen fırçalar da kullanılabilir. Sıvı püskürtme işlemi, yıkama, soğutma, nemlendirme, boya ve kaplama öncesi yüzeyi hazırlama ve yüzey alanını arttırarak ısı transferini ya da kimyasal reaksiyonları arttırma gibi amaçlarla yapılmaktadır. Malzemenin yeterince temizlenebilir olması için sıcaklık, alkalinite ve zamanın ayarlanması gereklidir [23].

**Solventle Yağ Giderme** : Yağ ve gres gibi kirliliklerin çözüldürülmesinde uzun yıllardır organik solventler kullanılmakta olup, yüzeyde hapsolmuş kir, pas ve pislikler yüzeyden uzaklaştırılarak bir çamur veya emülsiyon haline getirilmektedir. Ozon tabakası üzerindeki ekolojik etkileri, yanıcı ve zehirleyici özelliklerinin olması, bu tür klorlanmış hidrokarbonların bir kısmının uluslararası Montreal protokolü ile yasaklanmasına neden olmuştur [23]. Kullanılan solventler alifatik solventler (aseton, eter vb), aromatik solventler (benzen, toluen vb) ve klorlu alifatikler (triklor etan vb) olmak üzere üç gruptur [23]. Basit yağ giderme işlemlerinde triklor etilen, eski boya ve oksitlerin yağlarının giderilmesinde metilen klorür tavsiye edilmektedir. Buharla yağ giderme, çözme ve kondense yıkamayı birlikte içermesi nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Yangın tehlikesinden dolayı mineral alkollerin kullanımı tavsiye edilmez. Solvent yağ almayı, genellikle, çok mükemmel yıkama ya da suda iyice ıslatmak suretiyle temizleme işlemi takip eder.

**Elektrolitik Alkali Temizleme** : Bu tür temizleme, ağır pas, kaynak lekeleri, tornalama yağları, tampon malzemeleri, kalıp yağları gibi yağların sökülmesinde ilk temizleyici olarak kullanılmaması, alkali daldırma, emülsiyon temizleme, püskürtme, asit temizleme işlemlerinden sonra ve kaplama öncesi son alkali temizleme olarak uygulanması önerilmektedir. Metale ve diğer şartlara bağlı olarak anodik veya katodik olarak [24] ve her iki prosesi birden içeren periyodik ters akım şeklinde gerçekleştirilebilir [23].

**Ultrasonik Temizleme** : Temizleme etkisini arttırmak için, insan kulağının işitemeyeceği yüksek frekansa sahip ses dalgalarının kullanıldığı bir yöntemdir. Temizleme çözeltisinin oluşturduğu yüksek frekanstaki vibrasyonların fiziksel, temizleme çözeltisindeki kimyasalların çözülebilir kirliliği çözünmeyenden ayırması suretiyle kimyasal bir temizleme gerçekleşmektedir. Uygulama sırasında ultrasonik dalgalar çözelti içinde yüksek ve düşük basınçlı alanlar oluşturarak bir kavitasyon meydana getirir. Her kavitasyon, parça yüzeyine çarparak sayısız mikro fırça etkisiyle kirliliği uzaklaştırır. Bu yöntem çok önemli küçük parçaların, karmaşık yapıya sahip parçaların, birbiri içine sıkı sıkıya geçmiş parçaların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Çözeltinin kullanıldığı temizleme işlemi tam bir durulama işlemi takip etmelidir [23].

### 3.5.1.2. Metal artık ve pullarının uzaklaştırılması

Metal artık ve pullarının (tufal vb.) uzaklaştırılması aşağıdaki metotlarla yapılabilir.

**Mekanik İşleme Temizleme** : Bu kademe parçanın zımparalanması, fırçalanması, parlatılması, vibrasyonu, yuvarlandırılması, kumlama, bilye püskürtme, buhar ve alev vasıtası ilk temizlenmesini içermektedir. İlk yüzey işlem safhasında ya ön işlem olarak yapılır ya da başka bir temizlemeye gerek kalmayabilir. Bu yolla yapılan temizleme işlemi, yeterli olmasa bile en azından alkalın ya da asitle temizleme işlemine duyulan ihtiyacı minimuma düşürebilmektedir. Yüzeydeki metalik birikintilerin hem fazla hem de yapışkan özellikte olması durumunda, yüksek karbonlu çeliklerin sıcak şekillendirilmesinde olduğu gibi uygulama öncelikle asit temizlemek sureti ile yüzeydeki metal birikintilerinin çoğunun uzaklaştırılması, akabinde asitle temizlemeden dolayı oluşan yüzey pürüzlülüğünü gidermek ve yüzeyi düzgünleştirmek için parlatma işleminin yapılması şeklinde gerçekleşmektedir.

**Alkalen Temizleme** : Bu yöntemin amacı altlık malzemesine fiziksel olarak tutunmuş kirlilikler ile kimyasal bir reaksiyon oluşturmaktır. Alkali, temizleme banyosunda yüksek pH oluşturmakta ve yağların sabunda çözünme hızlarını arttırmaktadır. Çelik yüzeylerde geçici korozyon koruması oluşturmakta, demir dışı metalleri ise korozyona uğratmaktadır. Bu nedenle demir esaslı malzemeler için kullanılmaktadır. Banyo, ısılatmayı kolaylaştıran yüzey aktif madde de içerir. Kompleks yapıcı katkı maddeleri sağladıkları avantajlara rağmen atıklara uygulanan işlemlere olumsuz etkileri olabilmekte, bu nedenle dikkatli kullanılmaları gerekmektedir. Alkalen temizleme daldırma, püskürtme ve elektrolitik olmak üzere üç şekilde uygulanabilir. Yalnız püskürtmede, alkalen banyosunun kimyasal etkisi yanında, püsküren sıvının mekanik etkisi de bulunduğundan temizleme daha kısa sürede ve etkili olmakta, ancak püskürtme teçhizatı pahalı ve ilk yatırım maliyeti daha yüksek olduğundan büyük işletmelerde ekonomik olabilmektedir [23].

Alkalen temizleme asidin demir esaslı parçaların yüzeyinde oluşturacağı tahrip edici etkisini azaltmakla kalmayıp leke oluşumunu da engelleyecektir. Hâlbuki asitle



temizlemede bu iki problemle karşılaşmak mümkün olmaktadır. Ağır metal pullarının uzaklaştırılması için, periyodik ters akım prensibinden (doğru akım kullanmak suretiyle parçanın aralıklarla birkaç saniye sıra ile anot ve katot yapılması) istifade edilmesi mümkündür.

**Asidik Temizleme** : Elektrikli, püskürtme veya daldırma alkali temizleme sonrası yüzeyi sonraki işleme hazırlamak için uygulanır. Asit temizleme tufal ve lekelerin kimyasal olarak giderilmesi ve yüzeyde kalan alkaliyi nötralize etme işlemidir. Kullanılan bazı asit işleme çözeltileri ve işlem şartları Tablo 3.2’de verilmiştir [23].

Tablo 3.2. Yüzey temizlemede kullanılan asit türleri ve konsantrasyonları [23]

No	Asit Çözeltisi	Konsantrasyonu	İşlem Şartları
1	Hidroklorit Asit(HCl)	%20-85	Oda Sıcaklığı
2	Sülfürik Asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	%5-15	İnhibitör şartlarında ve 50-80°C
3	Sülfürik Asit	%4-6	50-65°C ve 3,2-6,5 A/ dm <sup>2</sup>
4	Hidroklorikasit (HCl) Nitrik asit (HNO <sub>3</sub> )	%20-85 %1-5	Oda Sıcaklığı
5	Sülfürik Asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Potasyum Nitrat(KNO <sub>3</sub> )	22,5 g/l 22,5 g/l	70°C

### 3.5.2. Son yüzey hazırlama işlemleri

Son bölüme giden parçaların ağır bileşenlerden uzaklaştırılması gerektiği açıktır. Hâlbuki ilk yüzey hazırlama işlemleri ile son işlemler arasında kesin sınır yoktur. Bu nedenle, birbirini izleyen bazı kısımlar esas itibari ile birbirinin aynısı olabilecektir. Fark ise sadece temizliğin derecesinde olabilecektir [23].

### 3.6. Kaplamayı Etkileyen Faktörler

#### 3.6.1. pH' ın etkisi

Elektrolitler asidik, alkali ve alkali siyanür formasyonunda hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde yapılması kaplama kalitesini bozar. Nikel kaplama işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada kullanılan sitrat çözeltisinin pH' ı 4-6 olduğu durumda, nikel sitrat kompleksi şeklinde ve yeterli oranda serbest nikel iyonları içeren, rastgele yönlenmiş sert kristalin nikel birikintileri veren, yüksek katot akım verimine sahip bir banyo sağlanmaktadır. Diğer taraftan pH 3.5 ve altında olduğunda, banyoda sitrik asit ve asidik sitrat kompleksi mevcut olmakta ve akım verimi düşmekte ve birikintilerin sertliği azalmaktadır [23].

Metalik kaplamaların elektrokimyasal olarak biriktirilmesi pH' a bağlı olarak hidrojen dönüşüm reaksiyonu ile kendiliğinden ilerler. Metal kaplamalarda hidrojen durumuyla ilgili sayısız hipotez ileri sürülmüştür. Hidrojen büyüyen film içerisine yerleşebilir ve hidrojen kırılabilirliği gibi bariz mekanik etkileri arttırabilir.

#### 3.6.2. Akım yoğunluğu

Yüksek kaliteli nanokristalin kaplamalar elde etmek için akım yoğunluğu, akım verimliliği ve zaman gibi elektrokimyasal parametreleri kontrol etmek gerekir [4]. Akım yoğunluğu elektrokimyasal kaplamaların tane boyutu üzerinde önemli bir rol oynar [4, 17, 26]. Genellikle yüksek akım yoğunlukları tane saflığını teşvik eder. Akım yoğunluğundaki bir artış çekirdeklenme hızını arttıran daha yüksek potansiyele sebep olur. Üstelik akım yoğunluğu arttığı zaman birikme yoğunluğu da arttırılabilir [17]. Akım yoğunluğu arttığı zaman elektrokimyasal biriktirme hızı ve nanokristalin nikel kaplamaların mikro sertliği yavaş yavaş artar. Tane boyutları ve mikro sertlik arasındaki ilişki yaklaşık olarak Hall-Petch bağıntısına uyar [4].

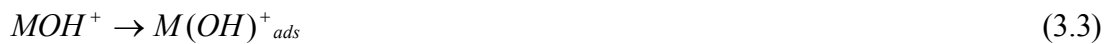
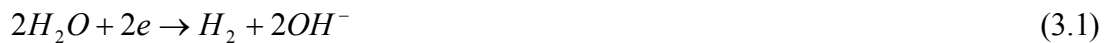
Ni-B esaslı kaplamaların biriktirme hızı uygulanan akım yoğunluğundaki artışla artar. Oysa bor içeriği uygulanan akım yoğunluğundaki artışla azalır [11].

### 3.6.3. İyon konsantrasyonu

Organik bileşiklerin kullanımı kaplama içerisinde bor içeriğinde önemli bir etkiye sahiptir [10]. Elektrokimyasal teknik ile kaplanmış Ni-B kaplamalardaki borun birleşim mekanizması tam olarak anlaşılmamaktadır. Bor, oluşan nikel yüzeyi üzerine borondimetilaminin (BDA) adsorpsiyonundan dolayı Ni-B kaplama içerisinde bileşik oluşturur ve hemen ardından elementel bora ayrışır. Elektrokimyasal Ni-B kaplamalardaki bor içeriği nikel indirgenme hız oranıyla ve BDA' nın ayrışma hızıyla saptanır. Bor segregasyonu nispeten düşük olduğundan nikel faz çekirdeklenmesi tamamen önlenemez [11].

Elektrokimyasal kaplamanın mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilişkili olan bor konsantrasyonu kolaylıkla kontrol edilebilir. Bor içeriğinin artmasıyla tane boyutu düşer. İç gerilme bor içeriğindeki artma ile lineer olarak artar [12]. Oluşan kaplamanın sertliği bor içeriğinin artmasıyla artar [6, 12]. Elektrokimyasal kaplamada kristallenme ve tane boyutu fosfor ve bor içeriğinin artmasıyla düşer. Kristalizasyon ve tane büyümesini geciktirmede borun etkisi nispeten fosforunkinden daha büyüktür [19].

Elektrokimyasal kaplama davranışı için kabul edilen mekanizma, birikimler üzerine metal hidroksil iyonlarının adsorpsiyonu ve oluşumu esaslı olup aşağıdaki şekilde açıklanır.



Burada M: Co veya Ni atomlarıdır.

Reaksiyon (3.4)' te oluşan  $OH^-$  grubu  $MOH^+$  oluşumunu destekler ve  $MOH^+$  adsorpsiyonunu artırır.  $CoOH^+$  adsorpsiyon yeterliliğinin  $NiOH^+$ ' dan daha yüksek olduğu düşünülür [18].

### 3.7. Elektrokimyasal Ni-B Kaplamalar

#### 3.7.1. Ni-B kaplamaların kimyasal özellikleri

Potansiyel olarak saf metaller, alaşımlar, kompozitler ve 100 nanometreden daha az tane boyutundaki seramikler elektrokimyasal yöntemle üretilebilir. Bu yöntemle üretilen kaplamalara nikel, kobalt, palladyum, bakır, Ni-P, Ni-Fe, Ni-W, Zn-Ni, Ni-Fe-Cr ve Ni-SiC örnek olarak verilebilir [2, 4].

Elektrokimyasal ve elektroless nikel kaplamalar mühendislik uygulamalarında yaygınca kullanılan kaplamalardır [11]. Nikele bor veya fosfor ilavesi sertlik, korozyon direnci ve aşınma direncini iyileştirir [2, 4, 11, 27]. Ni-B kaplamalar mükemmel bir koruyuculuğa sahiptir [10]. Gerilmeli korozyon çatlacağına karşı direnç oluşturmak için mikro alaşımlama elementi olarak metalik elementlerden ziyade metalik olmayan elementleri seçmek mantıklıdır. Çünkü metalik elementler gerilmeli korozyon çatlacağına karşı hassas olabilirler [19]. Ni-B kaplamaların uygulamalarından biri de yarı iletken ürünlerde soy metallerin yerine kullanılmasıdır [10, 18].

Elektrokimyasal ve elektroless biriktirme yöntemiyle [12, 28] Ni-P kaplamaların oluşumu ve karakterizasyonu üzerine sayısız çalışma vardır; ancak Ni-B kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Elektroless Ni-B kaplamaların oluşum ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar yeterlidir. Oysa elektrokimyasal yöntemle elde edilen Ni-B kaplamalar hakkında detaylı çalışma yapılmamıştır [11].

Elektrokimyasal yolla üretilen Ni-B kaplamaların XRD paternleri Ni (111), Ni (200), Ni (220) yansımaların mevcudiyetini sergiler. Birleşik bor, oluşan kristalleşmenin tercihli oryantasyonunda bir değişime sebep olduğu için Ni-B kaplamalarda en şiddetli yansıma Ni (111) düzlemidir [11].

Yüksek kaliteli nanokristalin kaplamalar elde etmek için akım yoğunluğu, akım verimliliği ve zaman gibi elektrokimyasal parametreleri kontrol etmek ve aynı zamanda nanokristalin nikel kaplamaların özelliklerini ve elektrokimyasal biriktirme parametreleri arasındaki ilişkileri anlamak gerekir [4]. Elektrokimyasal yöntemle üretilen kaplamaların

özellikleri, biriktirme parametrelerinden etkilenen mikro yapıya bağlıdır. Üretim proses kontrolü içerisinde nanokristalin kaplamalarının özelliklerinin uygun hale getirilebilmesi malzemelerin proses ve mikro yapı ilişkilerinin tamamen anlaşılmasını gerektirir. Nanokristalin kaplamaların tane boyutu ve üretim proses parametreleri arasındaki ilişkinin anlaşılması oldukça ilginçtir [17]. Kristalizasyon ve tane büyümesi banyo içerisine yapılan ilavelerle yavaşlatılır [19].

Elektrokimyasal olarak kaplanmış nanokristalin nikel kaplamalar geleneksel kalın kristalin kaplamalara kıyasla daha iyidir [10]. Mekanik ve magnetik özellikleri iyileştirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [19]. Nanonikel kaplamalar 573 K' e kadar termal kararlılıklarını sürdürür. Nanonikel kaplamalar korozyon, yüksek basınç, aşınma gibi tehlikelere karşı içten yanmalı motor silindirleri dâhil makine parçalarının üzerine koruyucu kaplama olarak [2, 27] veya dekoratif amaçlı kullanılabilir.

Nanokristalin metal ve alaşımların korozyon performansı son on yılda oldukça dikkat çekmiştir. Nanokristalin malzemelerdeki tane sınırlarının geniş miktarda olmasından dolayı korozyon oyukları geleneksel iri taneli parçalara kıyasla üniform olarak dağılır. Korozyon direnci, altlık tekdürü, elektrolit sıcaklığı, pH, akım yoğunluğu gibi elektrokimyasal parametrelerle yakından ilişkili olarak yüzey morfolojisi, tane boyutu ve tekstür gibi mikro yapısal faktörlerden etkilenebilir [26]. Nikel nanokristalin elektrokimyasal kaplamaların korozyon direnci üzerine kaplama akım yoğunluğunun etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Kaplama akım yoğunluğunun değişimi tane boyutu üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Böylece tane boyutunun, nanokristalin kaplamaların korozyon özelliklerini etkilediği ortaya çıkmıştır [26].

### **3.7.2. Ni-B kaplamaların fiziksel özellikleri**

Alaşım biriktirme kuvvetli bir şekilde banyo kompozisyonu, pH, biriktirme potansiyeli veya akım, sıcaklık, karıştırma hızı, süre, vs. gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Şartlardaki değişimler farklı kompozisyonlu, morfolojili veya faz yapıları elektrokimyasal kaplamalarla sonuçlanabilir [18]. Elektrokimyasal kaplamalar daha yüksek mukavemet ve mikro sertlik, düşük elastisite modülü, daha yüksek elektrik direnci, yüksek spesifik ısı, daha yüksek termal genleşme katsayısı, süper yumuşak manyetik özellikler, daha iyi

yapışma, daha iyi korozyon direnci ve daha yüksek aşınma direnci özelliklerine sahiptir [10]. Kaplama içerisine çeşitli ilavelerin uygulanmasıyla kaplama kompozisyonunu, nikel tane boyutunu, yüzey pürüzlülüğünü, mikro sertliğini ve aşınma direncini kontrol etmek mümkündür [6, 10, 19].

Pek çok nikel esaslı alaşımlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında Ni-B esaslı alaşımlar yüzeyi düzgün biriktirmeye sahiptir ve krom kaplamanınkine benzer aşınma özellikleri gösterir. Bu kaplamaların sertliği yaklaşık 600-700 Hv' dir. Fakat tavlama ile sertlik değerleri arttırılabilir [12]. 400°C' de ısıtılmış Ni-B kaplamalar daha yüksek sertlik sergiler [11]. Isıl işlem sonrası elde edilen sertlik krom kaplamanın sertliği ile kıyaslanabilir [12]. Elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B kaplamanın sertliği ısıtılmış işlem vasıtasıyla intermetalik Ni<sub>3</sub>B çökmesinden dolayı yaklaşık olarak 750 Hv'ye kadar artar. Bu kaplamaların sertliği boron içeriğinin artmasıyla artar; fakat yüksek sürtünme katsayısı ve gevrek kırılmadan dolayı aşınma direnci düşer [12].

Çözelti sıcaklığı arttığı zaman nanokristalin nikelin elektrokimyasal biriktirme hızı ilk önce artar daha sonra azalır. Değer 60°C' de en yüksek seviyesine ulaşır. Fakat nanokristalin nikel kaplamaların mikro sertliği dereceli olarak düşer [4]. Tane boyutu ve mikro yapının kontrol edilmesiyle birlikte metaller mukavetlendirilebilir ve süneklikte herhangi bir düşme olmaksızın veya çok az bir düşme ile sertleştirilebilir. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile çok düşük seviyeli iç gerilime sahip olan kaplamaları içeren yapılar üretmek mümkündür [7]. Elektrokimyasal Ni-P-B mükemmel bir kalıntı gerilim çatlak direnci gösterir [19].

Nikel ve nikel esaslı alaşımlar ve oksitler elektro katalitik aktivite için bilinen malzemelerdir. Elektrokimyasal Ni-Co-B kaplamalar ilginç mekanik özellikleri ile sert bir kaplama olarak karşımıza çıkar. Elektrokimyasal Ni-Co-B kaplamalar su elektrolizinde korozyon dirençli kaplamalardır. Kaplama kalınlığı yaklaşık 20-40 mikrondur. Yüzey sertliği 750-950 Hv' dir. Malzeme iyi bir sertlik ve su elektrolizi için yüksek elektro katalitik aktivite gösterir [3].

## **BÖLÜM 4. KOROZYON**

### **4.1. Giriş**

Korozyon, endüstriyel yatırımların ve üretimin maliyetini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bütün önlemler alınmış olsa bile, korozyon kayıpları tam olarak yok edilemez. Ancak bilinçli bir mücadele ile korozyon kayıpları minimuma indirilebilir. Bu mücadelede mühendislerin performans düzeylerinin yetersiz oluşu da çok önemlidir. Korozyonla mücadelenin temeli ekonomidir. Pratikte problemlerin en ekonomik olarak ve yeterli emniyeti sağlayacak şekilde çözülmesi istenir. Bu çözüm her zaman en iyisi olmayabilir. Bazı halde biraz paslanmaya göz yumularak daha ucuz olan çözüm seçilebilir.

Bu gün gelişmiş ülkelerde gayri safi milli hâsılanın yaklaşık %4'ü metalik korozyon kayıpları için harcanmaktadır. Bu değerin teknolojik olarak az gelişmiş olan ülkelere daha da fazla olması doğaldır [29].

### **4.2. Tanım**

Korozyon, metallerin kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmasıdır [30, 31]. Metaller termodinamik bakımdan kararlı olan, doğada buldukları bileşiklere dönüşme eğilimindedirler.

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır [30].

### 4.3. Sulu Korozyonun Elektrokimyasal Doğası

Yalnız sulu ortamdaki metallerin yüzeyinde değil, atmosfere maruz kalan veya toprak altında bulunan metallerin yüzeyinde de her zaman su veya değişik kalınlıkta su filmi bulunur. Hava ve onun bir bileşeni olan oksijen gazı, atmosferle temas eden her çeşit su içerisinde belirli oranlarda çözünür. Su içinde çözünen oksijen gazı metal yüzeyinde redüklenerek, yani elektron alarak iyonik hale dönmeye meyleder. Eğer redüksiyon için gerekli elektronlar metal tarafından sağlanırsa, elektronlarını oksijene vererek oksitlenen metallerin atomları sulu iyon haline geçer ve böylece metal kimyasal değişime uğrar.

Sulu ortamlarda elektron verme (oksidasyon) ve elektron alma (redüksiyon) şeklinde meydana gelen reaksiyonlara ‘elektrokimyasal reaksiyonlar’ denir. Su içinde, atmosferde ve toprak altında meydana gelen bütün korozyon reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyonlardır. Korozyon olayı korozyon hücresi yardımıyla daha iyi açıklanabilir. Korozyonun meydana gelebilmesi için, korozyon hücresi çevriminin kesintisiz çalışması gerekir. Bu çalışma durumu anottaki kimyasal değişim sonucunda meydana gelen metal iyonlarının çözeltiliye geçmesi sırasında açığa çıkan elektronların, elektronik bir iletken vasıtasıyla katoda taşınmalarıyla gerçekleşir. Metallerde elektronlar elektrik akışına ters yönde hareket ederler. Akım, birim zamanda hareket eden elektronların bir ölçüsü olduğu için aynı zamanda anotta meydana gelen kimyasal değişimin de miktarını gösterir. Katot yüzeyinde harcanan elektronlar, oksijenin ( $O_2$ ) hidroksil (OH) iyonu haline dönmesine neden olur. İyonların sulu çözelti içerisindeki hareketi sayesinde anot ile katot arasında elektrik akımı meydana gelir. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar da anoda giderler. Böylece hücre çevrimi tamamlanmış olur [32].

#### 4.3.1. Elektrokimyasal korozyon ve reaksiyonları

Metallerin sulu çözeltilerdeki korozyonu, elektron alış verişini ile belirlenen oksidoredüksiyon reaksiyonlarıyla el ele giden tipik bir elektrokimyasal olay olup buna elektrokimyasal korozyon denir [33].

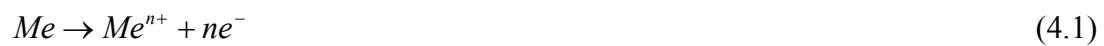


Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğer bölge veya nokta ise çözünür. Potansiyel farkının oluşun nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Metal ve alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik ve ısı farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir [32, 34].
- Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.
- Ortamın katodik olarak redüklenebilen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması potansiyel farkı oluşturabilir [32].

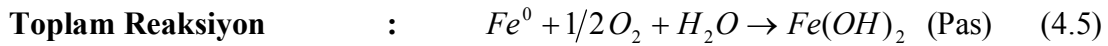
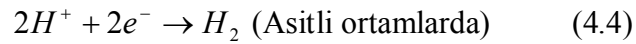
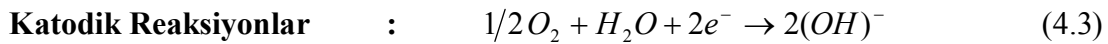
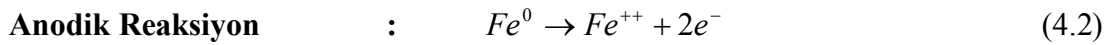
Sıradan bir demir parçası hidroklorik asit (HCl) çözeltisine daldırıldığında hidrojen kabarcıklarının oluştuğu görülür. Demirde bulunan inklüzyonlar, yüzey pürüzlülüğü, yerel gerilmeler, tane yönlenmesi veya ortamda meydana gelen değişimler nedeniyle demir parçasının yüzeyinde çok sayıda anot ve katot bölgeleri oluşur. Anot bölgesindeki pozitif yüklü demir, atom parçanın yüzeyinden ayrılarak pozitif iyonlar halinde sıvı çözeltiliye geçerken negatif yüklü iyonlar metal (demir) içinde kalırlar. Söz konusu elektronlar, çözeltiliden metal yüzeyine ulaşan pozitif hidrojen iyonlarını karşılayarak onları nötrleştirir. Nötr hale gelen bazı atomların bir araya gelmeleri sonucunda hidrojen gazı oluşur. Bu işlem devam ettikçe demir anot bölgesinde oksitlenir ve korozyona uğrar. Parçanın katot bölgeleri ise hidrojenle kaplanır. Çözünen metal miktarı; uygulanan gerilim ve metalin direncine bağlı olan hareketli elektron sayısı veya akım şiddeti ile doğru orantılıdır [23].

Nerst' e göre tüm metallerin ve hidrojenin elektrot potansiyeli ya da çözünme gerilimi adı verilen karakteristik büyüklükleri vardır. Buna göre bir metal suya daldırıldığında, metal iyonları çözeltiliye geçerler. Böylece metal, yüzeyinde bulunan elektronlarla negatif olarak yüklenir.



Osmotik basınçtan dolayı iyonların çözeltiyi terk etmeleri metal yüzeyinde toplanma eğilimleriyle dengelendiğinden çözeltiye geçen metal iyonlarının miktarı çok azdır [33].

Korozyonun sebebi, kararsız haldeki metalin serbest elektronlarını vererek pozitif iyon oluşturması, elektronları alan mukabil malzemenin ise negatif iyon oluşturması neticesinde pozitif iyonlarla negatif iyonlar arasındaki çekim kuvveti ile iyonik bağlı kararlı bir metal bileşiğinin metalin yüzeyinde bir korozyon ürününe, yani pas dönüşerek metali tahrip etmesidir. Korozyon reaksiyonları, bir çift anodik ve katodik reaksiyonların toplamıdır [35].



#### 4.3.2. Polarizasyon

Korozyon reaksiyon hızı, açık devredeki potansiyel farkına, devredeki direnç ve polarizasyona bağlıdır. Polarizasyon, bir metalin potansiyelinde meydana gelen herhangi bir değişiktir. Polarizasyon (4.4) reaksiyonun normal gidişini önleyen engelden kaynaklanır. (4.4) reaksiyonunda moleküler hidrojenin atomik hidrojenden oluşumu zorlukla yürür. Ama  $O_2$  varsa aşağıda oluşan reaksiyon sayesinde (4.4) reaksiyonunu önleyen engel ortadan kalkar ve korozyon olayı devam eder.



Açık sistemlerde çözelti ısıtıldıkça oksijen çözeltiyi terk eder. Bilindiği gibi oksijenin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. Bununla birlikte yaklaşık  $80^\circ C$ ' ye kadar korozyon hızı artar, daha yüksek sıcaklıklarda ise azalır [33].

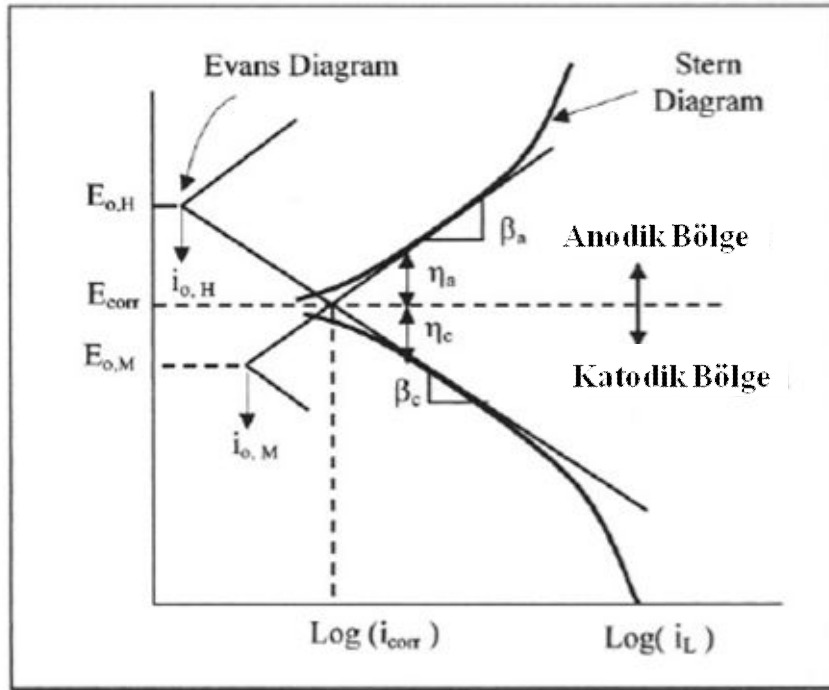
t süresi içinde çözeltiliye geçen metal miktarı  $m$ , Faraday ve Ohm Kanunlarının birleştirilmesiyle ele geçen aşağıdaki denklemle verilmiştir.

$$m = Z(E_C - E_A) / R \quad (4.7)$$

(4.7) denklemine göre direnç azaldıkça korozyon artar. Çok tuz ihtiva eden sular elektrolitik iletkenliklerinin yüksekliğinden dolayı çok koroziftirler. Fakat burada da belirli bir tuz konsantrasyonunun üzerinde korozyon hızı düşer. Çünkü oksijenin çözünürlüğü suyun tuzluluğu arttıkça azalır. Oksijen verebilen maddeler (4.4) denklemine göre depolarizasyon etkisi yaparlar. Bunun sonucu olarak korozyonu uyarırlar. Kompleks yapıcı maddeler de aynı etkiyi yaparlar. Bu maddeler  $Me^{n+}$  iyonlarıyla çözülebilen kompleksler oluşturarak  $Me^{n+}$  konsantrasyonunu azaltarak (4.1) reaksiyonunda dengenin sağa yönelmesini sağlarlar.

Korozyon uyarıcı maddelerden başka inhibitör adı verilen korozyon önleyici maddeler de vardır. Bunlar anodik inhibitörler ve katodik inhibitörler olarak ikiye ayrılır. Metallerde nemli ortamlarda korozyon başlıca iki faktörle belirlenir. Metalin çözeltiliye göre E elektrot potansiyeli ve çözeltinin pH' ı. Her ikisi de potansiyometre ile ölçülür.

Bir metalin potansiyelinde meydana gelebilecek herhangi bir değişikliğe polarizasyon denilmiştir. Eğer üst potansiyel ( $\mu$ ) pozitifse anodik, negatifse katodik polarizasyon söz konusudur. Dışarıdan tatbik edilen bir (i) akım yoğunluğu ile potansiyelde bir değişiklik oluyorsa bu durum bir polarizasyon eğrisi ile gösterilir. Bu eğri dışarıdan uyarılan metal atomlarının çözünmesini gösterir ve anodik polarizasyon eğrisi diye bilinir. Eğrideki lineer kısım aktivasyon polarizasyonu olarak adlandırılır. Lineer çizginin eğimi, bir elektrotta vuku bulan olayların elektriksel çift tabaka içinden ortaya çıkan bir aktivasyon engeline bağlı olduğunu gösterir. Bu yüzden ( $\mu$ ) aktivasyon üst potansiyeli olarak tanımlanır. Metal elektrot,  $E_0$  denge potansiyelinin üstündeki potansiyellerde polarizasyona uğrarsa anot gibi davranır. Daha alt potansiyellerde polarize edilecek olursa katot gibi hareket eder. Şekil 4.1'de bir metal elektrottaki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri görülmektedir [33].



Şekil 4.1. Bir metal elektrottaki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [36]

Polarizasyon diyagramlarına üç faktör etki etmektedir.

- $i.R$  düşüşü,
- Karıştırma hızı ve
- Oksijen aktifliği [33].

#### 4.3.3. Pasifasyon

Bir elektroliz hücresinde anot olarak kullanılan bir metalin yükseltgenerek iyonlaşmasından oluşan katyonlar ile çözeltideki anyonların oluşturduğu az çözünen bir tuz ya da aynı katyonların oksijenle oluşturduğu metal oksidi kendiliğinden metal yüzeyine kaplanmaktadır. Metallerin bu şekilde akım geçişine karşı direnç gösteren bir tabaka ile kaplanmasına pasifleşme adı verilir. Eğer oluşan tabaka yeterli derecede gözenekli değilse yani çözelti ile elektrot arasındaki teması tümüyle engelliyorsa metal anot işlevini yitirmektedir. Metallerin pasifleşmesi onları korozyona karşı korumaktadır.

Akım yönü değiştirilerek oluşan tabakanın çözünmesiyle pasiflik ortadan kaldırılabılır. Demir, krom, kobalt ve nikel gibi metaller görünen bir tabakaya sahip olmadan da pasifleşebilmektedir. Çoğu metaller havada kendiliğinden pasifleşmektedir. Bu pasiflik metal elektroliz hücresinin katoduna alınarak ortadan kaldırılır [37].

#### **4.4. Korozyon Türleri**

##### **4.4.1. Homojen dağılımlı (üniform) korozyon**

Üniform korozyon korozyonun en bilinen şeklidir. Bu korozyon kimyasal veya elektrokimyasal bir reaksiyonla karakterize edilir. Reaksiyonlar tüm yüzey üzerinde eşit dağılımlı olarak meydana gelir. Metal gittikçe incelir.

En yaygın korozyon türü olarak, homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla çok yüksektir. Ancak en az korkulan korozyon türüdür. Homojen dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuvar deneyleri ile saptanabilir. Böylece metal parçanın faydalı ömrü büyük bir yaklaşıkla tahmin edilebilir. Üniform korozyon uygun yüzey kaplamaları, ortama ilave edilen inhibitörler ve katodik koruma ile kontrol edilebilir [38].

##### **4.4.2. Galvanik korozyon**

İletken bir ortamda bulunan iki farklı metal arasında genellikle bir potansiyel farkı mevcuttur. Bu metaller birbirine temas ediyorsa veya aralarında akım geçişine müsait bir ortam içinde bulunuyorlarsa, ikisi arasında elektron akışı meydana gelir. Bu durumda korozyona direnci daha az olan metalin korozyonu genellikle artarken korozyona karşı direnci fazla olan metalin korozyonu azalır. Az dayanıklı metal anot, dirençli metal ise katot olarak davranır. Katot olarak davranan metal çok az korozyona uğrar [38].

#### 4.4.3. Aralık korozyonu

Malzeme veya malzemelerden üretilen çeşitli sistemlerde bulunan dar aralıklarda meydana gelen bir korozyon türüdür. Aralığı oluşturan eleman veya parçaların her ikisinin de metal olması gerekmez. Bu korozyon malzemede bulunan çatlaklarda kir ve tufal tabakalarının altında veya makine parçalarının montajında giderilmeyen dar bölge ve aralıkların içinde başlar. Göz önünde bulunmayan bölgelerde meydana geldiği için kolayca fark edilmeyebilir. Söz konusu korozyon, aralık içerisindeki elektrolitte bulunan oksijenin az olması nedeniyle meydana gelir [32].

#### 4.4.4. Oyuklu korozyon

Metal yüzeyinde çok küçük bir bölgede çukur oluşturarak meydana gelen korozyon olayıdır. Çoğu zaman oluşan çukurlar gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Çukurların derinliği genellikle çapları kadardır. Bu korozyon en tehlikeli korozyon türüdür. Çok az malzeme kaybı olmasına rağmen, ekipman kısa sürede devre dışı kalabilir. Bu korozyon türü, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Eğer metal ve çevre şartları uygunsa, bu anodik reaksiyon birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonla hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur [23]. Çukurcuk korozyonu, genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda görülür. Sodyum klorür ve oksijen bakımından zengin olan deniz suyu çukurcuk korozyonu için en uygun ortamı oluşturur [32].

#### 4.4.5. Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyon, taneler arasındaki sınır çizgilerinde meydana gelir. Bu bölgelerde metallere göre daha küçük derişimlerde bulunur. Bu nedenle sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluşturur [39]. Korozyon olayının malzemenin tane sınırlarına yakın bölgelerinde yoğunlaşması sonucunda ortaya çıkan bir bozunma türüdür. Bu korozyon, metal veya alaşımların tane sınırlarıyla diğer bölgeleri arasında bir gerilim farkının meydana gelmesi durumunda ortaya çıkar. Bu tip korozyon, bir katı çözelti içerisinde bir fazın çökmesi

sonucunda meydana gelir. Tane sınırlarındaki çökeltmenin hızlı olması nedeniyle tane sınırlarına yakın bölgeler çökeltiyi oluşturan element bakımından fakirleşir. Bu durum, tane sınırlarıyla diğer bölgeler arasında bir gerilim farkı oluşturur ve sonuçta tane sınırları tercihli olarak korozyona uğrar. Bu şekilde meydana gelen korozyon sonucunda taneler bütünlük ve şekillerini korurken taneler arasındaki bağ bozunuma uğrar [32].

#### **4.4.6. Seçimli korozyon**

Seçimli korozyon, bir alaşımda elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşmasıdır. En bilinen örnek pirinç alaşımlarından çinkonun seçimli korozyonudur. Aynı olay diğer alaşımlarda da olur. Al, Fe, Co, Cr ve diğer elementler bu şekilde korozyona uğrayabilir [38].

#### **4.4.7. Erozyon korozyonu**

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyon korozyonunun tipik bir görünüşü vardır. Akış yönünde göz ile görünen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlak oluklar oluşur. Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik öyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşamaz ve metal korumasız kalan bu bölgelerde şiddetle korozyona uğrar. Hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda, örneğin borular, dirsekler, valfler, pompolar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler, kondensörler, orifisler, türbin paletleri gibi cihazlarda erozyon korozyonu söz konusu olabilir. Erozyonlu korozyon olayına etkiyen en önemli faktör, akışkanın akış hızıdır. Akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar. Akışkan içinde katı partikül bulunması, olayın şiddetini artırır. Korozyon sonucu oluşan küçük bir oyuk türbülans etkisiyle erozyonlu korozyon olayını başlatıcı etken olur [29].

#### 4.4.8. Gerilmeli korozyon

Gerilmeli korozyon, gerilme ve korozyon etkisiyle metal malzemelerde meydana gelen bozunma olarak tanımlanabilir. Bu korozyon, tane sınırlarında çatlak oluşturarak malzemelerin dayanımını azaltır. Bozunma parça yüzeyinde bulunan çatlaklarda veya gerilme yığılmasına yol açan diğer geometrik düzgünsüzlüklerde başlar. Gerilmeli korozyonun en belirgin özelliği, kimyasal ve mekanik etkilerin birbirini destekler nitelikte olmasıdır. Gerilmeli korozyon, korozif ortamda bulunan metal malzemelerde çekme gerilmesi etkisiyle çatlak oluşması ve ilerlemesi şeklinde meydana gelen bir olaydır [32].

#### 4.4.9. Hidrojenle bozunma

Hidrojenin mevcudiyetinde metalin görmüş olduğu mekanik zarara genel olarak hidrojenle bozunma denir. Hidrojenle bozunma başlıca 4 sınıfa ayrılır;

- Hidrojen boşluklanması,
- Hidrojen kırılabilirliği,
- Dekarbürizasyon ve
- Hidrojen korozyonu.

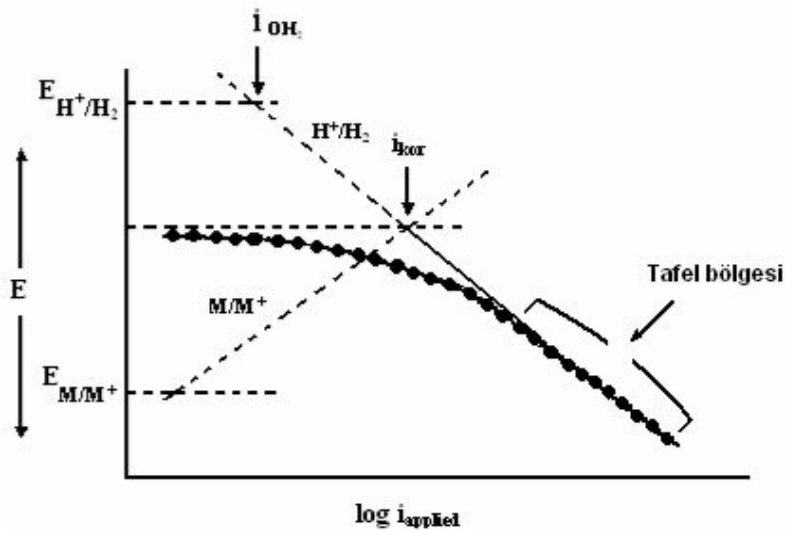
Hidrojen boşluklanması hidrojenin metale nüfuzuyla meydana gelir. Hidrojen kırılabilirliği da hidrojenin metale nüfuzuyla meydana gelir ve bunun sonucunda gerilme mukavemeti ve kolay şekil verebilme özelliği kaybolur. Dekarbürizasyon veya çelikten karbon kaybı, yüksek sıcaklıklarda hidrojenle meydana gelir. Dekarbürizasyon çeliğin mukavemetini azaltır. Hidrojen korozyonu, hidrojenle alaşımın bir komponenti arasında yüksek sıcaklıklarda bir reaksiyonun meydana gelmesiyle olur [38].



## 4.5. Korozyon Hızını Ölçme Metotları

### 4.5.1. Tafel ekstrapolasyon metodu

Deneyel olarak bulunmuş olan polarizasyon eğrileri korozyon hızını hesaplamada kullanılabilir (Şekil 4.2). Korozyon hızının hesaplanmasında tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemleri kullanılır.



Şekil 4.2. Deneysel polarizasyon eğrileri [38]

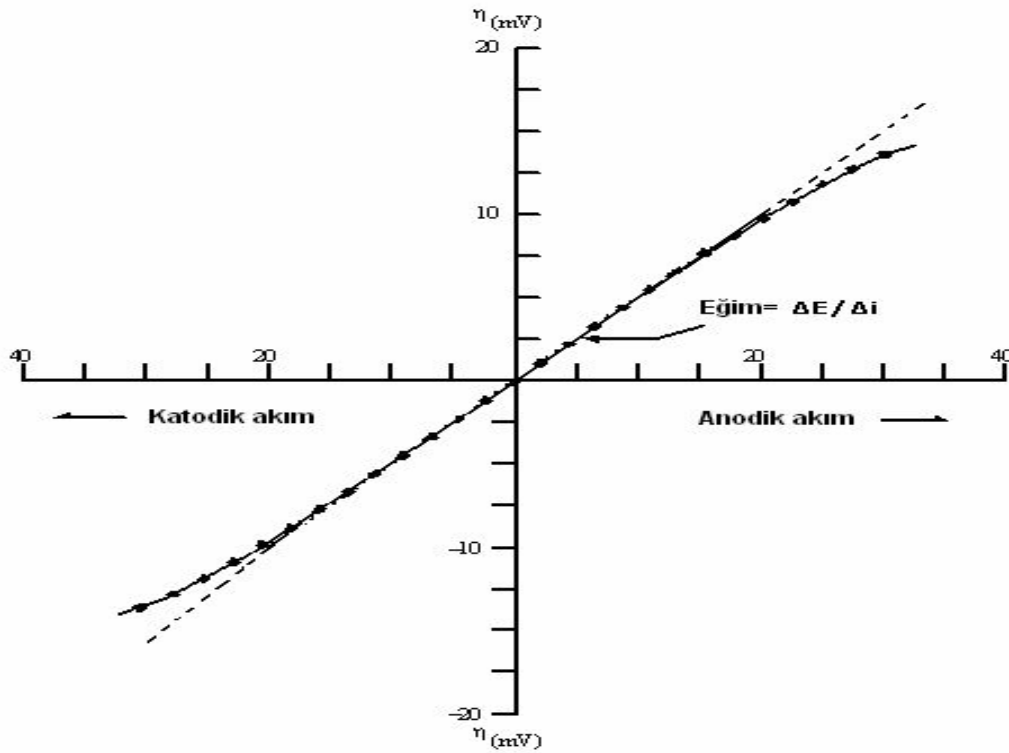
Tafel ekstrapolasyonu, Şekil 4.2' de görülen doğrusal bölgeden yararlanılmasıdır. Bu bölgeye tafel bölgesi, eğimine de tafel eğimi denir. Daima katodik yönde çalışılır. Ekstrapolasyon ile  $i_0$  ve  $\beta$  terimleri bulunabilir. Bunlar biliniyorsa korozyon hızı da hesaplanabilir. Bir metal hidrojen reaksiyonu ile çözünüyorsa korozyon akımı aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanabilir.

$$E_{\text{kor}} = -[ 0,0592 \cdot \text{pH} + \beta \log \frac{i_{\text{kor}}}{i_0} ] \quad (4.8)$$

Tafel ekstrapolasyonu korozyon hızının tayini oldukça çabuk sonuç verir. Genellikle sonuçlar da büyük bir yaklaşıklıkla doğrudur. Fakat birden fazla indirgenme reaksiyonu varsa veya konsantrasyon polarizasyonu büyük ise tafel

bölgesi kaybolur ve ekstrapolasyon güçleşir. Böyle bir durumda lineer polarizasyonuna başvurmak icap eder (Şekil 4.3) [38].

Bu metotta, korozyon potansiyeli yakınında potansiyel değerleri oluşturacak dış akımlar uygulanır. Bu da genellikle 10 mV' luk bir sınır içinde kalır. Korozyon potansiyeli yerine aşırı voltaj değerleri alınarak bununla tatbik edilen anodik ve katodik akım arasında bir grafik çizilir.



Şekil 4.3. Lineer polarizasyon eğrisi [38]

Bu lineer polarizasyon diyagramının eğimi  $\Delta E / \Delta i$ ' yi verir. Teorik ve deneysel olarak aşağıdaki bağlantının varlığı tespit edilmiştir.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a}{2,3(i_{kor})} \cdot \frac{\beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (4.9)$$

$$i_{kor} = 0,026 \cdot \left(\frac{\Delta i}{\Delta E}\right) \quad (4.10)$$

Bu metodla korozyon hızı çok süratli bir şekilde ölçülebilir. Ayrıca çok küçük korozyon hızlarını da belirlemek mümkündür [38].

#### **4.5.2. Polarizasyon direnç metodu**

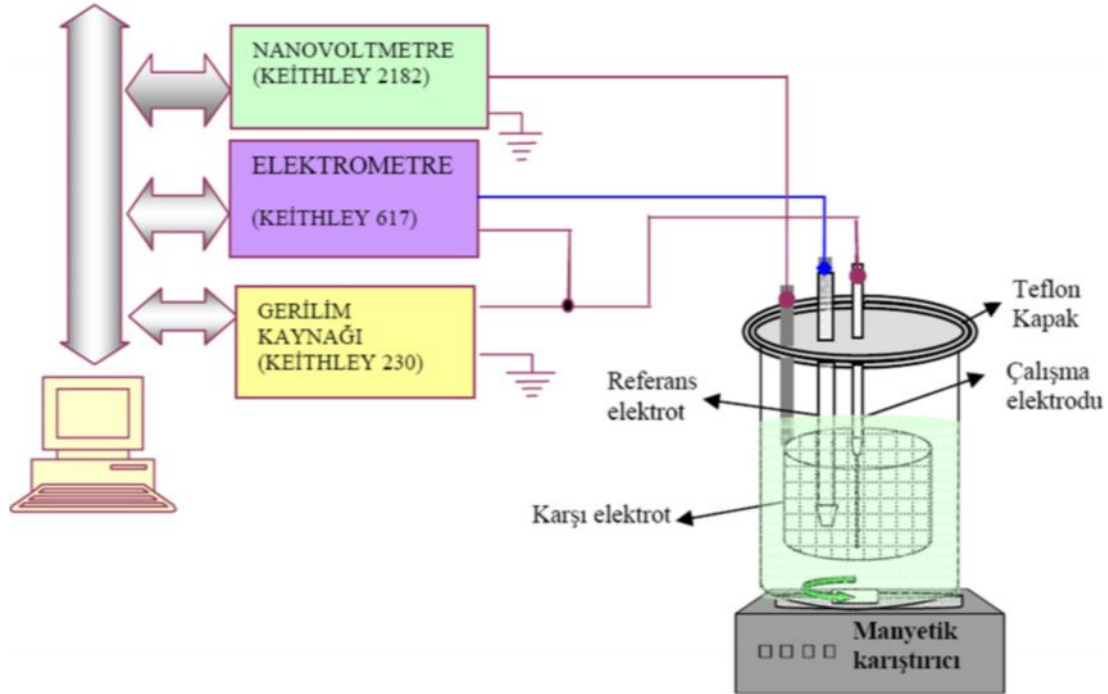
##### **4.5.2.1. Galvanostatik yöntem**

Galvanostatik yöntem biri üç elektrot, diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrotu, diğeri yardımcı elektrot ve öteki ise referans elektrodu olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrotu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz [40].

##### **4.5.2.2. Potansiyodinamik yöntem**

Bir metalin korozyon hızı, bir dış devre yardımı ile potansiyeli ayarlanmak suretiyle değiştirilebilir. İşte böyle bir dış devrede kullanılan ve potansiyeli istendiği zaman sabit tutup, istendiği zaman değiştirmeye yarayan alete potansiyostat denir. Şekil 4.4'de potansiyostat sistemi görülmektedir. Potansiyostat yardımı ile genellikle anodik polarizasyon eğrileri elde edilmektedir. Potansiyodinamik yöntemde, potansiyostatın voltajı bir elektrik motoru yardımıyla sürekli olarak değiştirilirken akım sürekli olarak ölçülür [38]. Potansiyeli kontrol edilen elektroda çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan elektroda karşı elektrot, üzerinden akım geçmeyen ve sistemdeki potansiyelin kontrol edilmesinde kullanılan elektroda ise referans elektrot denir. Çalışma ve karşı elektrot arasına uygulanan gerilim ( $E_h$ ), iki yüzey arasındaki potansiyel farkı ve çözelti içerisindeki gerilim düşmesinin ( $iR$ ) toplamıdır. Çözeltide oluşabilecek herhangi bir nedenden dolayı sisteme uygulanan potansiyelde değişme meydana gelecektir. Sistemde kullanılan referans elektrot çözelti içerisindeki potansiyel değişiminin görüntülenmesinde ve sistemin sabit gerilim altında kalmasını

sağlamaktadır. Referans elektrot sayesinde potansiyelin başlangıç ( $E_h$ ) değerine çekilmesi olayına geri besleme denir [21].



Şekil 4.4. Potansiyostat sistemi [21]

#### 4.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Çeşitli frekansların küçük genişlikte değişen potansiyel sinyallerine karşı korozyona uğrayan elektrotların verdiği cevap elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) analiz edilir. EIS, prensipte elektrokimyasal kinetiklere ilişkin birçok parametreleri saptayabilir. EIS, geleneksel doğru akım metotlarının tüm avantajlarına sahiptir. Hassas bir yöntemdir. Yerinde incelenebilir ve test için sık sık sıcaklık ve konsantrasyonu artırma gibi yapay hızlandırma faktörleri gerekmez. Ancak test için kullanılan donanım pahalı, çalışması ve bakımı zordur. Korozyon reaksiyonları yavaştır, çok daha ucuz donanımla çok basit elde edilen doğru akım ölçümlerine yakın düşük frekans ölçümleri gerektirir. Bununla birlikte ilave frekans, doğru akım ölçümlerinden elde edilemeyen önemli mekanik bilgi sağlayabilir [41].

Alternatif akım (A.C.) impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılır. Alternatif akım impedans yöntemi ile Nyquist eğrileri elde edilir [42].

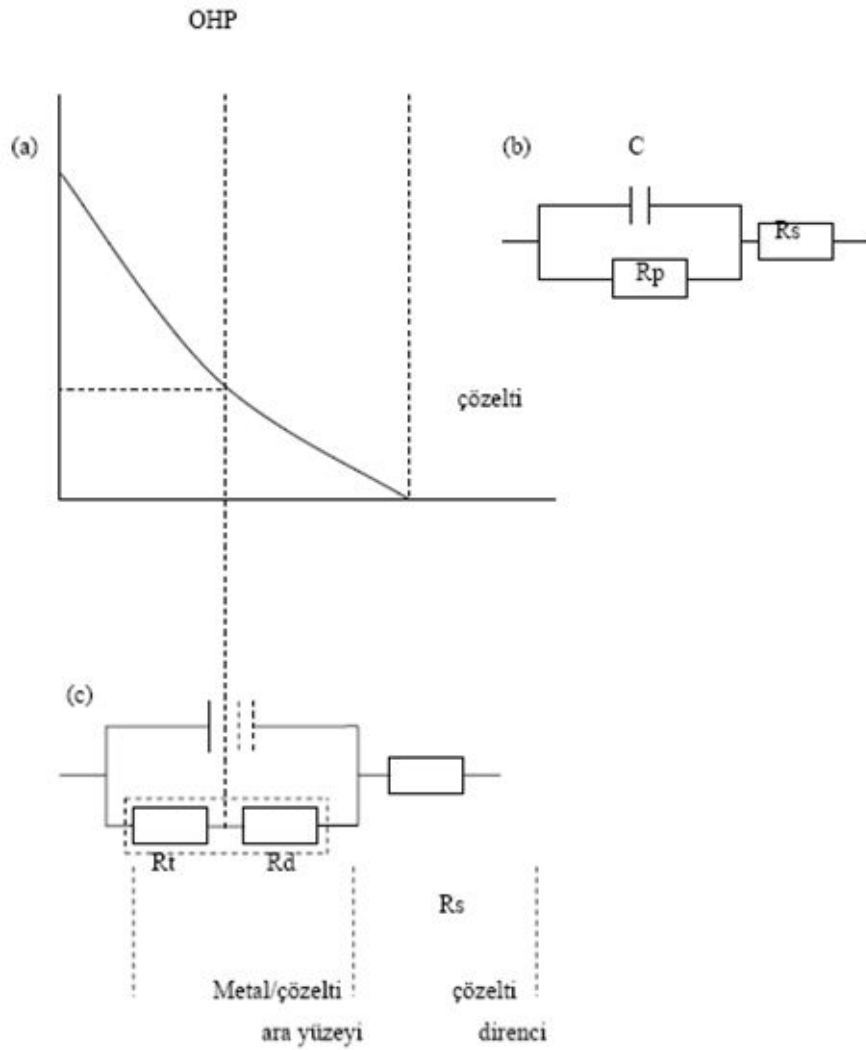
$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+j\omega C R_p} \quad (4.11)$$

Burada Z toplam impedansı,  $R_s$  çözelti direncini,  $\omega$  alternatif akım frekansını ( $\omega = 2\pi f$ ) göstermektedir ve  $j = \sqrt{-1}$  'dir.

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega C R_p)^2} \quad (4.12)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_p^2}{1+(\omega C R_p)^2} \quad (4.13)$$

( $Z''$ ) kompleks impedans olarak tanımlanmakta olup (4.12) ve (4.13) bağıntıları arasında  $\omega$  yok edilirse yarım daire denklemi elde edilir [42]. Şekil 4.5'de metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı ve ara yüzeyin elektronik eş değeri olan devre şemaları görülmektedir.



Şekil 4.5. (a) Şematik olarak metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı, (b) Ara yüzeyin kabul edilen elektronik eş değer devre şeması, (c) Önerilen yeni şema (M: Metal, E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, E': Zeta potansiyeli, OHP: Dış Helmholtz tabakası, C: Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R<sub>t</sub>: Yük transfer direnci, R<sub>d</sub>: Difüz tabaka direnci, R<sub>p</sub>: Polarizasyon direnci, R<sub>s</sub>: Çözelti direnci [42]

Alternatif akım impedansı yöntemi ile değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma nedeni olarak korozyonun olduğu çift tabaka bölgesinde olduğu düşünülen kondansatörün gerçek bir kondansatörden farklı davranmasıdır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır [42].

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **5.1. Çalışmanın Amacı**

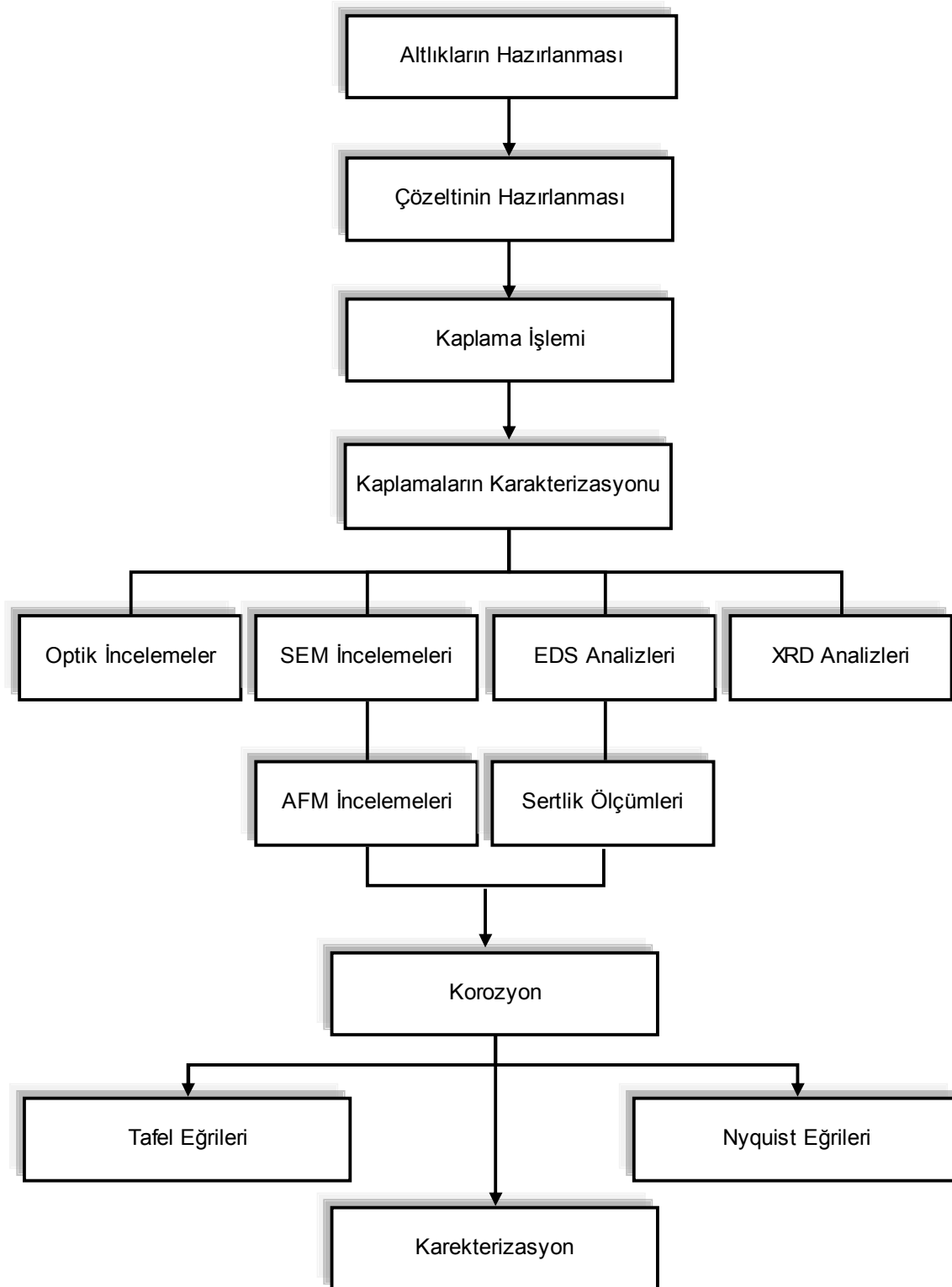
Bu çalışmada, elektrokimyasal metotla Ni-B esaslı kaplamalar üretilmeye çalışılmış, üretilen bu kaplamalar için optimum şartlar belirlenerek elde edilen kaplamaların NaCl ortamındaki korozyon davranışı araştırılmıştır.

### **5.2. Çalışma Prosedürü**

Şekil 5.1’de yapılan çalışmada takip edilen işlemlerin sıralaması görülmektedir.

#### **5.2.1. Altlıkların hazırlanması**

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak 20 mm çapında 2 mm kalınlığında disk şeklinde AISI 1020 düşük karbonlu çelik numuneler kullanılmıştır. Bu tür kaplamalarda altlık hazırlama son derece önemli bir işlem olduğu için sırasıyla mekanik işlemle temizleme, ultrasonik temizleme ve asite daldırma işlemleri uygulanmıştır. Mekanik işlemle temizlemede 320 grid’lik zımpara ile zımparalama işlemine başlanmış, sırasıyla 400, 600, 800, 1200 ve 2400 grid’lik SiC zımparadan geçirilerek 0.05 µm’lik alümina ile parlatmayla işlem tamamlanmıştır. Parlatma sonrası numuneler aseton içerisinde 50°C’de yaklaşık 5 dakika süre ile ultrasonik olarak temizlenmiş, daha sonra hem temizlik açısından hem de yüzeyi hafif pürüzlendirmek için 10 sn süre ile %10’luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılmıştır. En son kademede ise altlık numuneler bol saf su ile iyice yıkanmış ve kurutulmuştur.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırasının şematik gösterimi



### 5.2.2. Çözeltinin hazırlanması

Nikel kaynağı olarak  $\text{NiSO}_4$  ve  $\text{NiCl}$ , bor kaynağı olarak borondimetilamin (BDA) ve borik asit kullanılmıştır. Gerekli kimyasallar hassas terazide tartıldıktan sonra, saf su kullanılarak manyetik karıştırıcı bir ısıtıcıda ısıtma ve karıştırma işlemiyle 50 ml'lik çözelti hazırlanmıştır. Kaplamalarda kullanılan çözeltinin bileşimi ve diğer kaplama şartları Tablo 5.1'de görülmektedir.

Tablo 5.1. Çözeltinin kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

<b>BANYO KOMPOZİSYONU</b>	
NiCl	2,25 gr
NiSO <sub>4</sub>	12 gr
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 gr
Borondimetilamin	Değişik oranlarda
<b>ÇALIŞMA ŞARTLARI</b>	
Banyo Sıcaklığı	45 ± 3°C
Karıştırma Hızı	750 rpm
pH	1,5 ve 3,5
Kaplama Süresi	1200, 1800 ve 2400 sn
Akım	20, 40, 60, 80 ve 100 mA

### 5.2.3. Kaplama işlemi

Kaplama işlemi, Gamry marka potansiyostat/galvanostat cihazında, pyreks bir cam hücre içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin, referans elektrotu olarak doymuş kalomel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ise zaten altlık malzeme olarak kullanılan AISI 1020'dir. Çözeltinin sıcaklığı 45°C'de, karıştırma hızı ise 750 rpm'de sabitlenmiştir. Kaplama parametreleri olarak değişik pH, süre, akım ve BDA miktarı denenmiştir. Kaplama sonrası bazı numunelere 400°C'de 1 saat süre ile argon atmosferinde ısıl işlem uygulanmıştır.

## 5.2.4. Kaplamaların karakterizasyonu

### 5.2.4.1. Optik-SEM incelemeleri ve EDS analizleri

Üretilen kaplamaların mikroyapılarının optik mikroskop ve SEM ile incelenebilmesi için geleneksel numune hazırlama prosedürü takip edilerek ilk önce zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, yarı otomatik bir cihazda, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2400 numaralı SiC zımparalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki parlatma kademesinde parlatıcı olarak 0.05  $\mu\text{m}$ 'lik alümina solüsyon kullanılmıştır. Numunelerin optik mikroskop ile incelenmesi NIKON ECLIPSE L 150 marka bir cihazla gerçekleştirilmiş, optik mikrograflar aynı cihaza monte edilmiş Coolpix E 5400 marka bir fotoğraf makinesi ile çekilmiştir. SEM incelemeleri ise Jeol JSM 5600 marka bir taramalı elektron mikroskobu yardımı ile yapılmıştır.

### 5.2.4.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

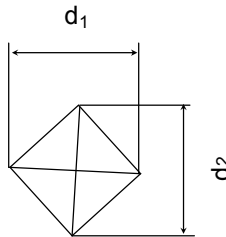
Bu yöntemde çok kısa dalga boyuna sahip bir x-ışını demeti, analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Bu paternlerin standart paternlerle karşılaştırılması sonucu, numunenin fazları saptanmış olur. Standart patern olarak ASTM kartları kullanılır. Çalışmalarımızda kaplamaların XRD analizleri RIGAKU marka bir cihazla  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen paternlerden gerekli çözümlenmeler yapılarak numunelerin fazları tespit edilmiştir [43].

### 5.2.4.3. AFM çalışmaları

Kaplamaların yüzey topografyası AFM çalışmalarıyla incelenmiştir. Quesant marka bir AFM ile 3 Hz tarama hızında 1000 çözünürlükte çalışmalar gerçekleştirilmiş ve inceleme için  $3 \times 3 \mu\text{m}$ 'lik bir alan taranmıştır.

#### 5.2.4.4. Sertlik değerleri ölçümü

Metaloğrafik olarak hazırlanan numunelerin sertlik değerleri Future-Tech. FM 700 marka bir mikrosertlik test cihazı yardımıyla Vickers sertlik olarak ölçülmüştür. Uygulanacak yük, çatlak oluşturmıyacak şekilde ve meydana gelen izin köşegenlerinin kolayca görülebileceği bir uzunlukta olması dikkate alınarak deneme ile belirlenmiş, numunelere 10 sn süreyle 50 gr yük uygulanmış ve sertlik değerleri aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümler her numunenin 3 farklı bölgesinden alınarak gerçekleştirilmiş ve daha sonra aritmetik ortalamaları alınmıştır.



$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (5.1)$$

Burada  $d$  izin taban köşegen uzunluğu (mm) ve  $P$  ise kg olarak uygulanan yüküdür.

#### 5.2.5. Korozyon deneyleri

AISI 1020 üzerine kaplanmış Ni-B esaslı kaplamaların tuzlu su içerisindeki korozyon davranışını incelemek için, %3.5 NaCl içeren destile su ile hazırlanmış, pH'ı 5.96 olan çözelti kullanılmış, korozyon deneyleri açık atmosferde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneylerinde kullanılan numuneler kaplama sonrası herhangi bir ısıl işleme tabii tutulmamıştır. Deneyler, GAMRY INSTRUMENTS PC14/750 potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak pyrex bir cam hücre içerisinde 3 elektrot tekniği ile yapılmıştır. Referans elektrot olarak kalomel  $Ag/AgCl_3$  (Doymuş KCl çözeltisi), yardımcı elektrot olarak grafit çubuk kullanılmıştır. Çözeltiye maruz kalan numune alanı dışındaki kısımlar izole edilmiştir. Kaplamaların korozyon davranışını potentiodynamic polarizasyon (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Potentiodynamic polarizasyon ölçümleri -1;1 arasında voltaj uygulanarak 5 mV/s hızda yapılmıştır. Korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu Tafel extrapolation methodu

kullanılarak tespit edilmiştir. EIS çalışmaları  $10^5$  ve  $10^{-2}$  Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu sayede çeşitli şartlarda üretilmiş kaplamaların ve kaplanmamış numunenin korozyon davranışları birbiriyle kıyaslanmıştır. Şekil 5.2’de korozyon deneylerinin yapıldığı cihazın görüntüsü yer almaktadır.



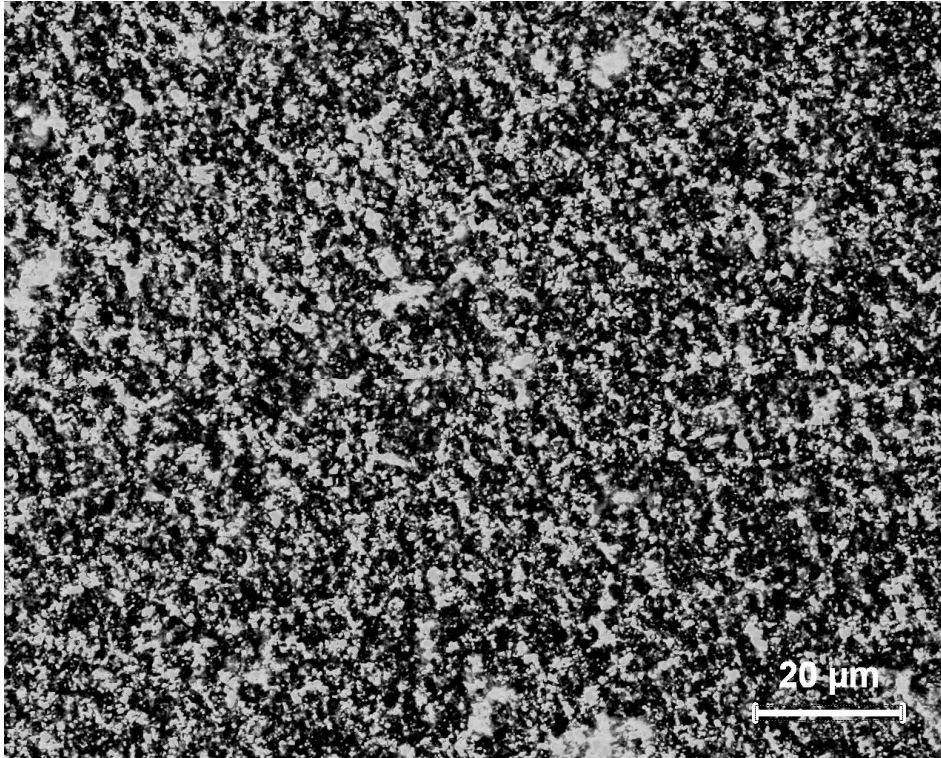
Şekil 5.2. Korozyon deney düzeneği

## **BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR**

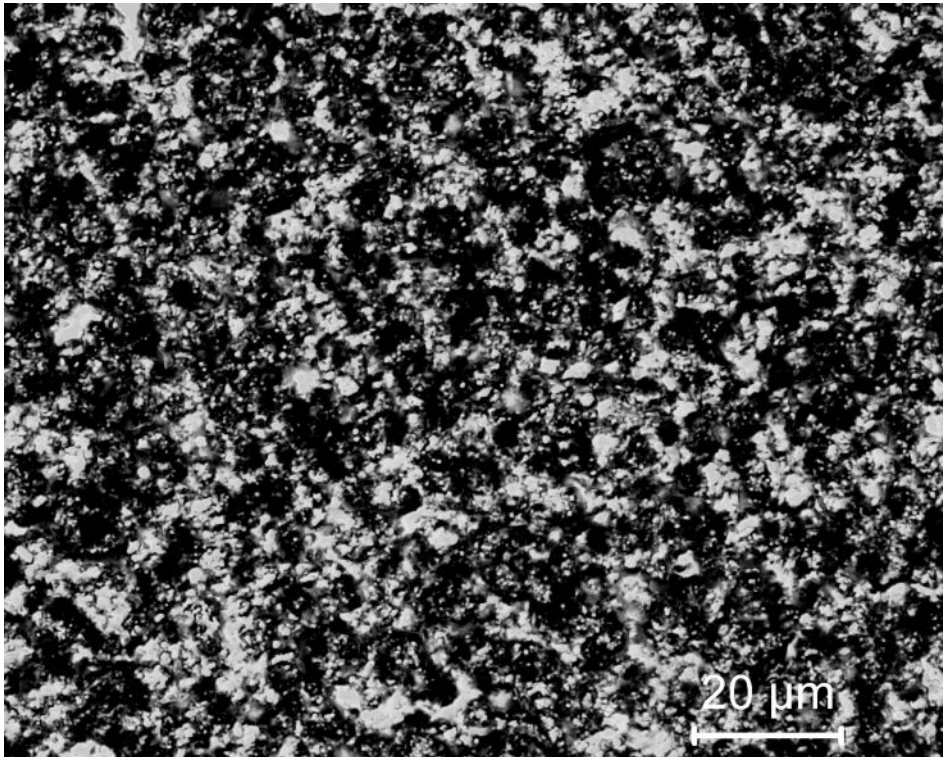
### **6.1. Karakterizasyon**

#### **6.1.1. Optik-SEM incelemeleri ve EDS analizleri**

AISI 1020 çelik altlıklar yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan kaplamaların optik incelemeleri ısıtma işlem öncesi ve ısıtma işlem sonrası hem yüzeyden hem de enine kesitten yapılmıştır. Şekil 6.1'de ısıtma işlem öncesi ve sonrası kaplama yüzeyinden çekilmiş optik mikrograflar görülmektedir. Mikrograflardan görüldüğü gibi iki farklı renkte taneler söz konusudur. Bu taneler ısıtma işlem öncesi daha küçük iken, ısıtma işlem sonrası boyutları artmaktadır. Detaylı bir yüzey görüntüsü alabilmek için SEM ile inceleme yapılmış ve elde edilen SEM görüntüsü farklı büyütme oranlarında Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.1-2'den de görüldüğü gibi iki farklı oluşum söz konusudur. Biri katmanlı bir yapı, diğeri ise bunlar arasında daha düz görünen bir yapıdır. Ayrıca yapıda çok küçük taneler de görülmüştür. Ama yapılan EDS analizlerinden bunların temel yapı değil de empürite olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.3 yüzeyden alınan görüntüler üzerinde yapılan EDS analizlerinin sonuçlarını, Şekil 6.4 ise elementel dağılım haritalarını göstermektedir.

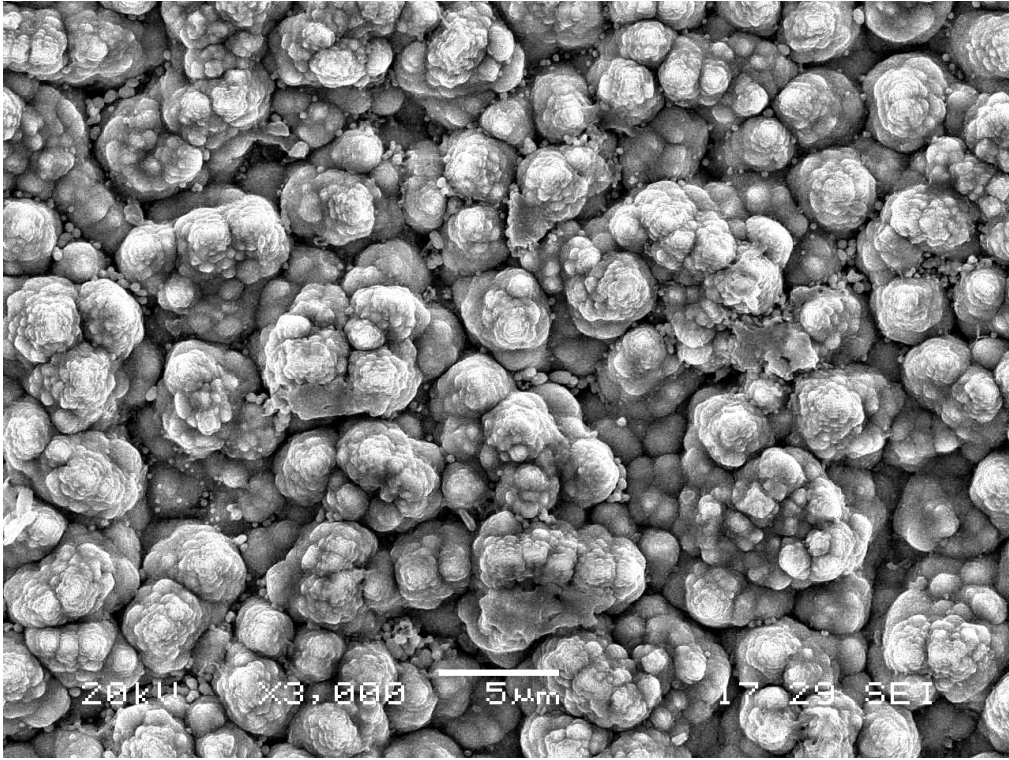


(a)

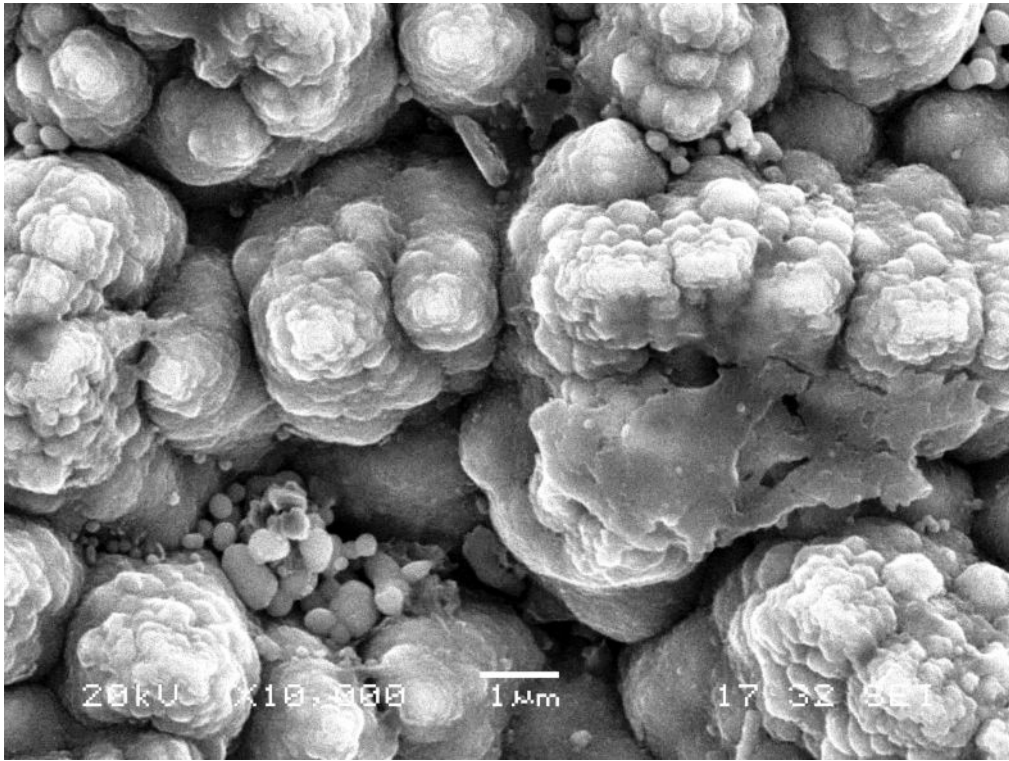


(b)

Şekil 6.1. Kaplamaların yüzeyden alınan optik mikrosafı, (a) ısıl işlem öncesi, (b) ısıl işlem sonrası

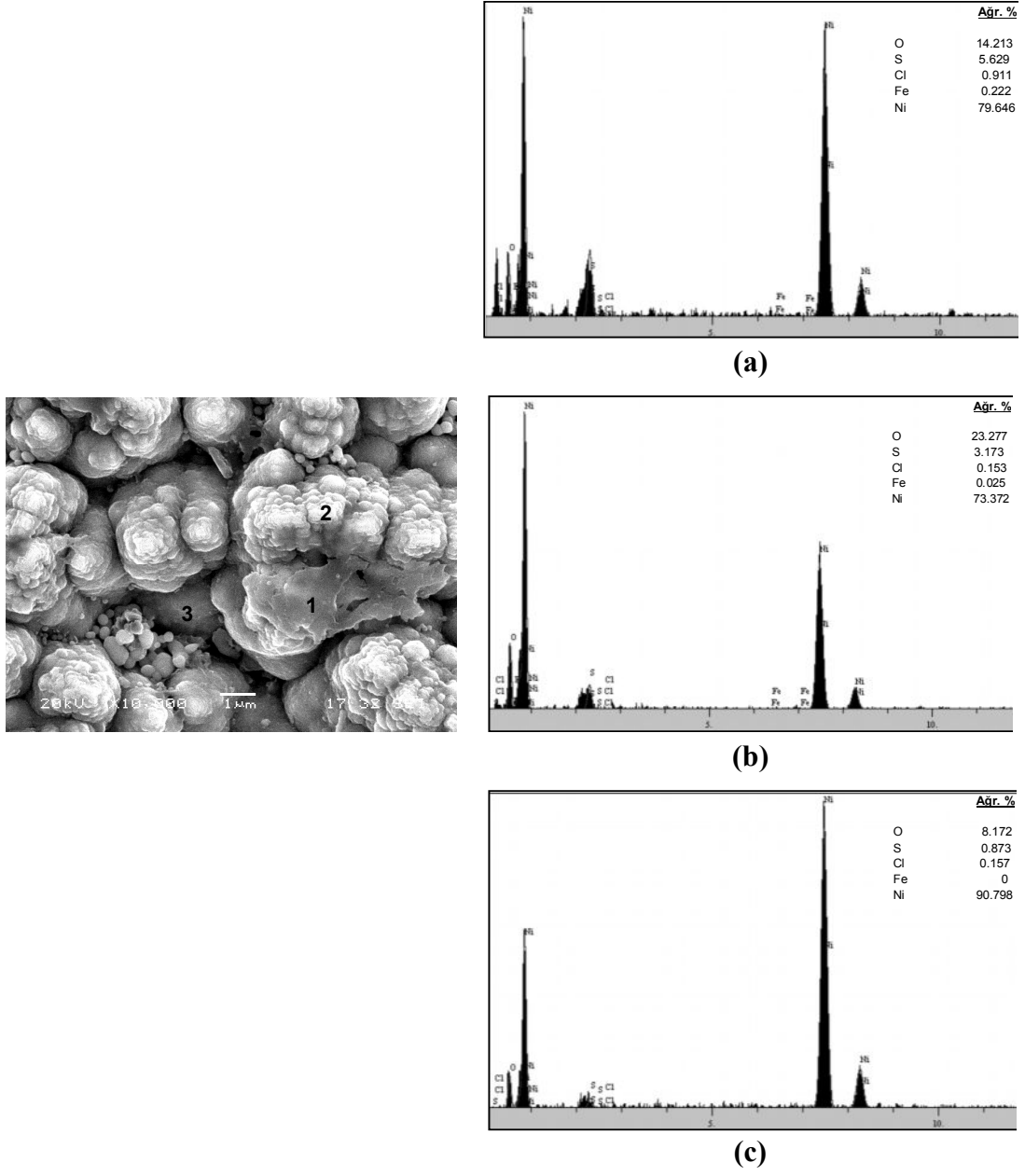


(a)



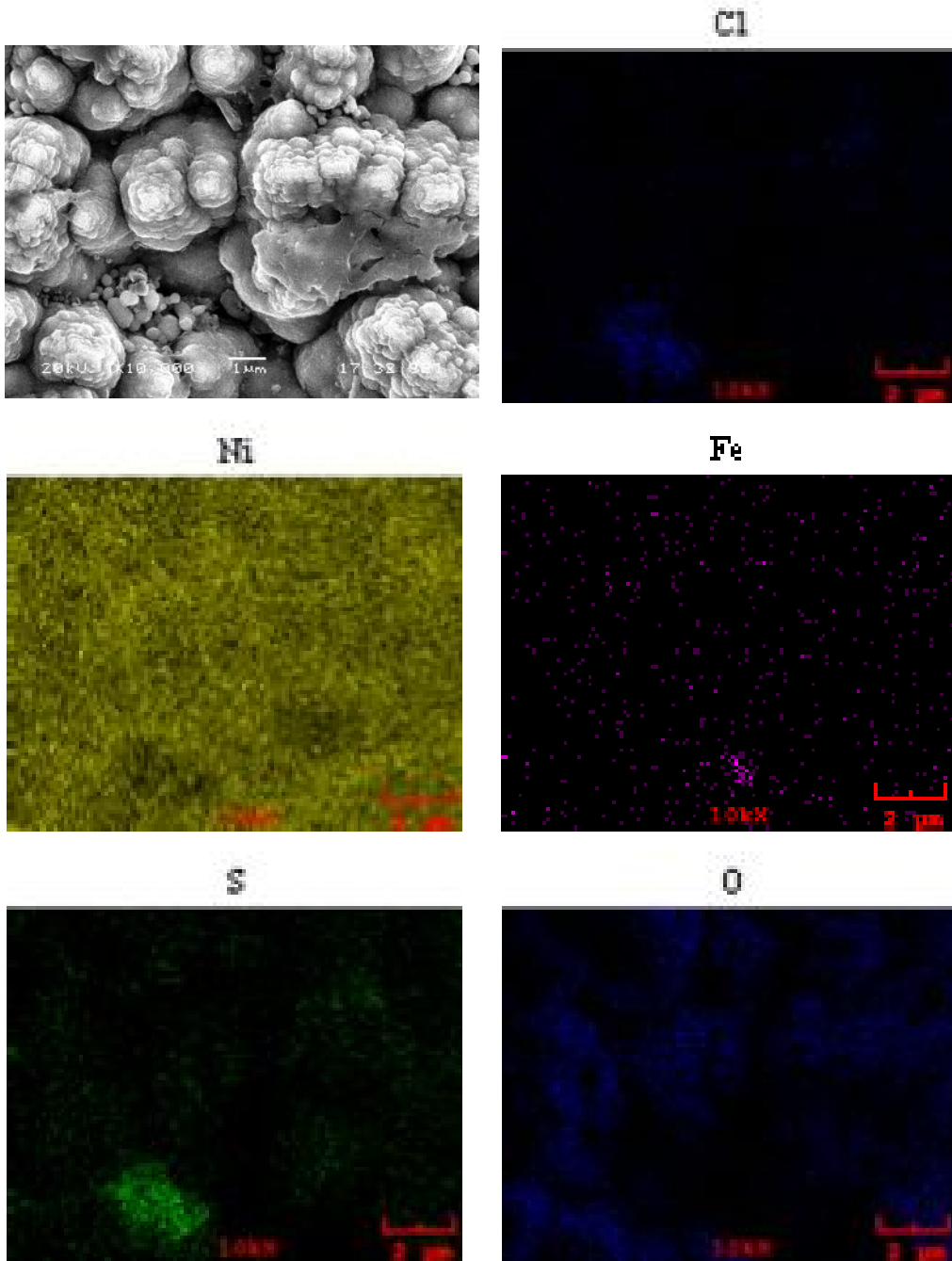
(b)

Şekil 6.2. Kaplamaların farklı büyütmelerde ısıt işlemler sonrası yüzeyden alınan SEM mikrografları



Şekil 6.3. Kaplamaların ısıtılma sonrası SEM mikrografi ve (a) 1 nolu, (b) 2 nolu ve (c) 3 nolu tanenin EDS analizleri

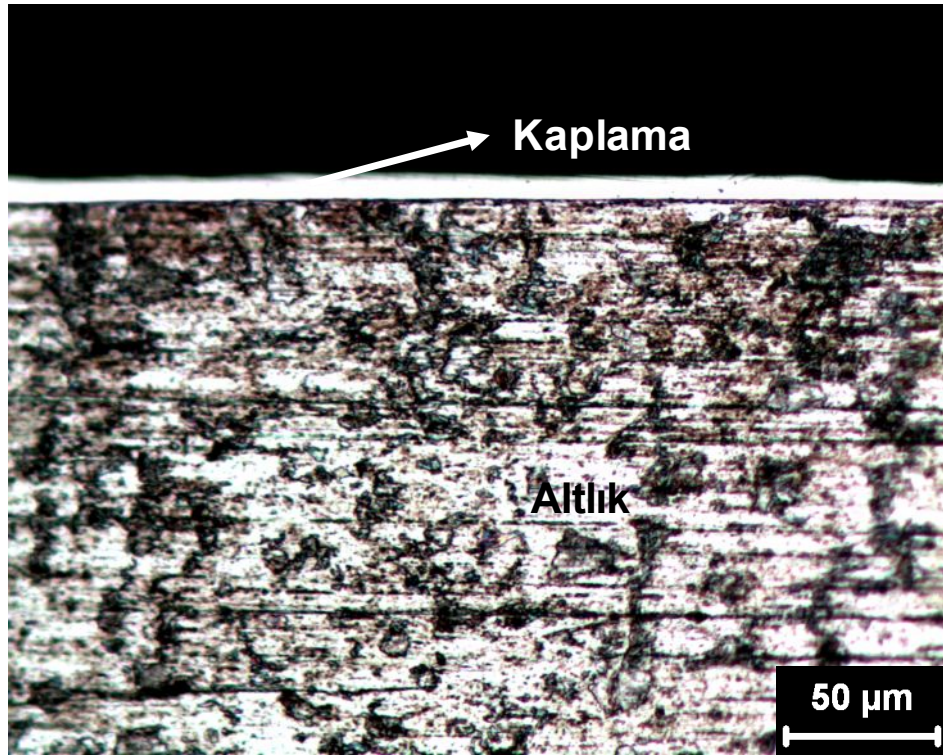




Şekil 6.4. Yüzeiden alınan görüntüler üzerinde yapılan elementel dağılım haritaları

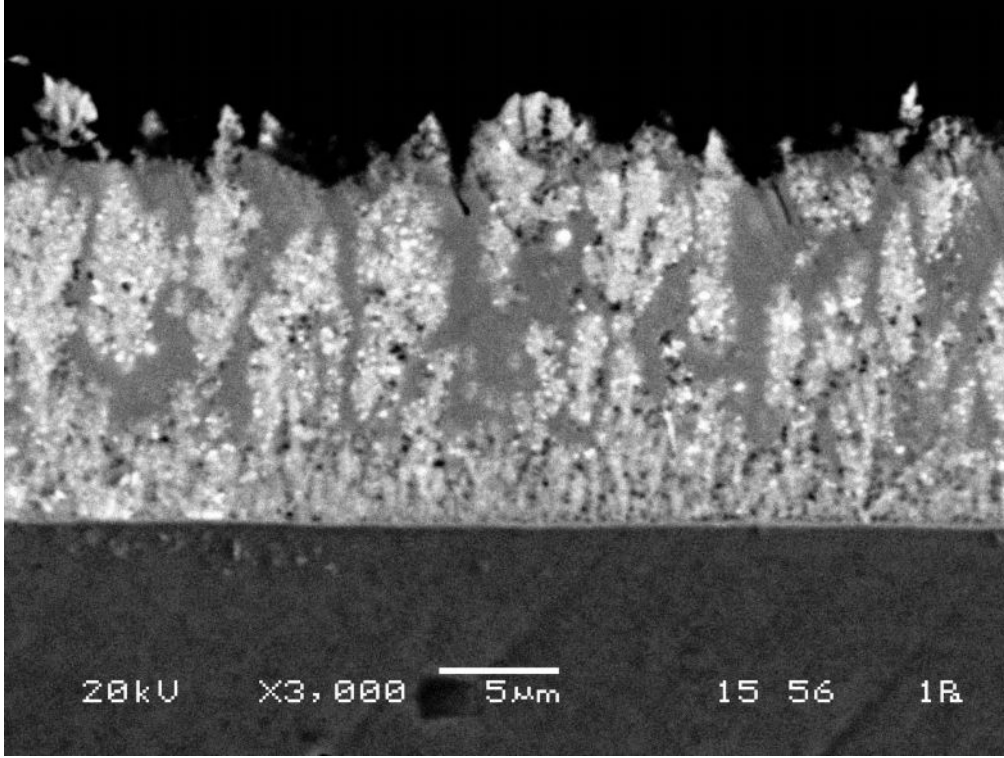
Şekil 6.3-4'den görüldüğü gibi EDS analizleri piklerinde çıkan Fe, O, S ve Cl çok çok az miktarda sadece empürite olarak bulunmaktadır. Yani kaplama yapısını oluşturan temel bileşenler değildir. Zaten beklenen yapı da Ni-B esaslı bir yapıdır. Ancak bilindiği gibi B, EDS ile tespit edilen bir element değildir. Daha önceki paragraflarımızda temel olarak katmanlı bir yapı ve daha düz oluşan bir yapıdan söz etmiştik. Analizlerden elde edilen veriler doğrultusunda daha düz oluşan yapının Ni, diğer yapının ise Ni-B esaslı bir bileşik olduğu düşünülmektedir.

Çalışmalarda sadece yüzey karakterize edilmemiş aynı zaman da kaplamanın enine kesit görüntüsü de incelenmiştir. Şekil 6.5'de kaplamaların enine kesitten alınan görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 6.5. AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının enine kesitten alınan optik mikrografi

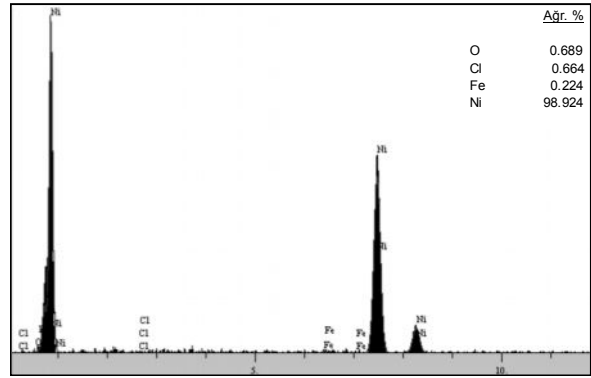
Yapılan kaplama kalınlığı ölçümleri kaplamaların oldukça homojen bir dağılım sergilediğini göstermiştir. Yaklaşık olarak kaplama kalınlıkları belirlenen deneysel şartlar altında 12-20  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Daha detaylı bir enine kesit görüntüsü alabilmek için SEM ile inceleme yapılmış ve elde edilen SEM görüntüsü Şekil 6.6'da verilmiştir.



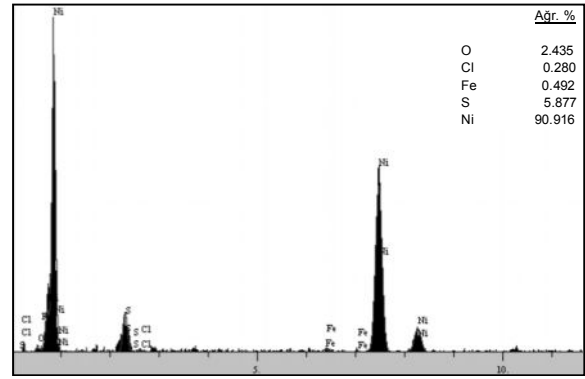
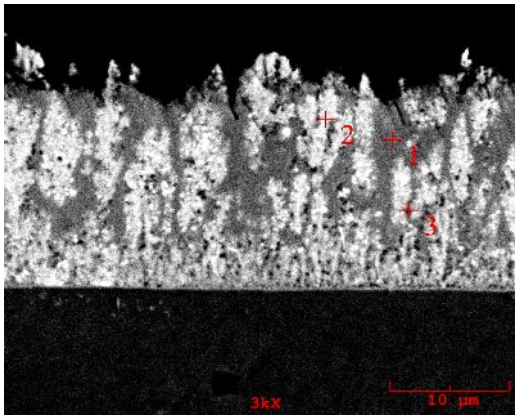
Şekil 6.6. AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının enine kesitten alınan SEM mikrografı

Şekil 6.7 enine kesitten alınan görüntüler üzerinde yapılan EDS analizlerinin sonuçlarını, Şekil 6.8 ise elementel dağılım haritalarını göstermektedir.

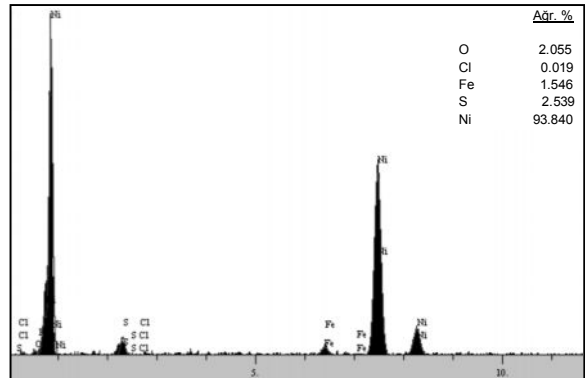
Şekil 6.7-8'den görüldüğü gibi enine kesit görüntüsünde de görüldüğü gibi koyu gri bölgeler ve daha açık bölgeler olmak üzere iki farklı bölge vardır. S, Fe, O, Cl empürite olarak bulunmaktadır. Aslında elde edilen kaplama numuneleri analize gitmeden önce ultrasonik olarak temizlenseydi büyük bir ihtimal ile bu elementlerin varlığı görülmeyecekti.



(a)

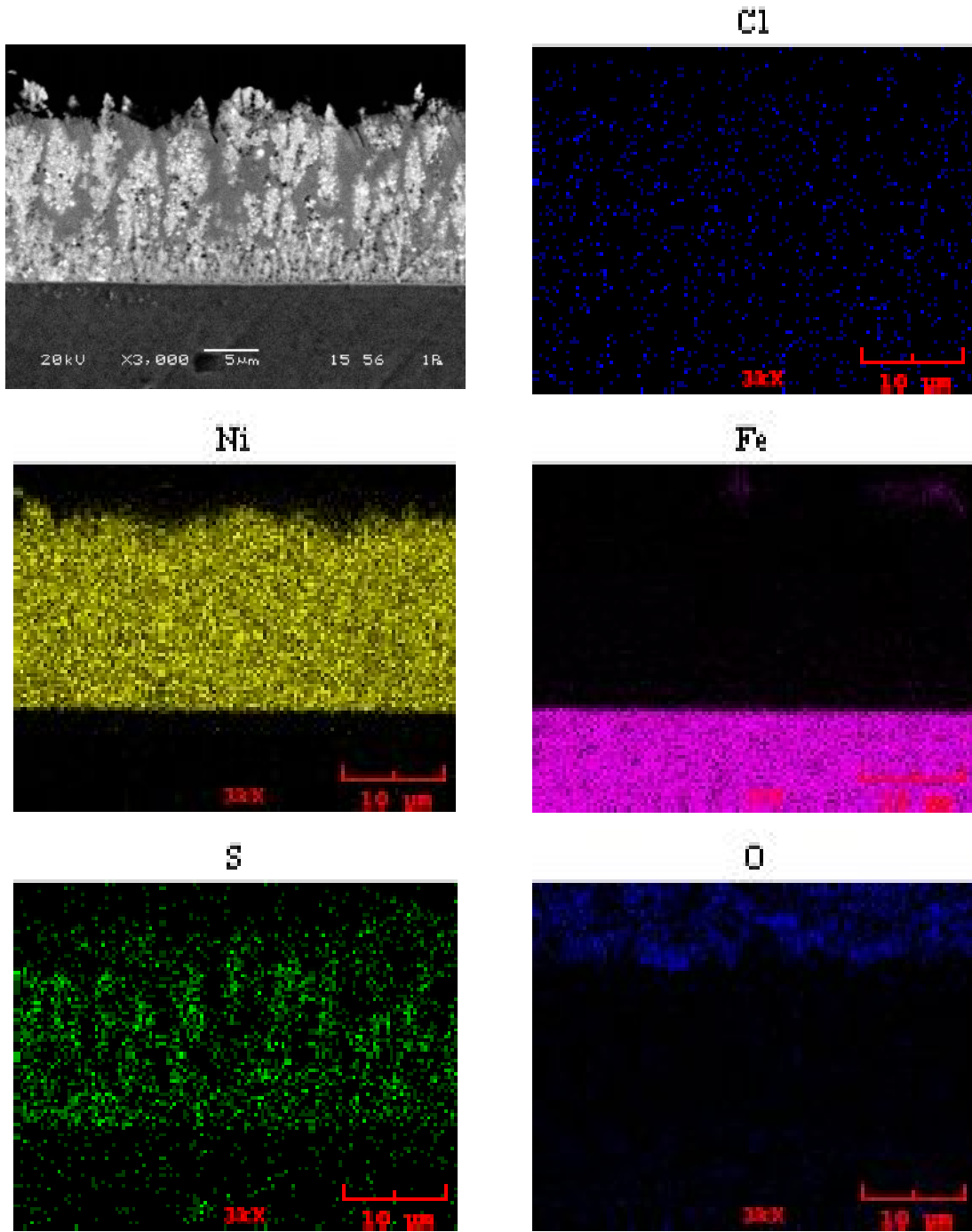


(b)



(c)

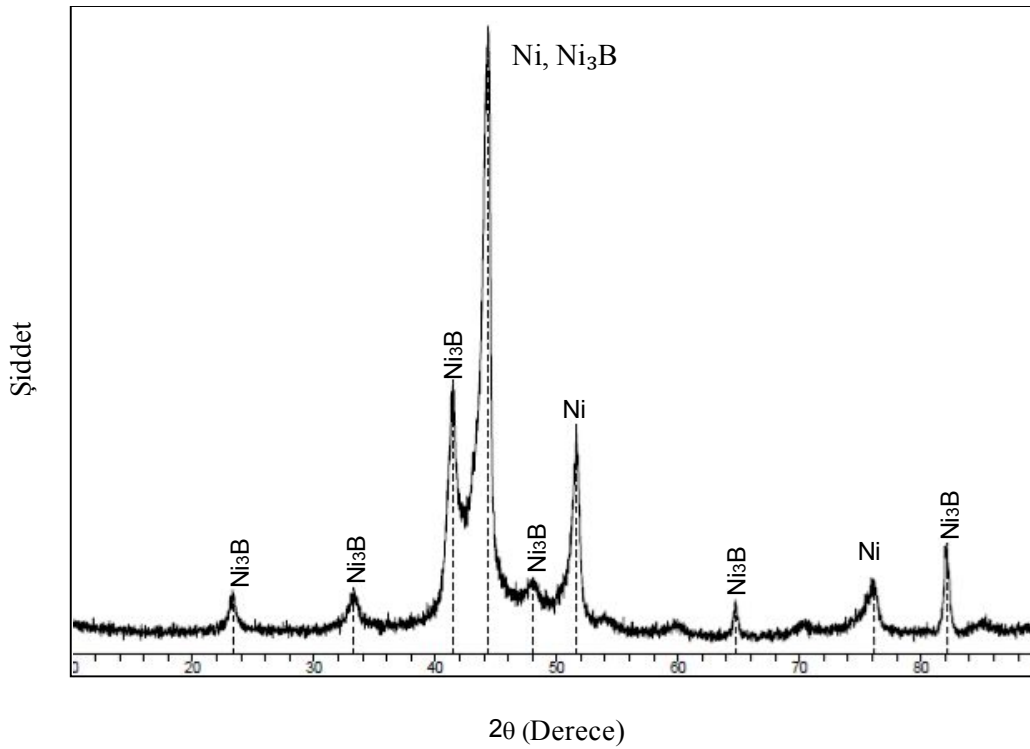
Şekil 6.7. Enine kesitten alınan görüntüler üzerinde yapılan EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi



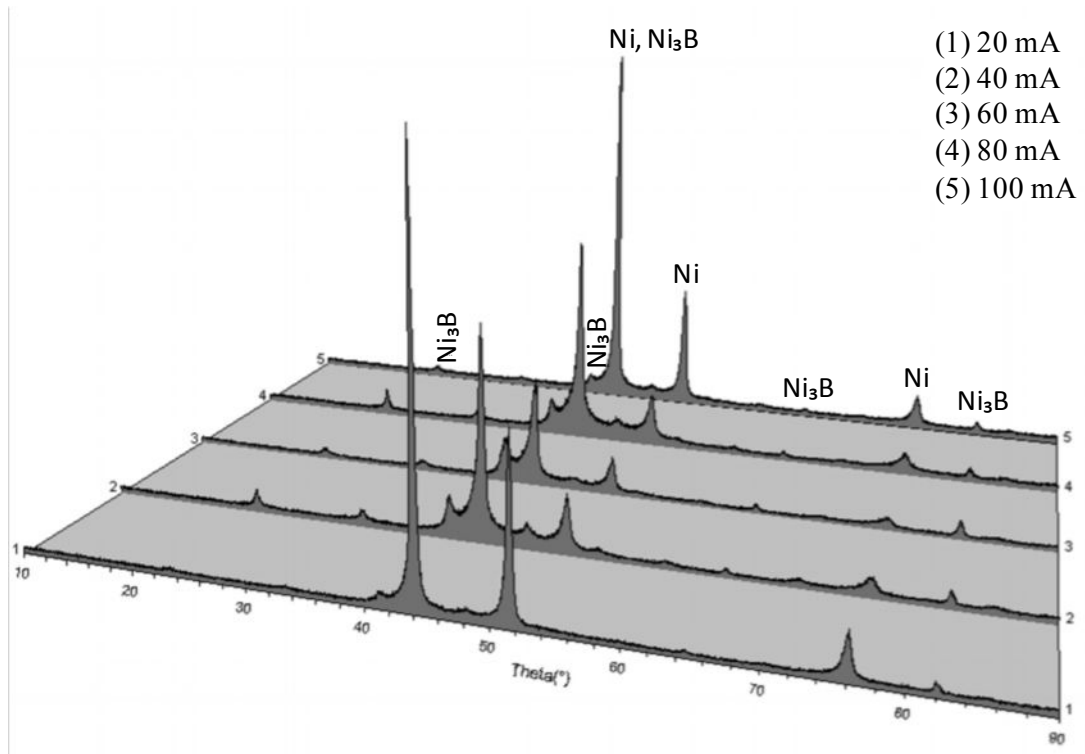
Şekil 6.8. Enine kesitten alınan görüntüler üzerinde yapılan elementel dağılım haritaları

### 6.1.2. X-Işınları difraksiyon analizi (XRD)

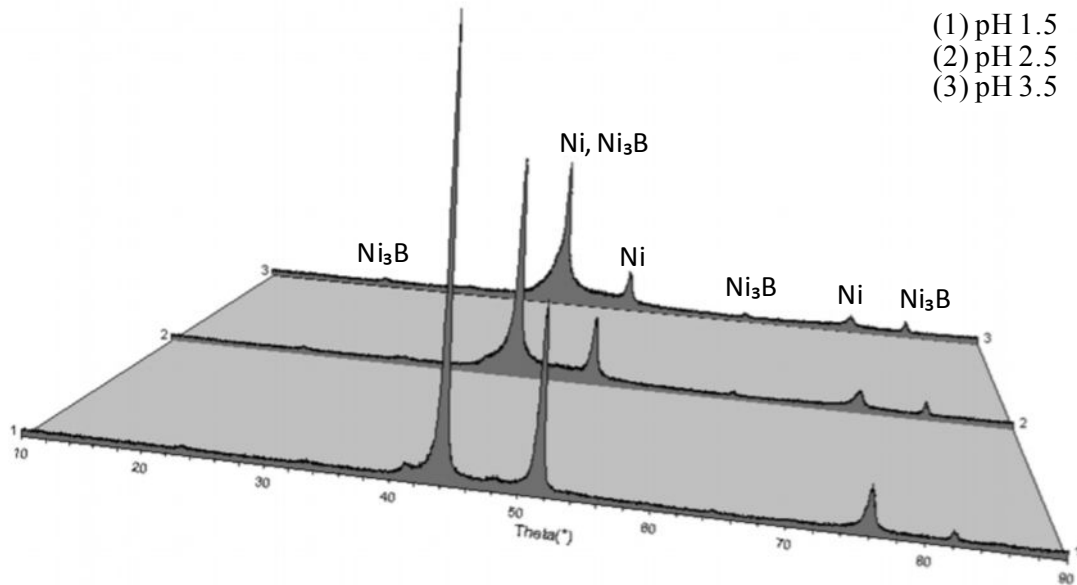
SEM’de yapılan analizler ile bor tespit edilemediğinden X-ışınları difraksiyon analizi de yapılmış ve analiz sonucunda yukarıda yaptığımız tahminler desteklenmiştir. XRD analizi ile kaplamaların Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından meydana geldiği belirlenmiştir. 1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0.15 gr borondimetilamin şartlarında üretilmiş bir kaplamanın X-ışını difraksiyon paterni Şekil 6.9’da görülmektedir. 1.5 pH 1200 sn süre ve 0,15 gr borondimetilamin miktarı sabit tutulup farklı akım uygulanarak elde edilen kaplamaların XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.10’da verilmiştir. 1200 sn süre, 20 mA akım ve 0,15 gr borondimetilamin miktarı sabit tutulup pH değişimi yapılarak elde edilen XRD paternleri Şekil 6.11’de yer almaktadır. 1,5 pH, 1200 sn süre ve 20 mA akım değeri sabit tutulup farklı borondimetilamin miktarlarını gösteren XRD paternleri Şekil 6.12’de ve 1,5 pH 20 mA akım ve 0,15 gr borondimetiamin miktarları sabit tutulup farklı zaman sürelerinde üretilen kaplamaların XRD paternleri ise Şekil 6.13’de görülmektedir.



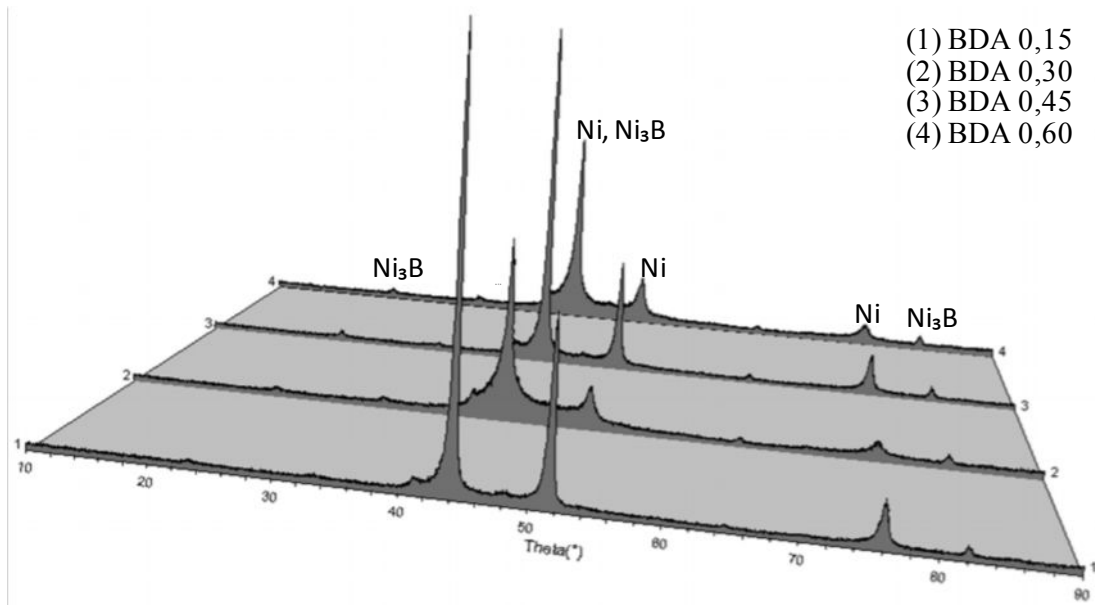
Şekil 6.9. 1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0.15 gr borondimetilamin X-ışını difraksiyon paterni



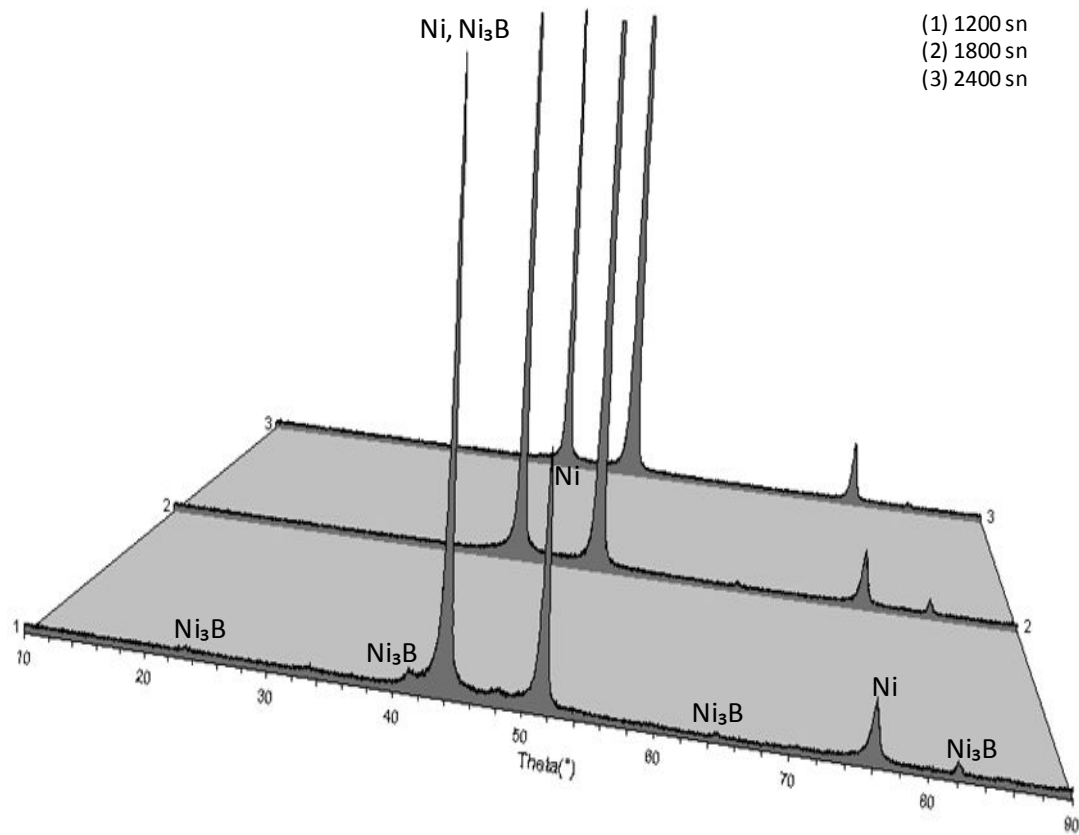
Şekil 6.10. Farklı akım uygulanarak elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri



Şekil 6.11. Farklı pH değerlerinde elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri



Şekil 6.12. Farklı borondimetilamin miktarı kullanılarak elde edilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri



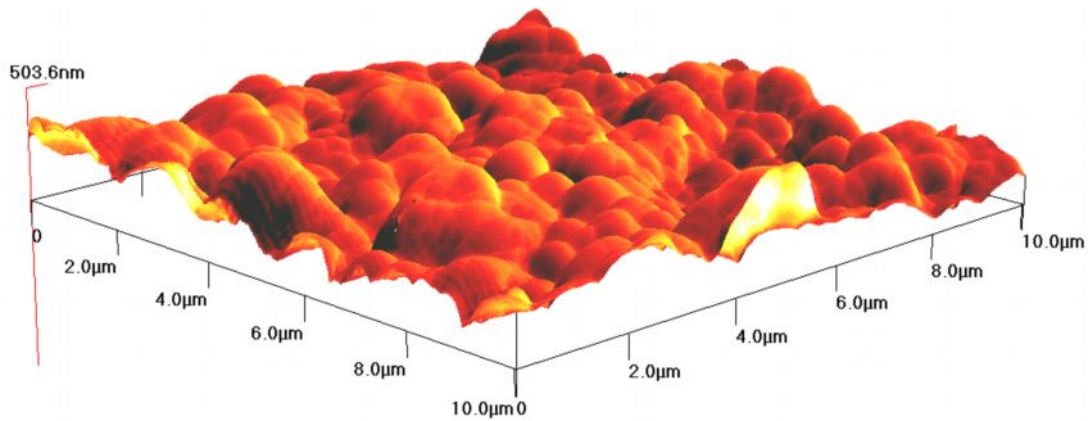
Şekil 6.13. Farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların X-ışını difraksiyon paternleri



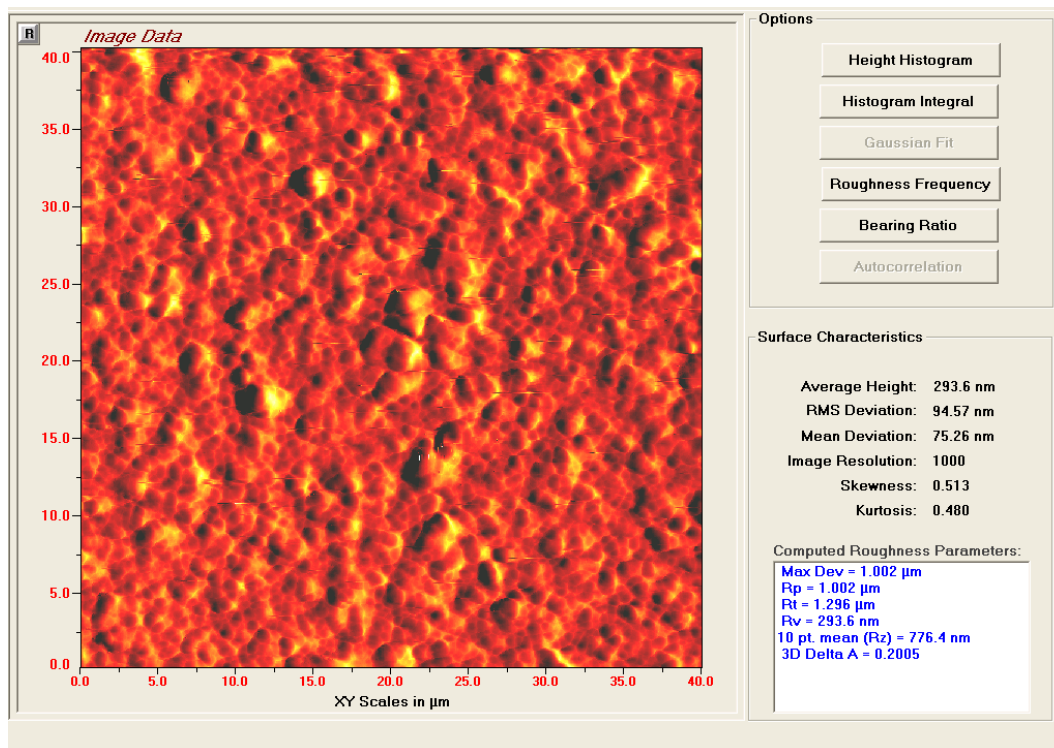
Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi uygulanan akım miktarı arttıkça 60 mA akıma kadar nikel miktarı azalmakta, 60 mA'den daha yüksek akım miktarlarında ise nikel miktarı artmaktadır. Ni miktarının azalması demek  $Ni_3B$  miktarının artması anlamına gelmektedir. Şekil 6.11'de pH değerinin artmasına bağlı olarak nikel miktarında azalma meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6.12'de ise borondimetilamin miktarındaki artışa bağlı olarak nikel miktarının azaldığı dikkat çekmektedir. Şekil 6.13'den görüldüğü gibi farklı sürelerde kaplanan numunelerden elde edilen XRD paternlerine göre süre artışı  $Ni_3B$  fazının oluşumu üzerine herhangi bir etki yapmamıştır.

### 6.1.3. AFM çalışmaları

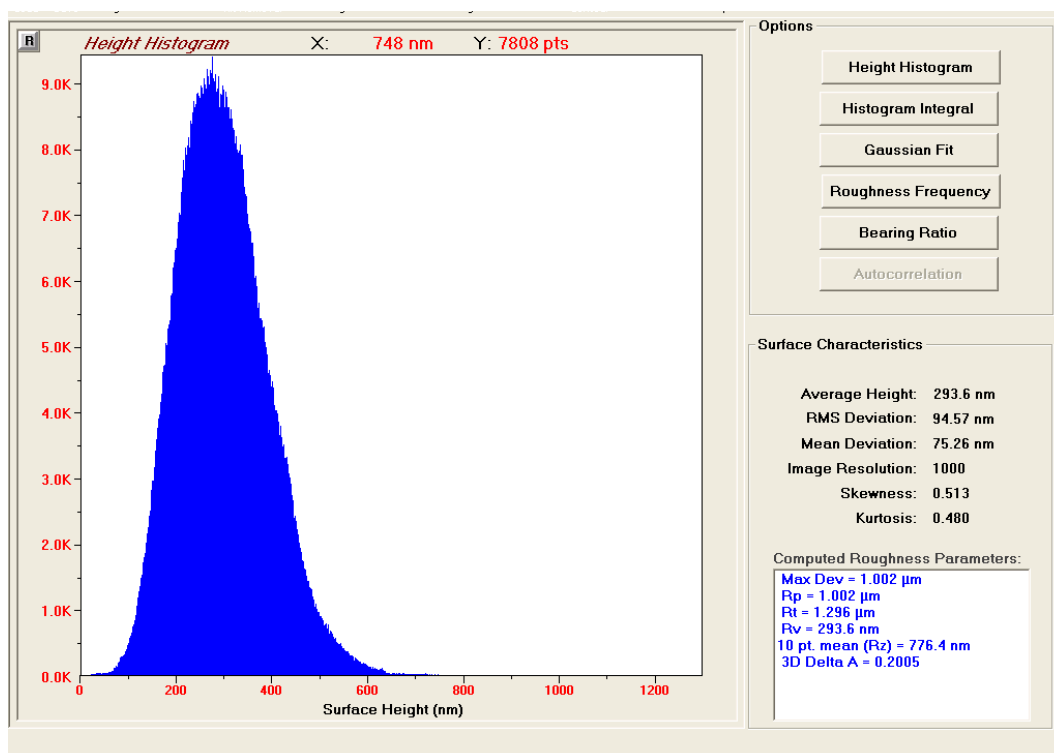
Kaplamaların yüzey topografyası AFM çalışmalarıyla incelenmiştir.  $40 \times 40 \mu m$  ve  $3 \times 3 \mu m$ 'luk alanda taramalar yapılmıştır.  $3 \times 3 \mu m$ 'luk alandan yapılan taramalardan elde edilen üç boyutlu görüntü Şekil 6.14'de görülmektedir. Şekil 6.15'de ise bu görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerinin görüldüğü iki boyutlu şekil ve yükseklik histogramı yer almaktadır. Şekillerden de görüldüğü gibi kaplama yüzeyi çok pürüzlü bir yüzeye sahip değildir. Nitekim tüm ölçüm uzunluğu için maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin toplamını ifade eden  $R_t$  değeri  $1.296 \mu m$ , 10 tane en yüksek 10 tane en alçak noktanın ortalamasını ifade eden  $R_z$  değeri ise  $776.4 \text{ nm}$  dır.



Şekil 6.14. Elde edilen kaplamaların üç boyutlu AFM görüntüsü



(a)



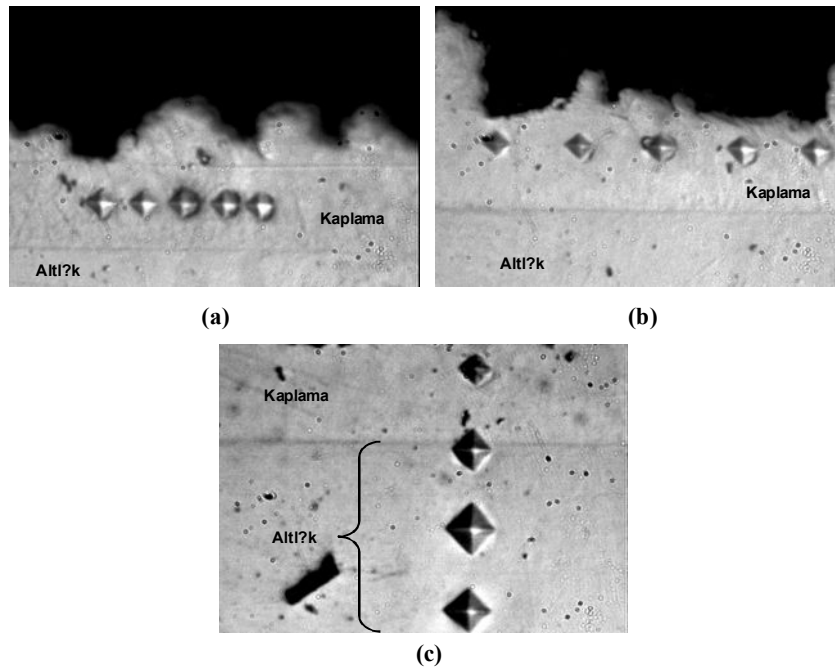
(b)

Şekil 6.15. Elde edilen kaplamaların (a) yüzey karakteristikleri, (b) yükseklik histogramı

#### 6.1.4. Sertlik değerleri ölçümü

Sertlik ölçümünde uygulanacak yük, çatlak oluşturmayacak şekilde meydana gelen izin köşegenlerinin kolayca görülebileceği bir uzunlukta olması ve kaplama kalınlığı dikkate alınarak belirlenmiş, numunelere 10 sn süreyle 50 gr yük uygulanmıştır. Sertlik ölçümleri ısıl işlem öncesi ve sonrası yüzeyden, ısıl işlem sonrası enine kesitten yatay ve dikey olarak sıra sertlik şeklinde alınmıştır. Ölçümler sıra sertlikte 5 ve 10  $\mu\text{m}$  aralıklarla 5 farklı iz üzerinden gerçekleştirilmiş ve daha sonra aritmetik ortalamaları alınmıştır. 5  $\mu\text{m}$  aralıklarla ölçülmesinin sebebi enine kesit görüntülerde iki farklı bölgenin bulunması ve bunların birbirine çok yakın olmasıdır. Dikey ölçümlerde izlerden sadece bir tanesi kaplama içinde kaldığı için bu ölçümler dikkate alınmamıştır.

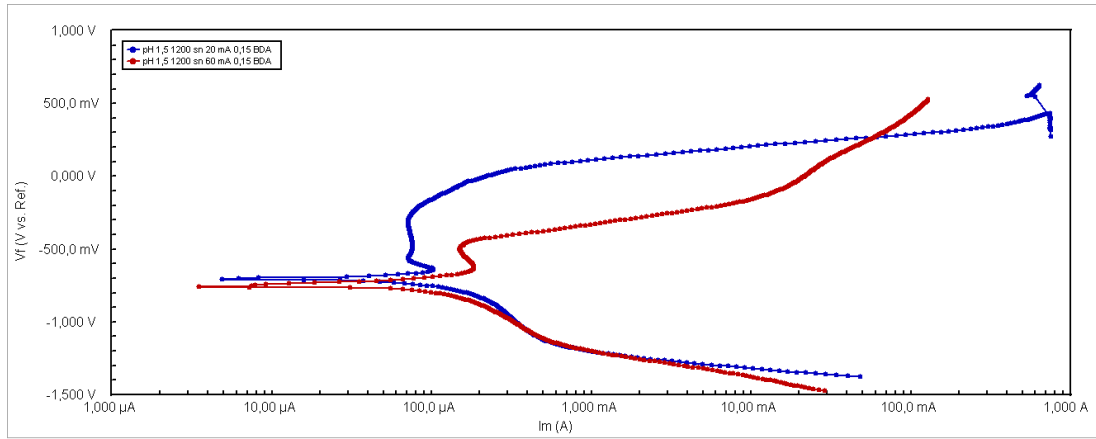
Yüzeyde sertlik bölge bölge değişim göstermiş ısıl işlem öncesi ortalama 969, ısıl işlem sonrası 1248 HV'lik bir sertlik değeri elde edilmiştir. Enine kesitten alınan sıra sertlik ölçümlerinde ise çok fazla bir değişimle karşılaşılmamıştır. Yatay sıra sertlik ölçümlerinde sertlik değerleri 734 - 1034 arasında değişmektedir. Şekil 6.16'da sertlik ölçümlerinin görüntüleri yer almaktadır.



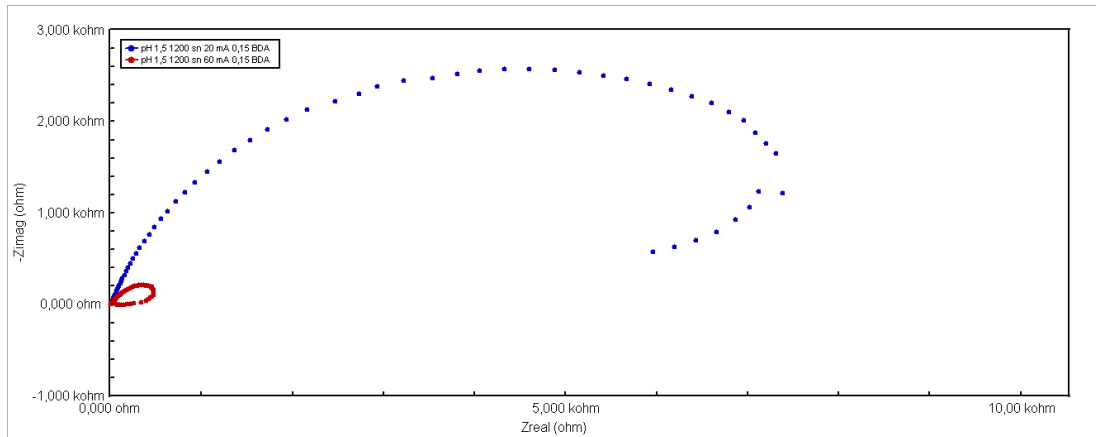
Şekil 6.16. Elde edilen kaplamalarda yapılan sertlik ölçümlerinin görüntüleri (a) 5  $\mu\text{m}$  aralıklarla yatay sıra sertlik, (b) 10  $\mu\text{m}$  aralıklarla yatay sıra sertlik, (c) dikey sıra sertlik (1000X)

## 6.2. Korozyon Deneyleri

Korozyon ortamı olarak destile su ile %3.5'lük NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı kaplama parametreleri kullanılarak üretilmiş olan numuneler hazırlanan bu çözelti içerisinde korozyona uğratarak Tafel ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.17'de 1.5 pH 1200 sn süre 0,15 gr BDA sabit tutularak 20 ve 60 mA olmak üzere iki farklı akım kullanılarak üretilmiş kaplamaların Tafel eğrisi, Şekil 6.18'de ise yine akım değişimine bağlı olarak elde edilen Nyquist eğrisi görülmektedir.



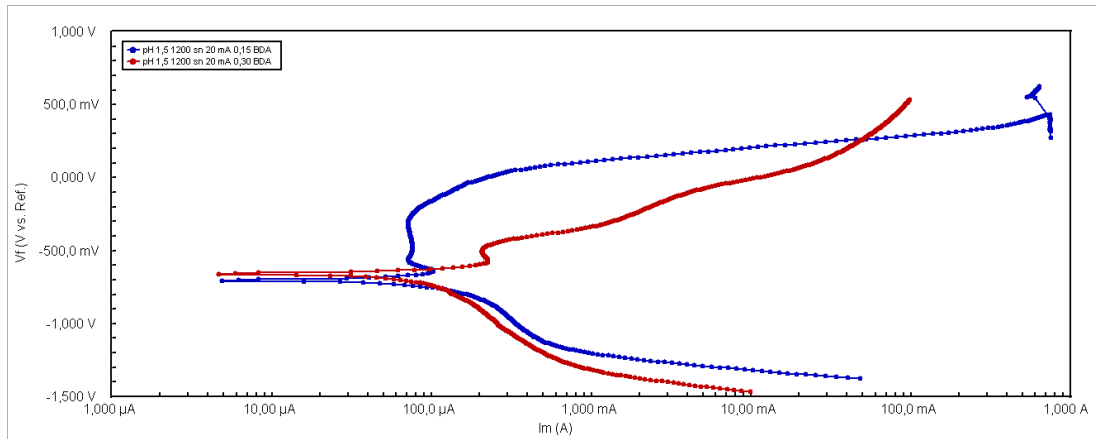
Şekil 6.17. Farklı akım kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi



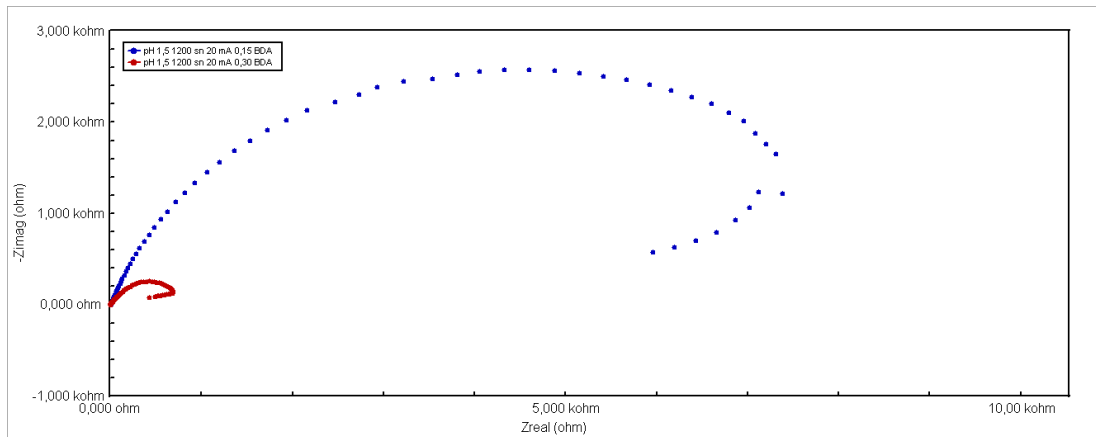
Şekil 6.18. Farklı akım kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi

Tafel eğrisinden  $E_{kor}$ ,  $I_{kor}$  değerlerine ulaşılabildiği gibi pasifleşme olup olmadığı da görülebilmektedir.  $E_{kor}$  değeri sifara ne kadar yakınsa kaplama o kadar korozyona dayanıklı demektir. Nyquist eğrisinden ise kaplamaların korozyon direnci karşılaştırılabilir. Halka ne kadar geniş ise korozyon direnci o kadar yüksek demektir. Şekil 6.17-18'den görüldüğü gibi 1.5 pH 1200 sn süre, 20 mA akım ve 0,15 gr borondimetilamin şartlarında üretilen kaplamanın korozyon direnci daha iyidir.

Şekil 6.19'da 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım sabit tutularak 0,15 ve 0,30 gr BDA olmak üzere iki farklı borondimetilamin miktarları kullanılarak üretilmiş kaplamaların Tafel eğrisi, Şekil 6.20'de ise yine farklı borondimetilamin miktarına bağlı olarak elde edilen Nyquist eğrisi görülmektedir.



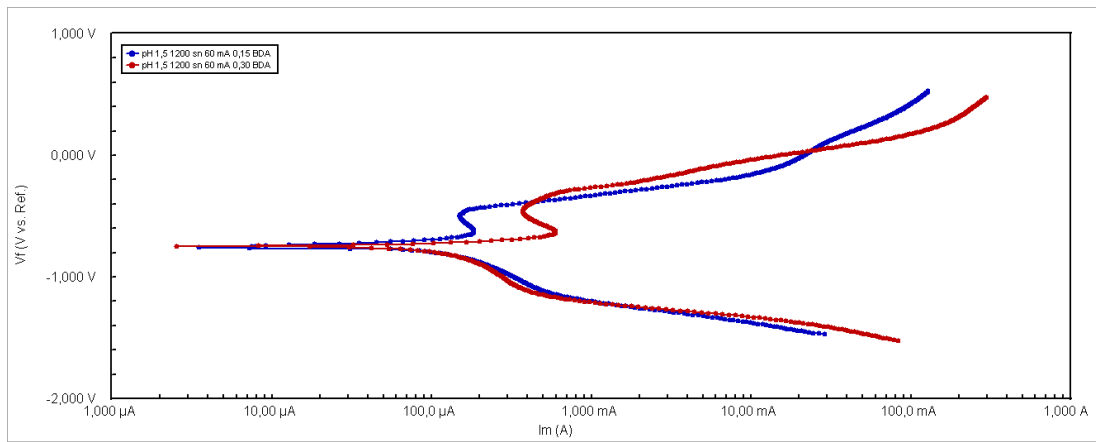
Şekil 6.19. 20 mA'de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi



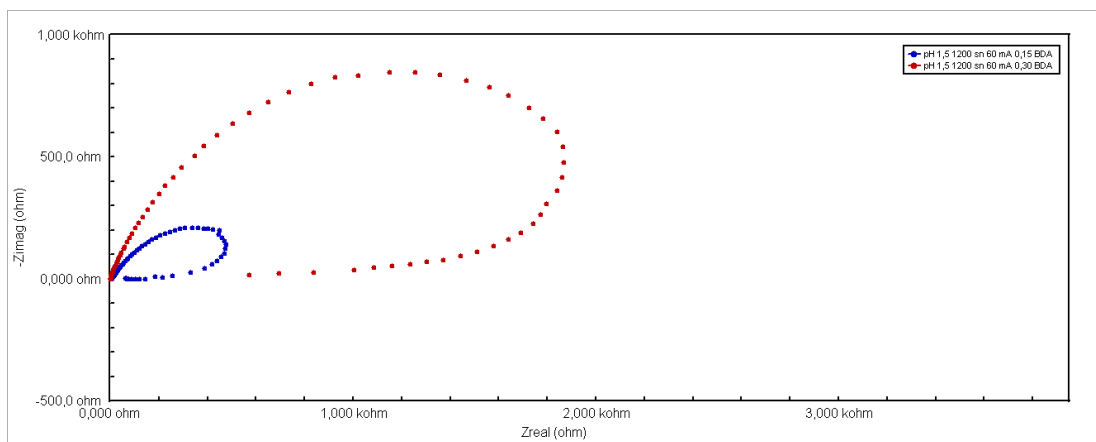
Şekil 6.20. 20 mA'de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi

Şekil 6.19'da 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım ve borondimetilamin miktarı 0,30 gr olan kaplamanın  $E_{kor}$  değeri sıfıra daha yakın bir değere sahip olmasına rağmen Şekil 6.20'den görüldüğü gibi 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım ve borondimetilamin miktarı 0,15 gr olan kaplamanın korozyon direnci daha yüksektir.

1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım sabit tutularak 0,15 ve 0,30 gr BDA olmak üzere iki farklı borondimetilamin miktarları kullanılarak üretilmiş kaplamaların Tafel ve Nyquist eğrileri ise Şekil 6.21 ve 6.22'de görülmektedir.



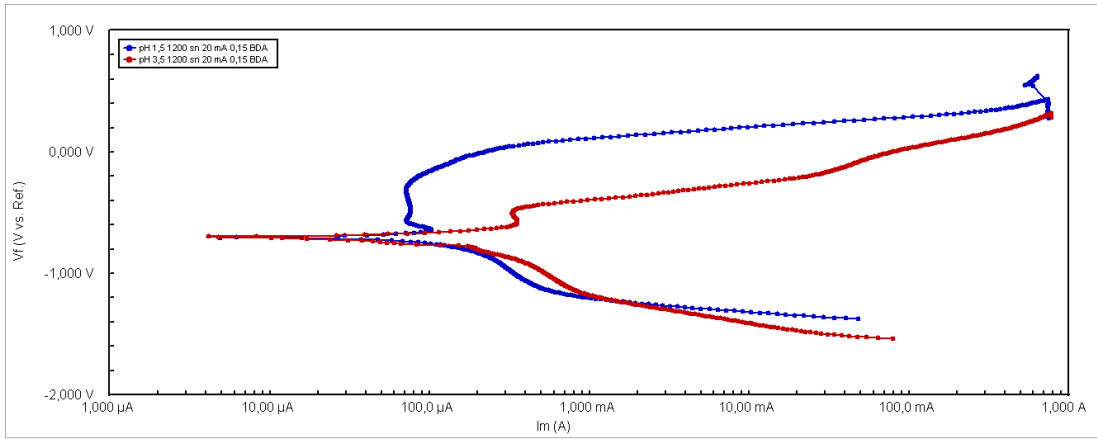
Şekil 6.21. 60 mA'de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi



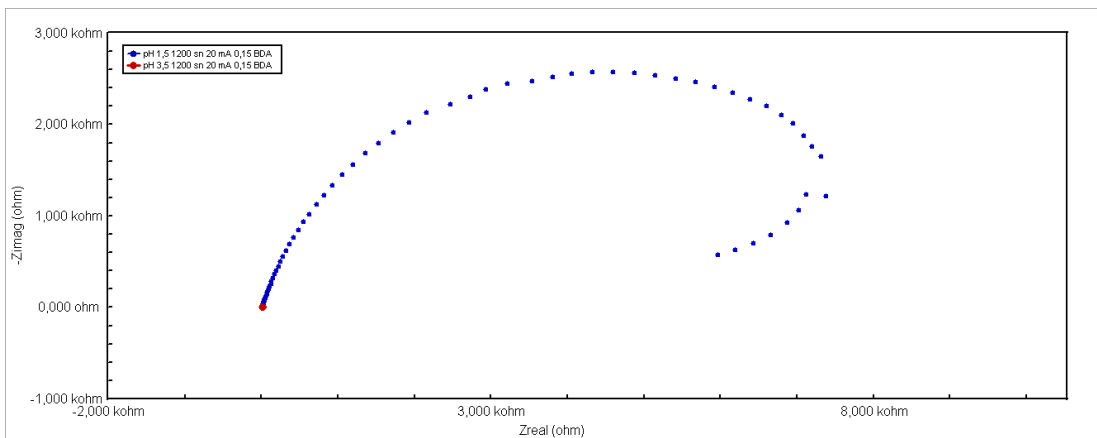
Şekil 6.22. 60 mA'de farklı BDA miktarı kullanılarak üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi

Şekil 6.21-22'den görüldüğü gibi 1.5 pH, 1200 sn süre, 60 mA akım ve borondimetilamin miktarı 0,30 gr olan şartlarda üretilen kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak çözeltinin pH değerleri değiştirilmiş ve bu çözeltilerden kaplamalar üretilmiştir. Şekil 6.23-24'de farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilen kaplamaların Tafel ve Nyquist eğrileri görülmektedir.



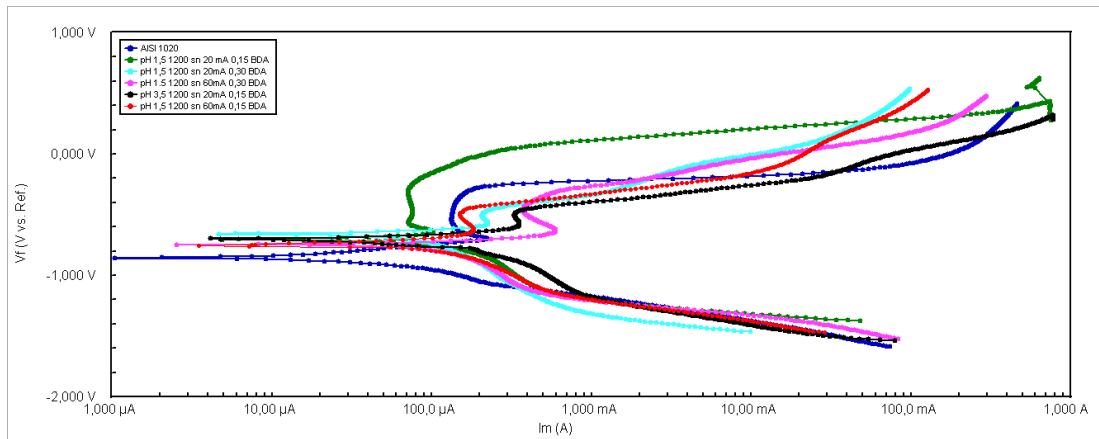
Şekil 6.23. Farklı pH değerlerinde üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Tafel eğrisi



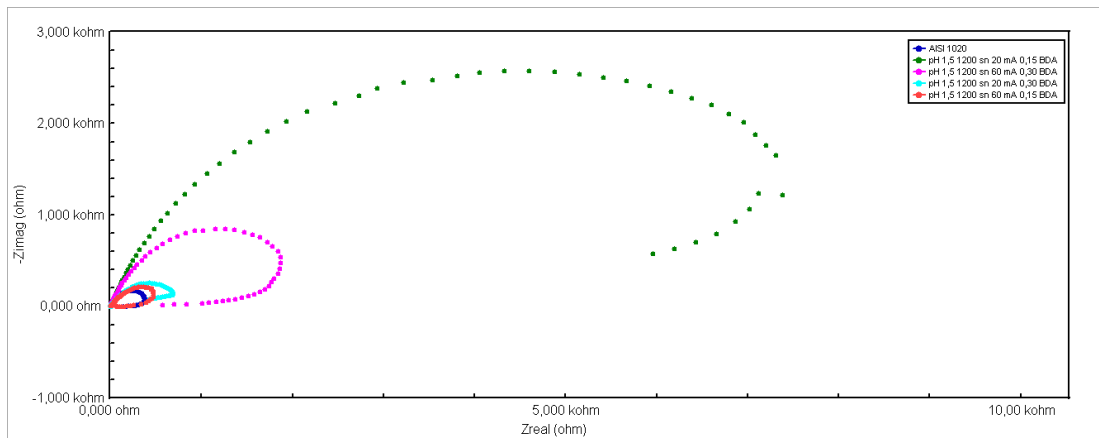
Şekil 6.24. Farklı pH değerlerinde üretilmiş kaplamaların karşılaştırmalı Nyquist eğrisi

Şekil 6.24'den görüldüğü gibi 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım ve borondimetilamin miktarı 0,15 gr olan şartlarda üretilen kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Şekil 6.25-26'da farklı şartlarda üretilmiş kaplamaların Tafel ve Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak birlikte verilmiştir. Çeşitli şartlarda üretilmiş olan kaplamaların  $E_{kor}$  ve  $I_{kor}$  değerleri ise Tablo 6.1'de özetlenmiştir.



Şekil 6.25. Farklı şartlarda üretilmiş kaplamaların Tafel eğrileri



Şekil 6.26. Farklı şartlarda üretilmiş kaplamaların Nyquist eğrileri

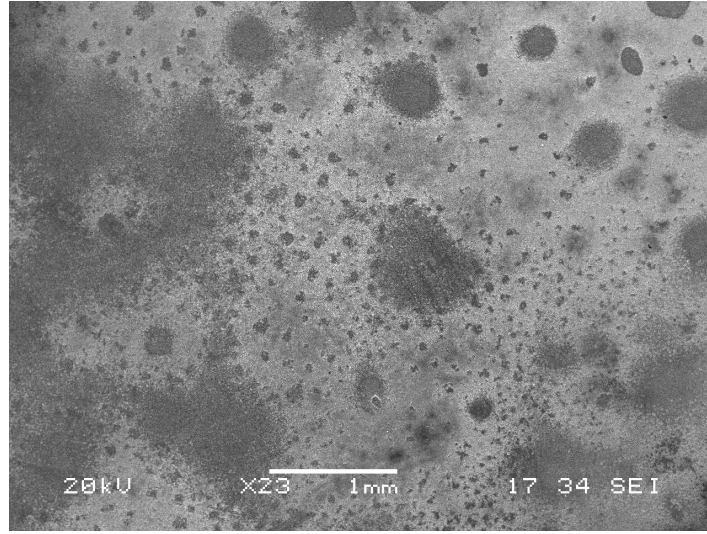


Tablo 6.1. Çeşitli şartlarda üretilmiş kaplamaların %3.5 NaCl ortamındaki  $E_{kor}$  ve  $I_{kor}$  değerleri

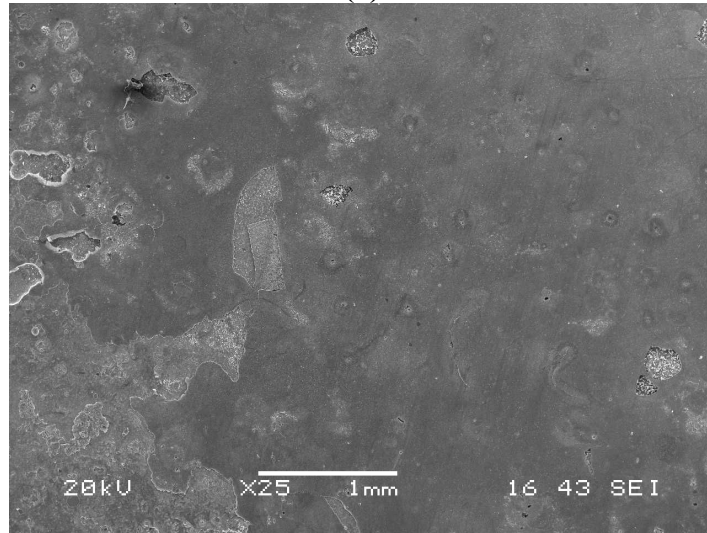
Kaplama Şartları	$E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA	-701	30,43
1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,15 gr BDA	-755	96,68
1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,30 gr BDA	-657	94,68
1.5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,30 gr BDA	-745	93,68
3.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA	-698	36,21
Altlık	-855	36,60

Sonuç olarak 6.26'dan da görüldüğü gibi 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım ve 0,15 gr borondimetilamin şartlarında üretilen kaplamanın korozyon direncinin en iyi olduğu söylenebilir.

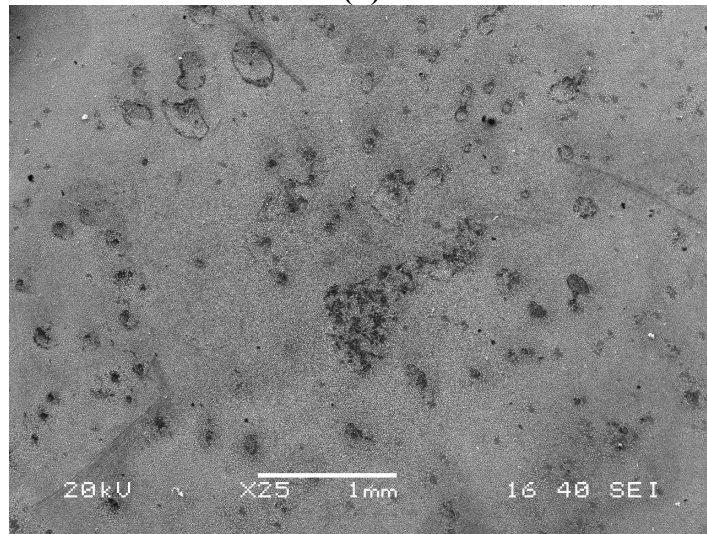
Şekil 6.27'de 3 farklı şartta üretilmiş kaplamanın korozyon sonrası SEM görüntüleri yer almaktadır. Her üç görüntüde de korozyonun homojen değil de bölgesel olduğu görülmektedir. Şekil 6.28'den görüldüğü gibi korozyona uğramış bölgelerde çukurcuklar bulunmaktadır. Bu da bize meydana gelen korozyon türünün oyuklu korozyon olduğunu göstermektedir. Şekil 6.29'da korozyona uğramış bölgenin farklı büyütmelemlerde SEM görüntüsü mevcuttur. Bu görüntüler korozyona uğramış bölgede tane sınırlarından ilerleyen çatlak oluşumunu göstermektedir. Bu çatlaklar ilerlemekte ve korozyon bölgesinde yer yer kaplamanın kırılmasına sebep olmaktadır (Şekil 6.30). Şekil 6.30'da görülen görüntünün EDS analizi Şekil 6.31'de yer almaktadır. 1 ve 2 ile gösterilen noktalardan alınan analizler buranın altlık malzemesi olduğunu, 3 ile gösterilen noktadan alınan analiz ise buranın kaplama olduğunu göstermiştir. Aynı numuneden çok daha yüksek büyütmelemlerde alınan görüntünün EDS analizi ise Şekil 6.32'de yer almaktadır. Şekil 6.3'de yer alan analizlerden katmanlı yapının Ni-B esaslı bir bileşik olduğunu biliyoruz. Şekil 6.32'de görülen 1 ve 2 numaralı noktaların analizleriyle de bu durum desteklenmektedir. Şekil 6.32'den görüldüğü gibi korozyona uğrayan ilk ve en çok zarar gören kısımlar Ni-B esaslı bileşiklerdir.



(a)

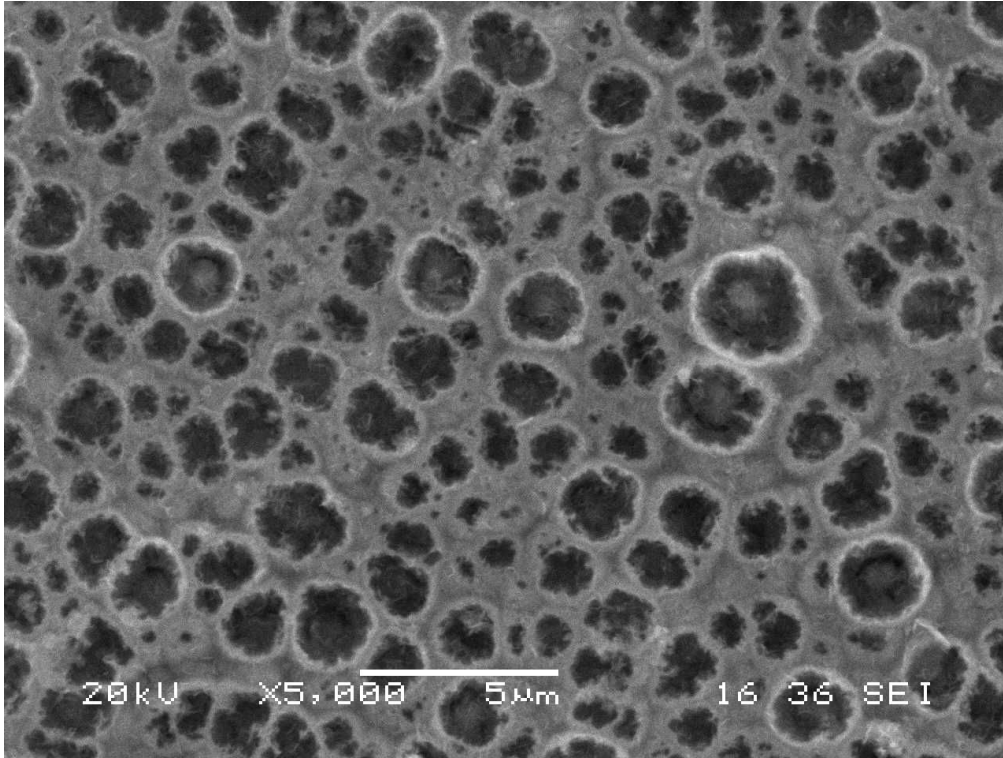


(b)

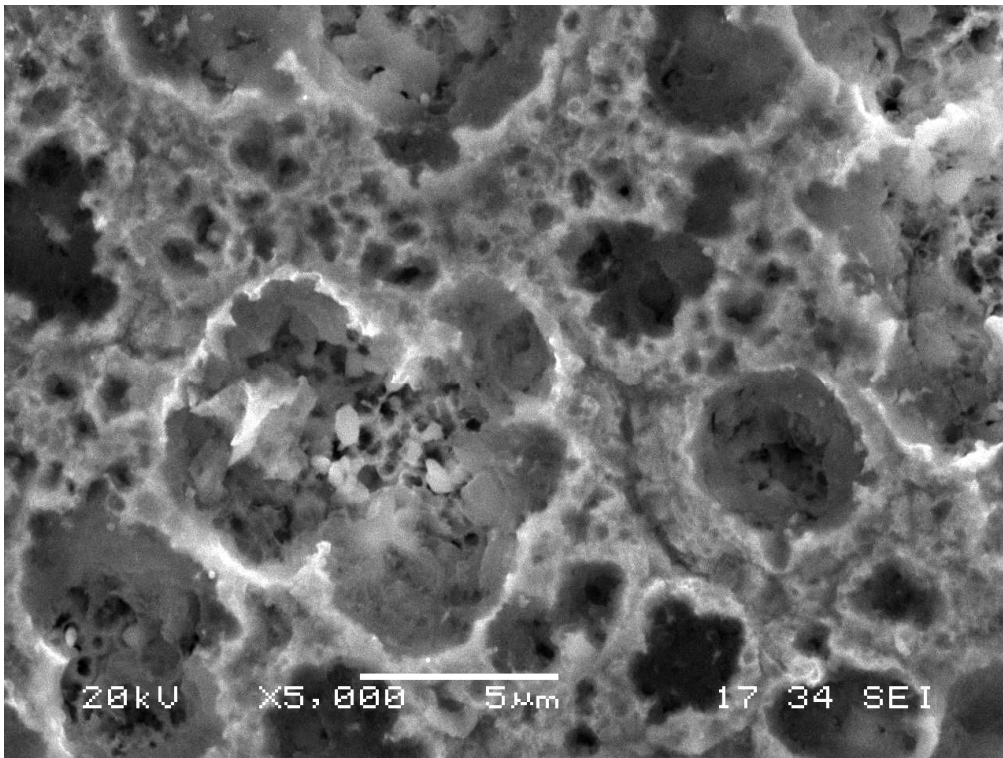


(c)

Şekil 6.27. (a) 1,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA, (b) 3,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA, (c) 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerin SEM mikrografları

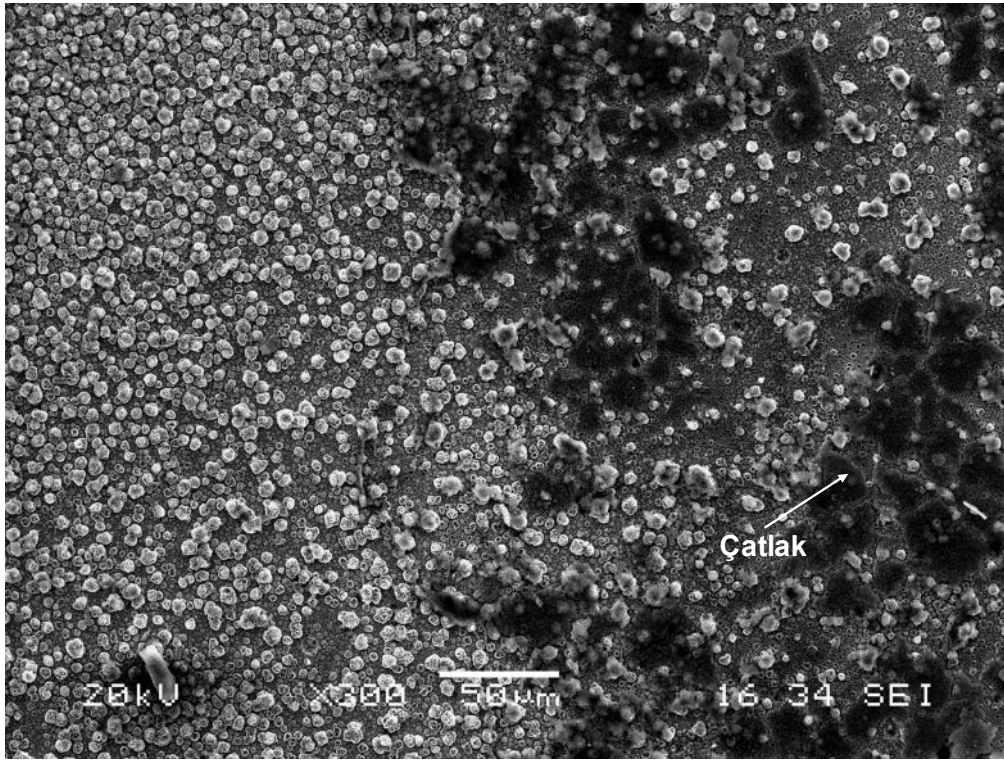


(a)

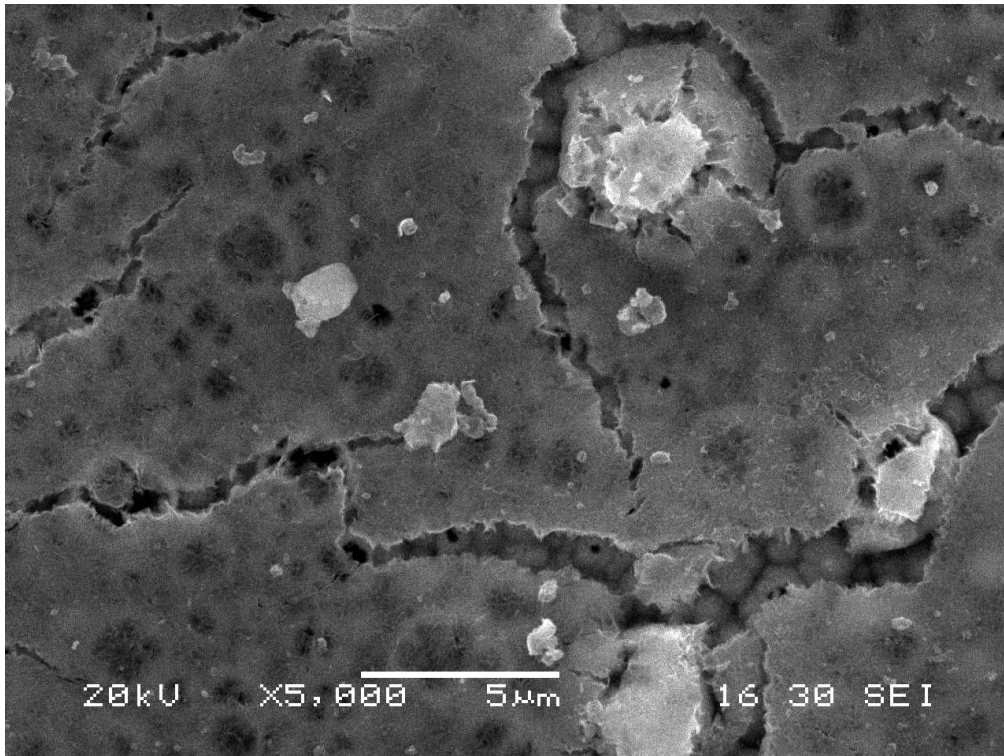


(b)

Şekil 6.28. (a) 3,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA ve (b) 1,5 pH 1200 sn süre 20 mA akım 0,15 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerde görülen çukurcukların SEM mikrografları

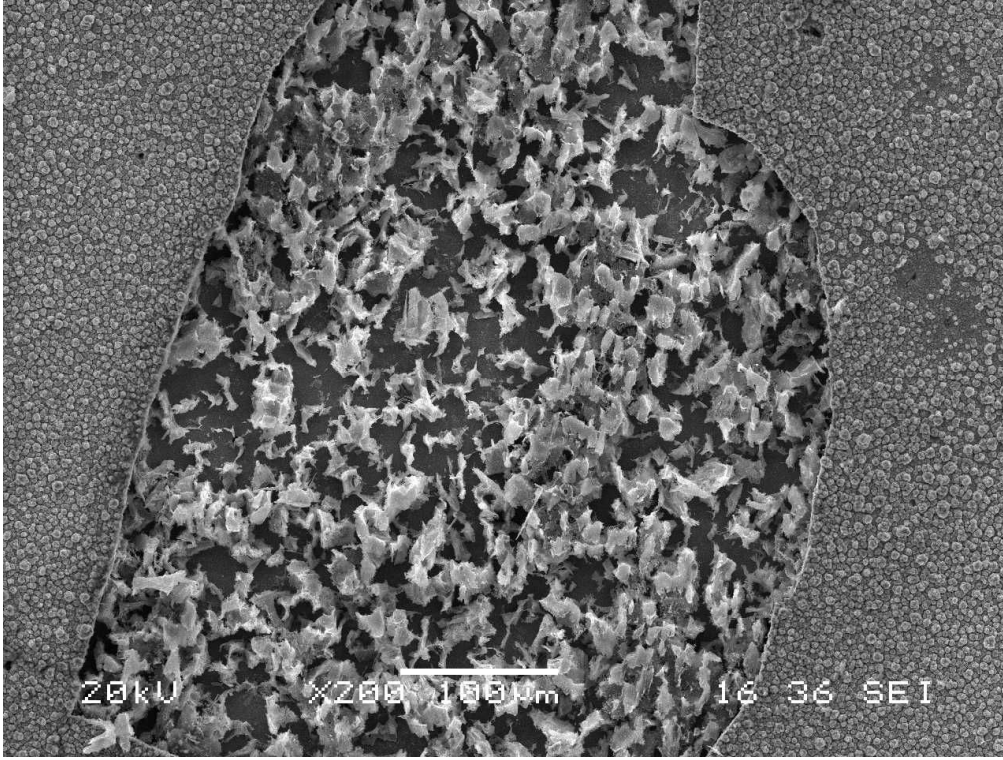


(a)

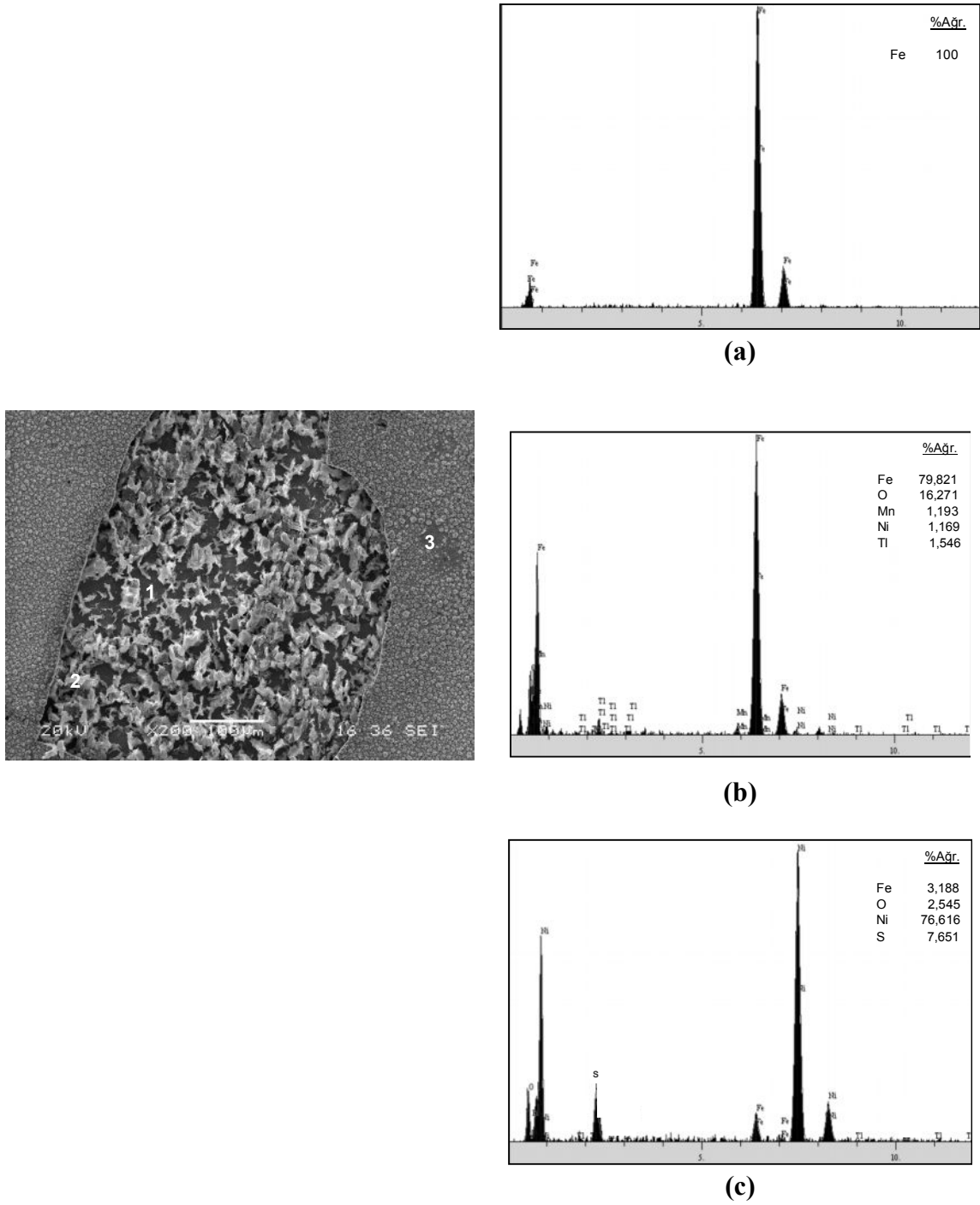


(b)

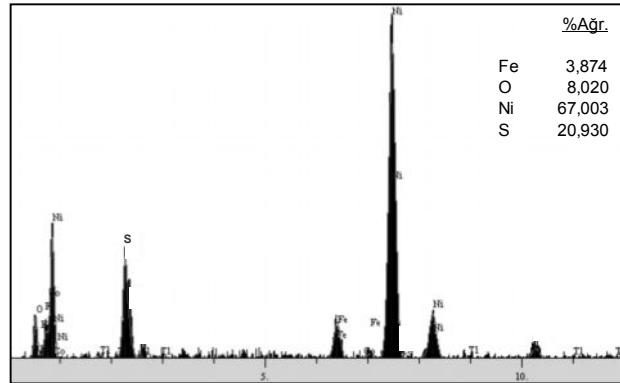
Şekil 6.29. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım 0,30 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunelerde görülen çatlak oluşumunun SEM mikrografları



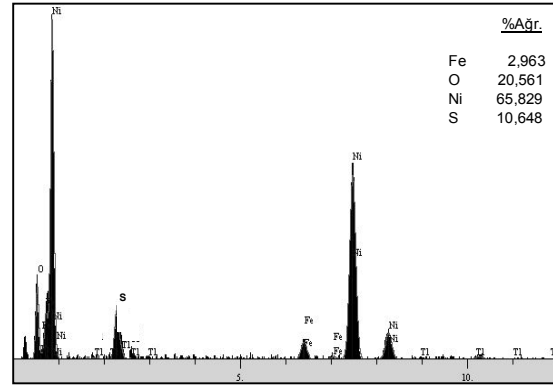
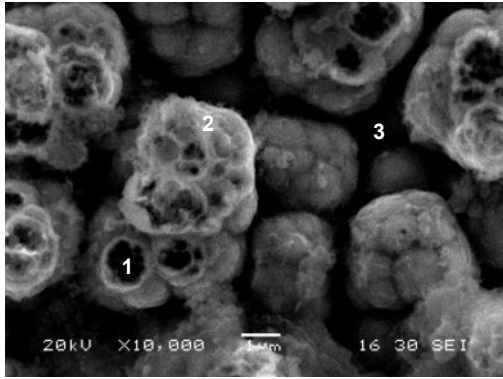
Şekil 6.30. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numunede kaplamamın kırıldığını gösteren SEM mikrografi



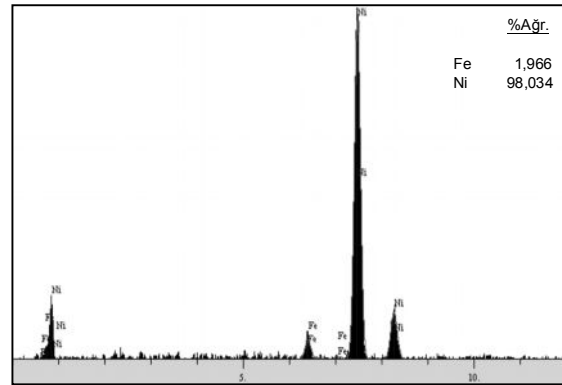
Şekil 6.31. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numuneden alınan EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.32. 1,5 pH 1200 sn süre 60 mA akım ve 0,3 gr BDA şartlarında üretilmiş ve korozyona uğramış numuneden X10000 büyütmede alınan görüntüsünün EDS analizleri, (a) 1 numaralı noktanın, (b) 2 numaralı noktanın, (c) 3 numaralı noktanın analizi



## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### 7.1. Tartışmalar

Bu çalışmada, elektrokimyasal metotla Ni-B esaslı kaplamalar üretilmeye çalışılmış, üretilen bu kaplamalar için optimum şartlar belirlenerek elde edilen kaplamaların NaCl ortamındaki korozyon davranışı araştırılmıştır.

Kaplamalar, bor kaynağı olarak kullanılan dimetilamin bor ilavesiyle modifiye edilmiş Watts nikel banyosu kullanılarak hazırlanmıştır. Yüzey morfoloji incelemeleri sırasında ısıtma işlemi öncesi ve sonrası kaplama yüzey morfolojilerinde bir fark görülmediğinden SEM çalışmaları 400°C'de 1 saat süreyle inert atmosferde ısıtma işlemi tabii tutulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirildi. Çünkü ısıtma işlemi tabii tutulmuş numuneler metalografik hazırlama sırasında daha az tahrip oluyordu. Şekil 6.1'den görüldüğü gibi gerek ısıtma işlemi öncesi gerekse ısıtma işlemi sonrası yüzey morfolojileri iki farklı renkte tanelerden oluşmaktadır. İki mikrograf arasındaki fark bu farklı renklerdeki bölgelerin büyümesidir. Bunun sebebi muhtemelen bu sıcaklıkta yeniden kristalleşme ve/veya tane büyümesinin meydana gelmesidir. Şekil 6.2'de ise yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Bu görüntü incelendiğinde yine iki farklı oluşum göze çarpmaktadır. Biri katmanlı bir yapı diğeri ise daha düz ve daha altlarda görünen yapıdır. Şekil 6.3'den görüldüğü gibi bu iki yapının EDS analizi farklı sonuç vermiştir. Böylece iki farklı oluşumun olduğu kesinlik kazanmıştır. Bor elementinin atom numarası küçük olduğu için EDS analizinde tespit edilemediğinden sadece iki farklı oluşum olduğu söylenebilir. Ayrıca empürite olarak S, Fe, O, Cl tespit edilmiştir. Elde edilen yüzey morfoloji görüntüleri literatürdekilerle karşılaştırılmaya çalışılmış ancak birebir uyan bir morfoloji bulunamamıştır. Sadece Lee ve arkadaşları [12] tarafından yapılan çalışmada görülen yüzey mikroskobu biraz benzerlik göstermektedir.



Kaplamalarda mevcut olan fazları tespit edebilmek için yapılan XRD çalışmalarından iki fazın var olduğu görülmüş ve SEM ile yapılan çalışmalar bu sayede desteklenmiştir. XRD çalışmaları ısıtıl işlem görmemiş numunelerle gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9'dan görüldüğü gibi kaplamalarda Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazları mevcuttur. Elde edilen elektrokimyasal Ni-B esaslı kaplamalar Ni (111), Ni (200) ve Ni (220) düzlemlerinden yansımaların mevcudiyetini göstermiştir. En şiddetli yansıma ise Ni (111) yansımasıdır. Hem Lee ve arkadaşları [12] hem de Krishnaveni ve arkadaşları [11] tarafından yapılan çalışmada aynı sonuç verilmiştir. Krishnaveni ve arkadaşları [11] tarafından yapılan çalışmada, bu düzlemlerden yansımaların, gerekli bor segregasyonu nisbeten düşük olduğu için nikel fazının çekirdeklenmesinin tamamen önlenemediğinin bir göstergesi olduğu ifade edilmektedir. Aynı makalede Ni (111) yansımasının en şiddetli yansıma olmasının sebebi olarak ta co-deposited borun oluşan kristallenmenin tercihli yönlenmesinde bir değişime sebep olduğu gösterilmektedir.

Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi uygulanan akım arttıkça belirli bir değere kadar (60 mA) nikel miktarı azalmıştır. 60 mA'in üzerindeki akım değerlerinde akımın artmasıyla birlikte nikel miktarı artmaya başlamıştır. Nikel miktarının azalması Ni<sub>3</sub>B miktarının artması anlamına gelmektedir. Referans [11]'de de benzer bir sonuç görülmekte ve aynı makalede sebep olarak, oluşan nikel yüzeyi üzerine boron dimetilaminin yüzeye tutunması ve daha sonra uygulanan akımın artmasıyla tekrar elementel bora ayrışması gösterilmektedir.

Tablo 5.1'de verilen reçeteye göre hazırlanan çözeltinin pH'ı 3.5'tur. Ortam pH'ı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve gerektiğinde NaOH kullanılarak 1.5, 2.5 ve 3.5 olarak ayarlanmış ve bu çözeltilerden elde edilen kaplamaların XRD paternleri incelenmiştir. Şekil 6.11'den görüldüğü gibi ortam pH'ı arttıkça Ni miktarı azalmaktadır. Ancak yaptığımız çalışmalarda en homojen yüzeyin en düşük pH değerinde elde edildiği görülmüştür.

Şekil 6.12'de borondimetilamin miktarındaki artışa bağlı olarak Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarındaki değişim incelenmiş ve değişimin belirli bir düzende ilerlemediği görülmüştür. Bunun yanı sıra yine de borondimetilamin miktarı arttıkça Ni<sub>3</sub>B fazı artmaktadır.

Uygulanan sürenin artmasıyla oluşan Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarının miktarında herhangi bir değişim görülmemekte (Şekil 6.13) sadece kaplama kalınlığı ve kaplama kalitesinde bir değişim meydana gelmektedir. Sürenin artmasıyla kaplama kalınlığı artmakta bunun yanı sıra yapışma mukavemeti azalmaktadır. En uzun sürede üretilen kaplamalarda yer yer dökülmeler meydana gelmiştir.

Üretilen kaplamaların sertlik ölçümleri ısıl işlem öncesi ve sonrası yapılmıştır. Yüzeyde sertlik bölge bölge değişim göstermiş ısıl işlem öncesi ortalama 969, ısıl işlem sonrası 1248 HV'lik bir sertlik değeri elde edilmiştir. Isıl işlem sonrası enine kesitten alınan sıra sertlik ölçümlerinde ise çok fazla bir değişimle karşılaşılmamıştır. Yatay sıra sertlik ölçümlerinde sertlik değerleri 734 - 1034 arasında değişmektedir. Lee ve arkadaşları tarafından [12] yapılan çalışmada atomik bor yüzdesinin artmasına bağlı olarak ısıl işleme tabii tutulmamış kaplamalarda sertliğin 800 HV'ye kadar çıktığı, 300°C'de ısıl işlem görmüş numunelerde ise 1250 HV sertlik değeri elde edildiği rapor edilmiştir. Krishnaveni ve arkadaşları [11] ise yaptıkları çalışmada ısıl işlem görmemiş kaplamaların sertliğinin yaklaşık 600 HV, 400°C'de ısıl işlem görmüş kaplamaların sertliğinin ise yaklaşık 850 HV olduğunu ifade etmişlerdir. Tarafımızdan üretilen kaplamaların sertlik değerleri bu çalışmalar ile uyum göstermektedir.

%3.5 NaCl ortamında korozyona tabii tutulan çeşitli şartlarda üretilmiş olan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.25'de görülmektedir. Her bir şartta üretilmiş olan kaplamanın  $E_{kor}$  ve  $I_{kor}$  değerleri Tafel ekstrapolasyon metodu kullanılarak hesaplanmıştır. 1.5 pH 1200 sn süre 20 mA akım ve 0.15 gr BDA şartlarında üretilen kaplamanın tafel eğrisi incelendiğinde  $E_{kor}$  değerinin -701,  $I_{kor}$  değerinin ise 30,43  $\mu A/cm^2$  olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda üretilmiş olan kaplamalarda -629,4 mV ile -269,3 mV potansiyel aralığında bir pasifleşme bölgesi görülmüştür. Aynı şekilde diğer şartlarda üretilmiş olan kaplamalarda ve altlık malzemedede de pasifleşme bölgesi mevcuttur. Zaten nikelin, onu korozyona karşı koruyucu pasif bir oksit film tabakasıyla kaplandığı bilinmektedir [27]. Referans [2]'de 0'yakın  $E_{kor}$  değerine sahip olan ve daha düşük  $I_{kor}$  değeri olan kaplamanın korozyon direncinin daha yüksek olduğu ifade edilmektedir.  $E_{kor}$  değerinin Şekil 6.26'da görülen Nyquist eğrileri düşük frekans bölgesinde bir lupla takip edilen

yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire sergilemektedir. Çeşitli şartlarda üretilmiş olan bu kaplamalara ait Nyquist eğrileri benzer davranış göstermektedir. Sadece boyutları farklıdır. Referans [28]'de bu durum, hepsinde aynı temel prosesin olduğu ancak her bir durumda etkili alan farklılığının olduğu şeklinde ifade edilmektedir. Tek bir yarım dairenin oluşumu veya düşük frekans lup ile takip edilen yüksek frekans bölgesindeki bir yarım daire metalik kaplamaların tipik bir özelliğidir. Düşük frekans bölgesinde lup metal/kaplama/çözelti ara yüzeyinde eş zamanlı fizikokimyasal olay ile düşünülürken yüksek frekans bölgesindeki yarım daire kaplama cevabını simgeler [28]. Yarım daire ne kadar büyüksse kaplama direnci o kadar fazla demektir. Elde ettiğimiz Nyquist eğrileri de bu referans ile benzerlik göstermektedir.

Korozyon sonrası yapılan SEM çalışmaları ile kaplamalarda homojen korozyon değil de bölgesel korozyonun olduğu görülmüştür (Şekil 6.27). Şekil 6.28'den görüldüğü gibi korozyona uğramış bölgelerde çukurcuklar bulunmaktadır. Bu da bize meydana gelen korozyon türünün oyuklu korozyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca tane sınırlarında çatlaklar ilerlemekte ve korozyon bölgesinde yer yer kaplamanın kırılmasına sebep olmaktadır (Şekil 6.30). Şekil 6.32'den görüldüğü gibi korozyona uğrayan ilk ve en çok zarar gören kısımlar Ni-B esaslı bileşiklerdir. Çünkü bu tür kaplamalarda altlık üzerinde altlığa paralel olarak ilk Ni fazı oluşmakta ve bu faz üzerine bor tutunmaktadır [11].

## 7.2. Öneriler

- Çeşitli analizlerle kaplamalardaki Ni ve Ni<sub>3</sub>B fazlarının miktarları tespit edilebilir,
- Başlangıç reçetesi çok daha farklı oranlarda seçilebilir,
- Korozyon çalışmaları farklı korozif ortamlarda yapılabilir,
- Korozyon çalışmaları için farklı sıcaklıklar kullanılabilir,
- Korozyon çalışmaları, üretilen kaplamalar ısıtılma işlemi tabii tutulduktan sonra uygulanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] DEMİRKIRAN, A. Ş. “MgZrO<sub>3</sub> Esaslı fonksiyonel değişken kaplamaların incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 1997.
- [2] ARUNA, S.T., GRİPS, V.K.W., RAJAM, K.S., “Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, 468, 546–552, 2009.
- [3] CAMPILLO, B., SEBASTİAN, P.J., GAMBOA, S.A., ALBARRAN, J.L., CABALLERO L.X., “Electrodeposited Ni-Co-B alloy: application in water electrolysis”, *Materials Science and Engineering C* 19, 115-118, 2002.
- [4] KANG, J.X., ZHAO, W.Z., ZHANG, G.F., “Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings”, *Surface & Coatings Technology*, 203, 1815–1818, 2009.
- [5] BUND, A., THİEMİG, D., “Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 7092–7099, 2007.
- [6] POMPEİ, E., MAGAGNİN, L., LECİS, N., CAVALLOTTİ, P.L., “Electrodeposition of nickel–BN composite coatings”, *Electrochimica Acta*, 54, 2571–2574, 2009.
- [7] LAMOVEC, J., JOVIĆ, V., RANDJELOVIĆ, D., ALEKSIĆ, R., RADOJEVIĆ, V., “Analysis of the composite and film hardness of electrodeposited nickel coatings on different substrates”, *Thin Solid Films*, 516, 8646–8654, 2008.

- [8] MENDOMEA, L.N., ALOUFY, A., EBOThÉ, J., HUİ, D., EL MESSİRY, M., “Surface roughening and transport properties in the growth of nano-structured nickel electrodeposits on ITO substrate”, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 551–556, 2009.
- [9] SATICIOĞLU, F., “Nikel kaplama”, *Yüzey İşlem ve Kumlama Dergisi*, 62-65.
- [10] MİDZIAŁEK, A.G., SZEPTYCKA, B., DEREWNİCKA, D., NAKONİECZNY, A., “Wear resistance of nanocrystalline composite Ni-B coatings”, *Tribology International*, 39, 763–768, 2006.
- [11] KRİSHNAVENİ, K., SANKARA NARAYANAN, T.S.N., SESHADRİ, S.K., “Electrodeposited Ni–B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance”, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 300–308, 2006.
- [12] LEE, K.H., CHANG, D., KWON, S.C., “Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films”, *Electrochimica Acta*, 50, 4538–4543, 2005.
- [13] “Bor Raporu”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Temmuz, 2003.
- [14] SÜMER, G., “Bor bileşikleri”, 2. Uluslar arası bor sempozyumu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 23-25 Eylül 2004.
- [15] ÇELİKKAN, H., “Metal ve metal alaşımlarına elektrokimyasal yöntemle bor ve bor bileşiklerinin biriktirilmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2007.
- [16] <http://www.kimyamuhendisi.com> 2010
- [17] RASHİDİ, A.M., AMADEH, A., ‘The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings’, *Surface & Coatings Technology*, 202, 3772-3776, 2008.
- [18] ORİNAKOVA, R., ORİNAK, A., VERİNG, G., TALİAN, I., SMİTH, R.M., ARLİNGHAUS, H.F., ‘Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films’, *Thin Solid Films*, 516, 3045-3050, 2008.
- [19] KİM, D., KİM, M.J., KİM, J.S., KİM, H.P., ‘Material characteristics of Ni-P-B electrodeposits obtained from a sulfamate solution’, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2519-2526, 2008.

- [20] PANEK, J., BUDNÍOK, A., ‘Production and electrochemical characterization of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders’, *Surface & Coatings Technology*, 201, 6478-6483, 2007.
- [21] KAYA, H., ‘CoNiFe İnce Film Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2005.
- [22] SÍMKA, W., PUSZCZYK, D., NAWRAT, G., ‘ Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions’, *Electrochimica Acta*, 54(23), 5307-5319, 2009.
- [23] KARAKAŞ, Y., SOYKAN, H., MAHMUTOĞLU, Z., ASLANOĞLU, Z., ‘Çelik Yüzeylerin Kaplanması’, Kdz. Ereğli, Şubat, 2006.
- [24] YONAR, İ.K., “Galvano Teknik”, MEB Mesleki ve Teknik Öğretim Kitapları Etüd ve Programlama Dairesi Yayınları No.27, İstanbul, 1979.
- [25] ÇAKIR, A.F., ‘Korozyon Bilimi ve Mühendisliği’, *Korozyon*,1 (2), 57-59, Haziran, 1989.
- [26] ZAMANZAD-GHAVIDEL, M.R., RAEİSSİ, K., SAATCHİ, A., “The effect of surface morphology on pitting corrosion resistance of Ni nanocrystalline coatings”, *Materials Letters*, 63(21), 1807-1809, 2009.
- [27] LEKKA, M., KOULOUMBİ, N., GAJO, M., BONORA, P.L., “Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings”, *Electrochimica Acta*, 50, 4551-4556, 2005.
- [28] KRİSHNAVENİ, K., SANKARA NARAYANAN, T.S.N., SESHADRİ, S.K., “Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings”, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 765-770, 2009.
- [29] YALÇIN, H., KOÇ, T., “Mühendisler İçin Korozyon”, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, Nisan 1998.
- [30] ÖZCAN, M., “Tiyoüre ve türevlerinin yumuşak çeliğin asidik ortamda korozyonuna sistematik etkilerinin elektrokimyasal olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

- [31] TOPRAK, S., “Malzemeleri (çelik, çinko, kurşun, pirinç, alüminyum) koruyan koruyucu yağların zamanla değişen fizikokimyasal özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [32] SAVAŞKAN, T., “Malzeme Bilgisi ve Muayenesi”, Trabzon 2000
- [33] MUTLUAY, H., DEMİRAC, A., “Malzeme Bilgisi”, İstanbul, 1996.
- [34] DUNN, P.J., NORSWORTHY, R., “Yalıtımın altındaki korozyonun kontrolü”, Çeviren Mak. Müh. Zafer Ceylan, ODE Yalıtım A.Ş.
- [35] ŞENDENEL, E., “Korozyon katodik koruma”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bahar Yarıyılı, 2004.
- [36] PEREZ, N., “Electrochemistry and Corrosion Science”, 2004.
- [37] SARIKAYA, Y., “Fizikokimya”, Ankara, 2000.
- [38] ŞENGİL, İ.A., “Korozyon”, İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası, Ekim 1992.
- [39] TEFEK, M., Fizik ders notları, Mersin Üniversitesi.
- [40] GÜMÜŞ, M., “Alüminyum yüzeyler için antikoroziv boya ve kaplama şekillerinin geliştirilmesi ve kaplama altı korozyon davranışlarının elektrokimyasal yoldan incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [41] JONES, D. A., “Principles and Prevention of Corrosion, 1996.
- [42] YÜCE, A. O., “Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna bazı organik maddelerin inhibitör etkilerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.
- [43] DEMİRKIRAN, A. Ş., “Porselen üretiminde kuvars yerine zeolit ilavesi etkisinin incelenmesi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Mart, 2006.



## ÖZGEÇMİŞ

12.10.1980 tarihinde İstanbul'da doğan Hacer ÇAKAR, ilk ve ortaokulu İstanbul'da, lise eğitimini ise Rize'de tamamlamıştır. 2000 yılında Mersin Üniversitesi M. M. Y. O Teknik Programlar Kimya Bölümü'nü kazanarak üniversite eğitimine başlamış ve bu bölümden 2002 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl dikey geçiş sınavı ile Erzurum Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne geçiş yapmış ve buradan 2005 yılında mezun olarak mühendis unvanı almıştır. Daha sonra 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.