



Armatürlerde Ni/Cr Kaplama Kalınlığının

Korozyon Dayanımına Etkisi

Yüksek Lisans Tezi

İdil EROL

Eskişehir, 2019

**Armatürlerde Ni/Cr Kaplama Kalınlığının
Korozyon Dayanımına Etkisi**

İdil EROL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Ü. Murat Kılıç
İkinci Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Mayıs 2019**

ÖZET

Armatürlerde Ni/Cr Kaplama Kalınlığının Korozyon Dayanımına Etkisi

İdil EROL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Mayıs 2019

Danışman: Dr. Öğr. Ü. Murat Kılıç

İkinci Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Bu çalışmada endüstriyel bir armatür elektrokimyasal kaplama tesisi banyo çözeltileri ve elektrokimyasal kaplama parametreleri kullanılarak, farklı nikel (3, 7, 11) ve krom (0,1, 0,3, 0,5) kalınlıklarının korozyon dayanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Kaplamaların yüzey morfoloji ve kompozisyonu için SEM/EDX, yüzey ıslanabilirliğini tespit etmek amacıyla temas açısı ölçümleri ve korozyon dirençlerini belirlemek amacıyla EIS analizleri yapılmıştır.

Kaplama yüzeyindeki kusurların nikel kalınlığının artışı ile birlikte azaldığı, buna bağlı olarak nikelin korozyon dayanımı üzerine kroma göre daha etkili olduğu görülmüştür. En iyi korozyon dayanımı ise 11µm Ni, 0,5µm Cr kaplı örnekte elde edilmiştir.

Krom ve Nikel kaplama kalınlığına bağlı olarak yüzeylerin ıslanabilirlikleri arasında bir ilişki tespit edilememiş, kaplama işlemi öncesi uygulanan zımpara-polisaj operasyonunun yüzeyin ıslanabilirliği üzerine daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: EIS, Çok katman, Elektrokaplama, Cr(VI)

ABSTRACT

Corrosion Resistance of Electrodeposited Ni-Cr Coatings on Brass Alloy

İdil EROL

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, May 2019

Supervisor: Dr. Öğr. Ü. Murat Kılıç

Co-Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

In this study, effect of different nickel (3, 7, 11) and chromium (0,1, 0,3, 0,5) coating thicknesses on corrosion resistant was investigated by using an industrial faucet electroplating process parameters and bath solutions. The coatings were characterised in terms of surface morphology and composition, wettability and corrosion resistance by using respectively, SEM/EDX, contact angle measurement and EIS methods.

Defects on coated surface was eliminated by increasing the nickel thickness, Consequently, it was seen that nickel is more effective on corrosion resistance than chromium. Also, the best corrosion resistance was determined with 11µm Ni, 0,5µm Cr coated sample.

The contact angle measurements showed that, there is no relation between coating thicknesses and surface wettability. The grinding and polishing operations have remarkable effect on surface wettability.

Keywords: EIS, Multilayer, Electroplating, Cr(VI)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda beni yönlendiren ve deneyimleri ile katkı sağlayan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ender SUVACI ve Dr. Öğr. Ü. Murat KILIÇ’a teşekkür ederim.

Korozyon analizlerim boyunca değerli fikirlerini ve bilgilerini benden esirgemeyen, her daim yardımcı olan değerli hocam Dr. Burak DERMENCİ’ye sonsuz saygı ve teşekkürler.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince bana her türlü kolaylığı sağlayan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli yöneticilerim Mesut ÜNAL ve Emre TALŞIK’a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kaplama deney düzeneğimin kurulması ve numunelerimin hazırlık sürecindeki desteklerinden dolayı değerli iş arkadaşlarım Gence TAŞDEMİR, Ufuk ERDOĞAN, Zafer YÜKSEL, Levent DOLAPÇI ve Murat ÇELİK’e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak yüksek lisansım boyunca beni yüreklendiren ve her daim motive eden sevgili ailem Leman EROL, Necati EROL, Furkan EROL ve Kutay KOÇAKTÜRK’e sonsuz minnet, ve teşekkürler, iyiki varsınız.

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi.....	2
2.1.2. Korozyon olayının termodinamik olarak incelenmesi	3
2.1.3. Korozyon reaksiyonlarının kinetiği	4
2.1.4. Korozyon çeşitleri.....	5
2.1.4.1. Uniform korozyon.....	5
2.1.4.2. Seçimli korozyon	6
2.1.4.3. Filiform korozyon	6
2.1.4.4. Hidrojen kırılgenliği.....	7
2.2. Korozyondan Korunma	8
2.2.1. Katodik koruma	8
2.2.2. Anodik koruma	8
2.2.3. Metal kaplama ile koruma.....	9
2.3. Elektrokaplama	9
2.3.1. Nikel kaplama	11
2.3.1.1 Banyo parametrelerinin Ni kaplama üzerine etkisi	13
2.3.2. Krom kaplama	13
2.3.2.1. Banyo parametrelerinin krom kaplama üzerine etkisi	15
2.3.3. Çok katmanlı (multilayer) kaplama	15
2.4. Krom Kaplamanın Mekanik Özellikleri.....	16
2.4.1. Islanabilirlik ve temas açısı ölçümü	16
2.5. Korozyon Hızı Tayin Metotları.....	18
2.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi.....	18

İÇİNDEKİLER (devam)

2.5.2. Lineer polarizasyon yöntemi	19
2.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	19
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1. Elektro Kaplama İşleminde Kullanılan Elektrotlar	32
4.1.1. Katot elektrotu.....	32
4.1.2. Anot elektrotu	33
4.2. Katot Yüzey Hazırlık Aşamaları	33
4.3. Nikel/Krom Elektro Kimyasal Kaplama Çalışmaları	34
4.3.1. Ön temizlik banyoları	34
4.3.2. Nikel kaplama parametreleri	35
4.3.3. Krom kaplama parametreleri	35
4.4. SEM/EDX Analizleri.....	36
4.5. Kaplama Kalınlık Ölçümü	36
4.6. Temas Açısı Ölçümleri.....	37
4.7. ISO 9227 Tuz Püskürtme Testi.....	37
4.8. Empedans Spektroskopisi Ölçümleri (EIS)	38
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
5.1. X-Ray Metodu ile Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları.....	40
5.2. Ni/Cr Kaplama Sonrası SEM/EDX Analiz Sonuçları	41
5.3. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	43
5.4. 3Ni/0.1Cr, 3Ni/0.3Cr, 3Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları.....	44
5.5. 7Ni/0.1Cr, 7Ni/0.3Cr, 7Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları.....	47
5.6. 11Ni/0.1Cr, 11Ni/0.3Cr, 11Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları	49
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKÇA	53
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Krom-su ve nikel-su sistemleri için potansiyel-pH denge diagramları	4
Şekil 2. Uniform korozyon	6
Şekil 3. Çinkosuzlaşma korozyonu	6
Şekil 4. Filiform korozyon	7
Şekil 5. Krom kaplama yüzeyindeki çatlakları gösteren SEM görüntüsü	7
Şekil 6. Basit bir banyo düzeneği	10
Şekil 7. Bir su damlasının katı yüzeyi ile yaptığı farklı temas açıları ve buna bağlı ıslanmazlık durumu	17
Şekil 8. Bir sıvı (su) damlasının, sistemdeki yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı olarak bir katı yüzeyi ile yaptığı temas açısının (θ) şematik gösterimi	18
Şekil 9. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi	18
Şekil 10. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon.....	19
Şekil 11. Randles devresi.....	21
Şekil 12. Şematik sinüzoidal potansiyel uyarma	21
Şekil 13. İdeal bir Nyquist diyagramı (Şekil 11 Randles devresi için)	22
Şekil 14. Eşdeğer devre modelleri b) çatlaksız yüzey c) çatlaklı kaplama.....	25
Şekil 15. Katot elektrodu yanal görünüş (a), Reçine kalıpları (b).....	32
Şekil 16. Katot elektrotu hazırlık işlemleri.....	33
Şekil 17. Endüstriyel zımpara-polisaj operasyonu	33
Şekil 18. Nikel ve krom kaplama deney düzeneği	34
Şekil 19. Ön temizleme, nikel kaplama ve krom kaplama işlem adımları	35
Şekil 20. X-ray kaplama kalınlığı ölçüm cihazı	36
Şekil 21. Numune kaplama kalınlığı ölçüm noktaları	37
Şekil 22. Temas açısı ölçüm cihazı (a), One Attension Programı (b)	37
Şekil 23. ISO 9227 Tuz Püskürtme Testinde kullanılan tuz püskürtme kabini.....	38
Şekil 24. Empedans spektroskopisi ölçümleri deney düzeneği	39
Şekil 25. 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri, Ça(Çatlak), Çu(Çukur), P(Partikül), Ki(Kirlilik).....	42
Şekil 26. 5, 6 ve 7 no'lu örneklerin 5000 büyütmede SEM geri yansıyan elektron görüntüleri	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 27. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları, Çö(Çöküntü)	45
Şekil 28. 3Ni/0.1Cr, 3Ni/0.3Cr, 3Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları	46
Şekil 29. Ni/Cr kaplı örnekler için kabul edilen eşdeğer devre	46
Şekil 30. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları, Ki(Kirlilik), Çu(Çukur), Ça(Çatlak).....	47
Şekil 31. 7Ni/0.1Cr, 7Ni/0.3Cr, 7Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları	48
Şekil 32. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları	49
Şekil 33. 11Ni/0.1Cr, 11Ni/0.3Cr, 11Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları	50

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Kaplama kalınlıklarına göre nikel ve krom kaplama süreleri.....	36
Tablo 2. Ni/Cr kaplama kalınlığı ortalama ölçüm sonuçları.....	40
Tablo 3. Ni/Cr elektrokaplama sonrası numunelerin EDX analiz sonuçları.....	43
Tablo 4. Temas açısı ölçüm sonuçları.....	44
Tablo 5. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri	47
Tablo 6. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri	49
Tablo 7. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri	50



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bakır-çinko alaşımları pirinç olarak adlandırılır. Pirinçler kolay şekillendirilebilir olmaları, döküm, pres, kaynak gibi proseslere uygun olmalarından dolayı armatür üretiminde tercih edilir. Pirinç alaşımı, atmosferik korozyona karşı dirençli olmasına rağmen, %40 çinko içeriğinden dolayı aşındırıcı ortamlarda korozyon direnci düşüktür. Korozyon direncinin arttırılması ve dekoratif bir görüntü elde edilmesi amacıyla yüzeye Ni/Cr elektrokimyasal kaplama işlemi uygulanır.

Krom kaplama yüksek sertlik, düşük ıslanabilirlik ve sürtünme, yüksek korozyon dayanımı gibi özelliklerinden dolayı kaplama proseslerinde tercih edilir. Çeşitli katlı maddeleri ilave edilen Cr(VI) kaplama banyoları, düşük işletim maliyetine sahiptir ve en güvenilir sonucu verir [1]. Ancak Cr(VI) kaynağı olarak kromik asit (Cr_2O_3) kullanılır ve kromik asit günümüzde 1. derece kanserojen maddeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle literatürdeki çalışmalar Cr(VI)'e alternatif olarak Cr(III)'e yönelmiştir [2].

Kromik asit elektrolit çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplamalarda, kaplama esnasında meydana gelen hidrojen oluşumu nanokristal yapıyı etkileyerek krom yüzeyde çatlak oluşumuna neden olur. Krom yüzeydeki çatlaklar korozyon direncini düşürür [3]. Krom dekoratif kaplama uygulamalarında çoğunlukla nikel ile birlikte kullanılır. Çok katmanlı kaplamalarda birbirine bağı gözenek ve kusurların azaltılmasıyla daha yüksek bir korozyon dayanımı sağlanır [4]. Korozyon sürecinin aydınlatılması ve izlenmesinde elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Her elektrokimyasal ölçüm yönteminin bazı sınırlamaları, değerlendirmelerinde hata kaynakları vardır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde elektrokimyasal kinetikle ilişkili çok sayıda temel parametre saptanabildiği için bu teknik çözeltide yürüyen korozyon süreçleri giderek artan ölçüde kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmada bir armatür üretim tesisinin mevcut kaplama parametreleri ve kaplama kimyasalları kullanılarak CuZn39Pb2 pirinç alaşımı üzerine laboratuvar ortamında Ni/Cr elektrokimyasal kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve uygulanan kaplamanın mekanik, morfolojik özellikleri analiz edilmiştir. Ek olarak farklı kaplama kalınlıklarının korozyon dayanımı üzerine etkisinin araştırılması ve optimum kaplama kalınlığının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi

Korozyon olayı, biri anotta yükseltgenme, diğeri katotta indirgenme şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Yüksek sıcaklıkta yürüyen oksitlenme reaksiyonları dışındaki bütün korozyon olayları elektrokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton korozyona neden olabilir. Nemli hava içinde bulunan su buharı da, metal yüzeyinde yoğunlaşarak korozyon için uygun bir elektrolitik ortam oluşturur. Bu nedenle atmosfer içinde gerçekleşen korozyon olayları da elektrokimyasal reaksiyonlar ile yürür.

Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise, o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrot potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında fikir verebilir. Standart elektrot potansiyelleri daha pozitif olan metaller daha aktif sayılır. Ancak metal yüzeyin pasifleşmesi nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir.

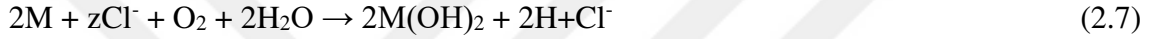
Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Bir metal elektrolit içinde yalnız başına bulunurken de korozyon meydana gelebilir. Metal yapısında veya yüzeyinde bulunan bazı farklılıklar nedeniyle iki bölge arasında bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri anot, bazı bölgeleri de katot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon hücreleri oluşur. Bu hücrelerin oluşması için metal bileşiminde herhangi bir safsızlık veya yüzey temizleme işlemlerinden ileri gelen çapak, kabuk veya çatlak bulunması yeterlidir. Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Denklem 2.1’de belirtildiği gibi korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir ve metal elektron vererek iyon halinde çözeltiliye geçer. Katot da ise nötr ve çözülmüş oksijenin bulunduğu ortamda, suda çözülmüş oksijenin indirgenmesi ile hidroksil iyonu açığa çıkar (Denklem 2.2). Asidik ortamda gerçekleşen katot reaksiyonunda (Denklem 2.3) ise hidrojen çıkışı görülür [6, 7].



Klorür iyonları (Cl^-) ve oksijen molekülleri (O_2) içeren bir su bazlı elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleşen korozyon reaksiyonlarında ise Cl^- iyonları ve O_2 molekülleri metal yüzeyi ile reaksiyona girer. Böylece, metal klorür ($\text{M} + z\text{Cl}^-$) ve hidroksil (OH^-) iyonları açığa çıkar. Bu, metal çözünmesi olarak bilinen yükseltgenme işlemidir, Denklem (2.4), (2.5) ve (2.6)'da gösterilen reaksiyonlar gerçekleşir.



Daha sonra $\text{M} + z\text{Cl}^-$ su molekülleri tarafından hidroliz edilerek HCl oluşumuna sebep olarak asitliği arttırabilir (Denklem 2.7).



$\text{M}(\text{OH})_2$ metal hidroksit bileşiği kararsızdır ve bu nedenle son korozyon ürününü oluşturmak için oksijen ve su ile reaksiyona girer (Denklem 2.8).



2.1.2. Korozyon olayının termodinamik olarak incelenmesi

Korozyon olayının ve genelde kimyasal reaksiyonların kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalarına göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest entalpi değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği teorik olarak belirlenebilir.

$\Delta G > 0$ ise, korozyon gerçekleşmez

$\Delta G < 0$ ise, korozyon gerçekleşebilir.

İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan (E - pH) diyagramları “Pourbaix Diyagramları” olarak bilinir. Ortam pH'ı ile korozyon hücresi arasında bağıntı ise Nernst denklemi ile bulunur (Denklem 2.9). Bu diyagramlarda eğimli çizilen bütün doğrular, redoks değerlerinin pH'ya bağlı olduğunu, Yatay çizgiler, pH'a bağlı olmadığını, dikey çizgiler ise değerlik değişmesi olmayan dolayısıyla potansiyele bağlı olmayan çözünürlük dengelerini gösterir [8].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_a \quad (2.9)$$

E^0 : Standart elektrot potansiyeli

R : Gaz sabiti (8.317 joule/gm-mole-K)

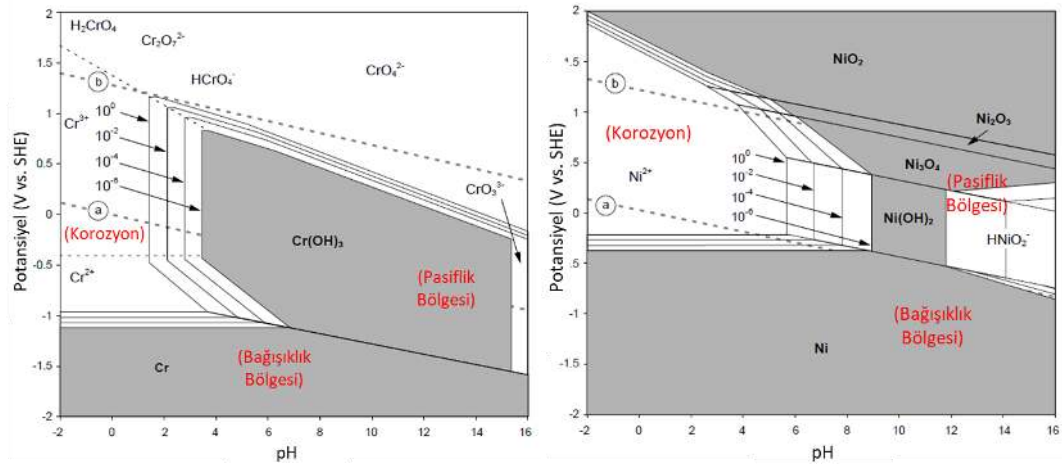
T : Sıcaklık

n : Transfer edilen elektron sayısı

F : Faraday sabiti (9.652x10⁴ coulomb/gm-mole)

Q_a : $a_{ind}/a_{yük}$ denge oran sabiti

Pourbaix diyagramları ile oluşan korozyon ürünlerinin bileşimi tahmin edilebilir, korozyona yol açabilecek çevresel değişiklikler, metalin sulu çözeltiler içerisinde ki korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu bölgeler belirlenebilir. Bazı koşullarda, metal yüzeyinde metalin az çözünen bileşiği oluşur ve korozyona karşı koruyucu bir katman meydana gelir ve korozyon hızı, ihmal edilebilecek kadar düşer. Böyle haldeki metale “pasifleşmiş” denir. Pasifleşmede oluşan film, yoğun ve yapışiktır. Korozyon ürünü ister pasifleştirici olsun isterse olmasın pasifleşme, termodinamik olarak açıklanamaz. Pasifleşme, daha çok reaksiyon kinetiği ile ilgili ampirik sonuçlarla açıklanmaktadır [8]. Şekil 1’de 25°C krom-su ve nikel-su sistemleri için Pourbaix diyagramları gösterilmiştir. Buna göre krom düşük pH değerlerinde aktif korozyon gösterirken nikel yüksek pH değerlerinde de aktif korozyon davranışı göstermektedir.



Şekil 1. Krom-su ve nikel-su sistemleri için potansiyel-pH denge diyagramları [8]

2.1.3. Korozyon reaksiyonlarının kinetiği

Denge halinde metalin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının elektron değişimi hızı birbirine eşittir (Denklem 2.10). Bu durumda oksidasyon ve redüksiyon akım yoğunlukları da birbirine eşit olur (Denklem 2.11).



$$i_a = -i_c = i_o \quad (2.11)$$

Denklemden i_o denge akım yoğunluğudur. Denge halinde ölçülen potansiyele de “denge potansiyeli” denir, “ E_o ” ile gösterilir. Eğer elektroda bir (i) dış akımı uygulanacak olursa, bu durumda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen net akım bu ikisi arasındaki farka eşit olur. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_o) değerinden farklı bir (E_i) değerini alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime “polarizasyon” denir. Polarizasyon sonucu elektrotlarda bir aşırı gerilim (η) meydana gelir (Denklem 2.12).

$$\eta = E_i - E_o \quad (2.12)$$

Elektrot yüzeyinde biri anodik diğeri katodik iki farklı reaksiyonun dengesi ile oluşan bir karma potansiyel, yani korozyon potansiyeli (E_{cor}) oluşur. Korozyon potansiyeline karşılık gelen akıma ise korozyon akımı denir ve i_{cor} ile gösterilir [9].

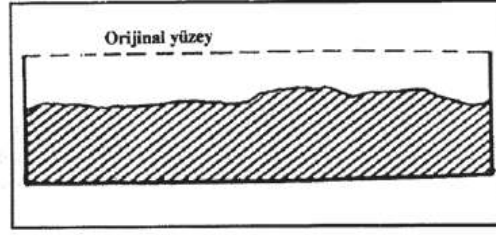
2.1.4. Korozyon çeşitleri

Değişik metaller içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Ni/Cr kaplı pirinç alaşımların da gerçekleşen korozyon çeşitleri aşağıdaki gibidir.

- 1) Uniform Korozyon
- 2) Seçimli Korozyon
- 3) Filiform Korozyon
- 4) Hidrojen Kırılabilirliği

2.1.4.1. Uniform korozyon

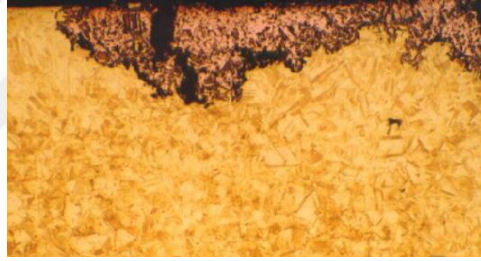
Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Şekil 2’de görüldüğü gibi uniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler. Uniform korozyon bütün yüzeye dağılmış mikro korozyon hücreleri yoluyla gerçekleşir. Elektrokimyasal korozyon hızı ölçümlerinde metalin uniform korozyona uğradığı varsayılır ve her metal için verilen ortalama korozyon hızı değerleri uniform korozyonun söz konusu olduğu kabulüne dayanır [10].



Şekil 2. Uniform korozyon [10]

2.1.4.2. Seçimli korozyon

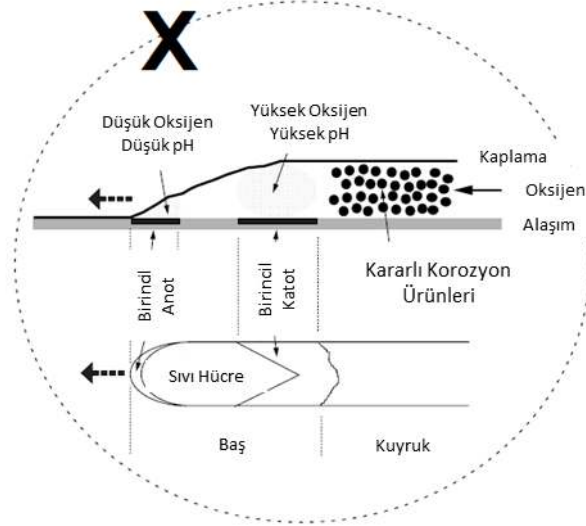
Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Bu seçimli korozyona özel olarak “dezinsifikasyon” adı verilir. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de normal olarak korozyona uğrayarak çözünür. Çinko çözeltide kalırken, bakır iyonları çinkoyu çözerek katodik bir redüksiyon ile yeniden metal haline döner. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı yüzeyde kalmaz, Şekil 3’de görüldüğü gibi gözenekli bir yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler [10].



Şekil 3. Çinkosuzlaşma korozyonu [10]

2.1.4.3. Filiform korozyon

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu kaplamanın zayıf bir noktasında başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur (Şekil 4). Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluştuğundan, filiform oluşumunun uç kısmında oksijen miktarı az ve pH derecesi düşüktür. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı daima uç noktadan ileriye doğru hareket eder. Kabuk altı ve filiform korozyon olayları esas olarak bir oksijen pili gibi çalışır. Bu ikisi arasındaki fark filiform korozyonunda anot bölgesinin sürekli olarak hareket etmesidir [10].

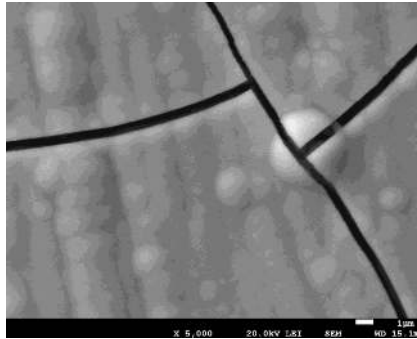


Şekil 4. Filiform korozyon [11]

2.1.4.4. Hidrojen kırılabilirliği

Korozyon reaksiyonları sonucu veya katodik koruma uygulamalarında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde absorbe edilir. Bu atomlardan bir kısmı birleşerek hidrojen molekülü halinde atmosfere karışır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da, metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir. Daha sonra bu hidrojen atomları da molekül haline dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin difüzyon özelliği yoktur. Bu nedenle metal içinde oluşan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur [11].

Kromun elektro kaplaması sırasında katot yüzeyinde yoğun hidrojen çıkışı meydana gelir. Hidrojen inhibitör etkisi yaratarak kristal büyümesini engeller ve yüzeyde çatlak bir yapı oluşmasına neden olur [3]. Yüzeyde meydana gelen çatlaklı yapı korozyon olayına zemin oluşturur. Krom yüzeydeki çatlak yapı Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. Krom kaplama yüzeyindeki çatlakları gösteren SEM görüntüsü [3]

2.2. Korozyondan Korunma

Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemler başlıca üç çeşittir. Bunlar;

- 1) Katodik Koruma
- 2) Anodik Koruma
- 3) Kaplama ile Koruma

2.2.1. Katodik koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Buna göre bir elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiç bir şekilde korozyon olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenabilir [11].

Katodik koruma yapabilmek için, aynı elektrolit içine anot görevi yapmak üzere ikinci bir metal daldırılır. Anot metali korunacak olan metalden daha aktif bir metal ise, bu iki metalin bağlantısından galvanik bir pil oluşur. Bu durumda devreden kendiliğinden bir akım geçer. Korunması istenilen metal bu pilin katodu olacağından korozyona uğramaz. Buna karşılık devreden geçen akım miktarı ile eşdeğer olarak anot metali çözünerek iyon haline geçer. Böylece yürüyen “galvanik anotlu katodik koruma” sistemleri büyük ölçekli bir galvanik pil gibi çalışır [11].

2.2.2. Anodik koruma

Anodik koruma yapılarak korozyon tam olarak durdurulmayıp, korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak ölçüde azaltılmaktadır. Anodik korumada da aynen katodik korumada olduğu gibi, metal dıştan bir akım uygulanarak korunmaktadır. Ancak anodik korumanın elektrokimyasal ilkeleri katodik korumadan oldukça farklıdır. Anodik koruma elektrokimyasal açıdan bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle bu yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Ne var ki çok az sayıda metal, o da ancak bazı çözeltiler içinde pasifleşme özelliği göstermektedir. Katodik korumada metal katodik yönde polarize edilerek termodinamik olarak stabil olduğu bölgeye taşınır. Anodik koruma da ise metal anodik yönde polarize edilerek pasiflik potansiyelinden daha pozitif bir potansiyele taşınır [11].

2.2.3. Metal kaplama ile koruma

Günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin sonucu olarak ağırlaşan çalışma şartlarında kullanılan malzemeler özellikle aşınma, korozyon, erozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım konularındaki talepleri tam olarak karşılamamaktadır. Malzemelerin kitlesel özelliklerinin yerine yüzey özelliklerinin değiştirilmesi teknolojik açıdan ekonomik olan kaplama teknolojisinin gelişmesinde itici güç olmaktadır. Malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek, korozyon dayanımını arttırmak, dekoratif görünüm kazandırmak amaçlarından biri veya birden fazlası için metalik veya metalik olmayan kaplama yöntemleri geliştirilmiştir.

Çevre ile metal arasında bir bariyer oluşturmalarının yanı sıra katodik koruma da sağlar. Metalik kaplama korozyon dayanımının yanı sıra malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek ve dekoratif görünüm kazandırmak amaçları ile de uygulanır. Metalik kaplamalar metalik ve metalik olmayan yüzeylere uygulanabilir. Önemli metalik kaplama yöntemlerinden bazıları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

1. Sıcak daldırma
2. Elektrokaplama (Sulu çözeltilerden metal birikmesi)
3. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)
4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

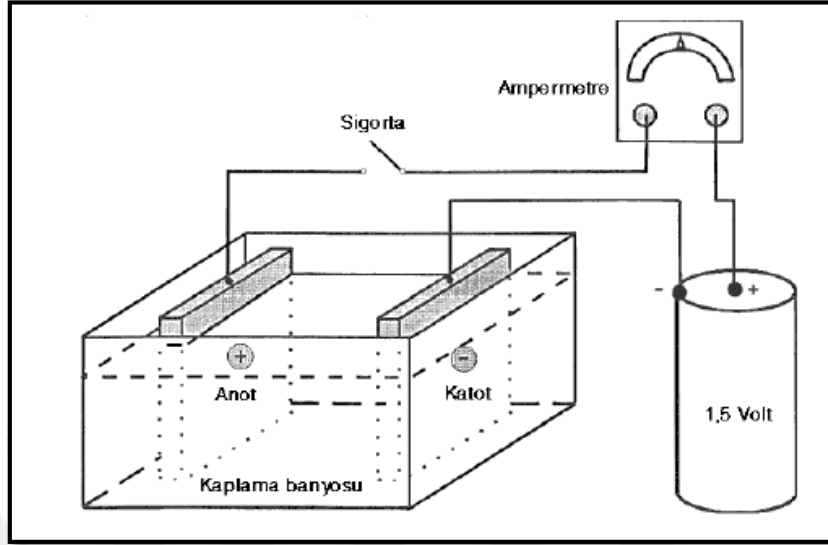
2.3. Elektrokaplama

1983’de elektrolizin temelini Faraday belirledi. Faraday’ın ilk kanununa göre: metal içeren bir çözeltiden belirli miktarda elektrik enerjisi geçirildiğinde, belirli miktarda metal kaplanacak veya çökelecektir.

Elektrokaplama, elektrik enerjisi kullanarak çözeltideki metali bir yüzeye kaplama işi olduğuna göre basit bir kaplama banyosu içinde elektriği ileten çözünmüş metal tuzu veya bileşiği bulunduran bir tanktır. Bu bir kaplama banyosunun temel ve asıl gerekli olan özelliğidir fakat bu gerekliliklerin sağlanması iyi bir metal kaplama sonucu elde etmek için yeterli değildir. Buna göre bir kaplama banyosu elektriği ileten çözünmüş metal tuzu veya bileşiği ve elektrik enerjisini çözeltiye iletmek için iki elektrot içerir.

Şekil 6’ da basit bir kaplama banyo düzeneği gösterilmiştir. İçerisinde iletken bir çözelti bulunan cam tanka iki tipik bakır elektrot batırılmıştır. Akünün negatif (eksi) kutbuna bağlanan elektrot katot, pozitif (artı) kutbuna bağlanan elektrot anot olarak adlandırılır. Devreye elektrik verildiğinde ampermetreye bakılarak akım aktığı görülebilir. Katotta bakır metali kaplanmaya anotta ise çözünmeye başlar. Bütün kaplama banyolarının değişmeyen özelliği: metal katotta kaplanır, anottan ise metal çözünür. Katot

veya doğru akım kaynağının eksi kutbuna bağlanan metal plaka dışında başka bir yerde metal kaplanmaz. Elektro kaplamanın tanımındaki ikinci önemli husus da, elektrik enerjisi ile çözeltideki metalin kontrollü ve yönlendirilmiş şekilde kaplanmasıdır [12].



Şekil 6. Basit bir banyo düzeneği [12]

Kaplanacak metalin tuzları su moleküllerinin etkisiyle zayıflayan iyonik bağlar sayesinde iyonlaşırlar. Bu iyonlar (+ ve – yüklü) taşınırlar. Çünkü her biri su molekülleriyle sarılmışlardır. Su moleküllerinin birbiriyle etkileşimi çok azdır.

Metal iyonları bir ya da daha fazla elektron uzaklaştırılmasıyla pozitif yüklenir ve katoda doğru ilerler. Kaybedilen elektronların yeniden düzenlenmesiyle katot yüzeyinde metal birikir ya da hidrojen gazı açığa çıkar [12]. Buna indirgenme mekanizması denir (Denklem 2.13).



İki metal tuzun dengesini sağlayan ve bir ya da daha fazla artık elektronu taşıyan iyon ya da radikal (–) yüklüdür ve anoda doğru ilerler. Eğer anot çözünebilir cinsten ise, orijinal halindeki metali tuzuyla birlikte geri kazanır. Buna yükseltgenme mekanizması denir (Denklem 2.14).



Katotta hidrojen gazı ve / veya metalik kirlilik asıl olan metal kadar kaplamaya geçer. Anotta yükseltgenir ya da diğer çözünmez bileşik formları oluşabilir ve oksijen veya (klor gibi) diğer gazlar çıkabilir [12].

2.3.1. Nikel kaplama

Nikel elektrokaplama dekoratif ve fonksiyonel amaçlar için sıkça kullanılan bir kaplama çeşididir. Dekoratif uygulamalarda çoğunlukla krom ile birlikte kullanılır. Krom kaplamanın altına mat, yarı-parlak, parlak veya saten görünümde uygulanarak dekoratif bir görünüm sağlar. Mühendislik uygulamalarında nikel kaplamasının görünüşünün çok parlak olması gerekli değildir. Mühendislik nikel birikimleri genellikle mat görünümündedir. Bu kaplamalar tokluk ve süneklik, korozyon ve aşınma direnci, yüke dayanma kalitesi, oksitlenme ve pullanma suretiyle dökülmeye karşı direnç ve diğer yüzey özelliklerini geliştirmek gibi çoğunlukla mühendislik amacıyla kullanılıp kalın olarak kaplandıkları için “kalın nikel” veya “ağır nikel” kaplama olarak isimlendirilirler. Nikel kaplama krom ile birlikte uygulandığında tekil uygulamaya göre daha yüksek bir korozyon dayanımı sağlar [13].

Nikel elektrokaplama çelik, zamak, pirinç, alüminyum gibi birçok alaşım üzerine, diğer kaplama prosesleri ile benzer şekilde “watt banyoları” veya “hull cell” ile gerçekleştirilebilir. Nikel tuzları içeren iletken bir çözeltiye daldırılan iki elektrotta doğru akım verilerek elektron akışı sağlanır. Doğru akımın etkisi ile anotta çözünme meydana gelir ve çözelti içerisinde bulunan pozitif yüklü Ni^{2+} iyonları katot yüzeyine tutunur. Ni kaplama esnasında anot yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler Denklem 2.15 ve 2.16 şeklinde, katot yüzeyinde gerçekleşen tepkime ise Denklem 2.17 şeklinde verilmiştir [13].

Anot:



Katot:



Ni elektromotor kuvvet değeri yönünden, hidrojenin üzerinde bulunur. Hidrojenin elektromotor kuvvetinden daha büyük değere sahip olan bakırın aksine, aşırı asitli çözeltide kaplama yapılmaz. Eğer pH 4'ün altında ise (yüksek asitli), birikim çatlaklar ve delikler içerir. Ayrıca pH'nın düşük olması, nikel yerine katotta hidrojenin ayrılması nedeniyle katot veriminde düşüşe neden olur. Bu yüzden katotta önemli ölçüde gaz toplanması, çözeltinin aşırı oranda asitli olmaya başladığını gösterir. Eğer pH 6,5'un üzerinde ise kaplama siyah olur [14].

Parlak nikel, mat nikel, saten nikel, siyah nikel vb. çeşitli nikel banyoları mevcuttur. Parlak nikel kaplama için Watt banyo çözeltileri genellikle nikel sülfat($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel klorür($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit(H_3BO_3) içerir [14].

Burada nikel sülfat Ni^{2+} kaynağı sağlar. Aynı zamanda uçucu değildir ve anotta yükseltgenirken katotta indirgenmezler. Düşük nikel sülfat içeren banyoların katot verimi düşük olduğu için istenen kaplama kalınlığını elde etmek için daha uzun süre gerekecek olup, kaplamada karıncalanma oluşabilecektir. Nikel sülfat miktarı fazla olduğunda ise dumanlı bir kaplama oluşur. Banyodaki nikel konsantrasyonunun düşük olması yanma riskini artırırken, azlığı katkıların etkisini azaltır. Nikel sülfat çözeltisinin iletkenliği düşüktür.

İletkenliğin artırılması amacı ile klor kaynağı olarak çözeltiye nikel klorür ilave edilir. Klor aynı zamanda anot korozyonunu arttırıcı etki gösterir. Borik asit ise tampon çözelti olarak işlev görür ve katot film tabakasında pH kontrolü sağlar. Yüksek akım yoğunluğu olan bölgelerdeki oyuklanmayı engeller ve kaplamanın sünekliğini, katodun da verimli çalışmasını sağlar. Yüksek borik asit miktarı ise yüzeyde pürüzlülük yapıp yüksek sıcaklıklarda katkıların verimini, yanma riski ve borik asit çözünürlüğünü azaltır. Parlaticının görevi parlaklık ve kaplamaya seviye sağlamak olup, eksikliğinde parlaklıkta ve seviyede azalma olacaktır. Düşük akım yoğunluğu olan bölgelere iyon taşınımı sağlayarak kaplama kalınlığını dengelemek seviyelendirme (leveling) olarak tanımlanır. 0,2 g/ml den fazla bir defada ilave yapılırsa kaplama kırılğan olur. Hidrojen gaz çıkışı sırasında kaplamanın karıncalanmasını, oyuklanmasını vb. kontrol altına almak için nemlendirici kullanılır. Eksikliğinde nokta kusurları, çatlaklar vb. oluşur [14].

Nikel kaplama kalınlığı Denklem 2.18 ile belirlenebilir [13].

$$m_t = \frac{I \cdot t \cdot M_A}{n \cdot F} \quad (2.18)$$

m_t = Teorik kaplama kalınlığı

I = Akım, A

t = Kaplama süresi, sn

M_A = Nikel kütle ağırlığı

n = Nikel değeri

F = Faraday sabiti (96500 coulomb/gm-mole)

2.3.1.1 Banyo parametrelerinin Ni kaplama üzerine etkisi

Nikel, kontrollü banyo parametreleri ile kaplanarak geniş bir metalografik yapı elde edilebilir. Modern Watt banyolarında pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve çözelti kompozisyonu nikel kaplamanın mekanik özellikleri üzerinde etkilidir.

Kaplama işlemi 55 °C ve pH 2,0'da gerçekleştirilirse nikel, konik ve sütun şekilli tane yapısı ile yüzeyde birikir. Tane boyutunda küçülme, sıcaklığın ve pH'ın düşmesi ile gerçekleşir.

Nikel kaplamanın sünekliği, yüzeyin sertliği ve çekme mukavemeti ile ilişkilidir. Süneklik azaldıkça sertlik ve çekme mukavemeti artar. Kaplama banyolarında pH'ın artışı ile birlikte süneklik azalır buna bağlı olarak da yüzey sertliği ve çekme mukavemeti artış gösterir. Örneğin pH 4,5'de uygulanan nikel kaplama işleminde, çekme mukavemeti 35 kg/nm², %37 esneklik, Vickers pırlanta sertliği 100 olarak Roelh tarafından gözlemlenmiştir. pH 3'ün altına indiğinde sertlik yavaş bir şekilde artarken pH 5'in üzerine çıktığında sertlik daha hızlı bir biçimde artmaktadır.

1 ila 5 A / dm² arasında olan akım yoğunluğunun düşük pH'lı banyolarda kaplama işleminin mekanik özelliklerine etkisi düşüktür ancak eğer pH değeri 5,0 değerine gelirse Akım yoğunluğunun etkisi ise pH şartlarına göre değişiklik göstermektedir, sertlikte ve çekme mukavemetinde yüzey geriliminin artışına paralel bir düşüş gözlemlenir (Brenner ve Jennings pH 3,0 ve düşük akım yoğunluğunda (1 A / dm²) 175 Knoop sertliği gözlemlediler). Sertliğin 4 A / dm²'de minimum 135 olduğunu ancak akım yoğunluğunun artışına paralel olarak yavaşça artış gösterdiğini gözlemlediler. Elektrolit çözeltisindeki sıcaklıktaki artışının sonucu olarak sertlik ve yüzey geriliminin azalması ve sünekliğin artması beklenir.

Kaplamanın yumuşaklığı ve sünekliği, katkı maddeleri ve banyo kompozisyonu, ile birlikte değişkenlik gösterebilir [15].

2.3.2. Krom kaplama

Krom kaplama birçok endüstri tarafından yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek sertlik değeri sağladığından dolayı tercih edilmektedir. Krom kaplamalar kalınlıklarına göre ikiye ayrılmaktadır. 0,5µm ve üzeri kaplamalar sert kaplama, 0,5µm altı kaplamalar dekoratif kaplama olarak adlandırılmaktadır. Krom dekoratif kaplama uygulamalarında çoğunlukla nikel ile birlikte kullanılırken sert kaplamalarda tek başına da uygulanabilmektedir.

Krom kaplama Cr⁶⁺ veya Cr³⁺ iyonu içeren banyo çözeltileri ile gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın ve eski uygulama Cr⁶⁺ kaplama olmasına rağmen

insan sağına ve çevreye olan zararından dolayı Cr^{3+} tercih edilmektedir. Bazı ölkelerde Cr^{6+} kullanımı sınırlandırılmıştır. Fonksiyonel üç değerklikli krom birikintilerinin çoğı, fiziksel özelliklerin azalmasıyla sonuçlanan altı değerkli krom işlemlerinden üretilenler gibi kristal değildir [16].

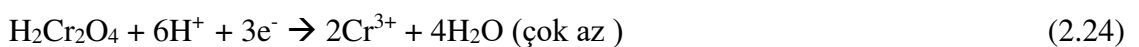
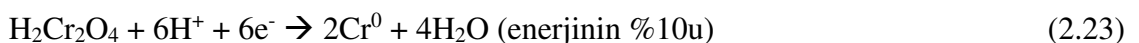
Diğer kaplanabilir metallerin aksine Cr kaplama yalnızca metal iyonları içeren bir çözelti ile gerçekleştirilemez. Kaplama çözeltisinde kromun katodik birikmesini katalize edecek bir veya daha fazla asidik radikal bulunmalıdır. Kaplama çift veya organik katalizörlü banyolar ile uygulanır. Çift katalizörlü banyolarda katalizör olarak genellikle florür ve sülfat bulunur. Organik katalizörlü banyolara göre avantajları ise daha yüksek kaplama hızı sağlamaları ve baz malzemeyi aşındırarak yüzeyi aktive etmeleridir. Organik katalizörlü banyolarda yüzey aşınımı gerçekleşmez, yüzeyin fiziksel özelliklerinin daha yüksek kalitede olmasından dolayı çoğunlukla endüstriyel uygulamalarda tercih edilirler [14,16].

Krom kaplamada nikel kaplama gibi iki elektrotun iletken bir çözeltiye daldırılarak elektrotlara akım verilmesi prensibine dayanır. Ancak burada krom kaynağı olarak anot değil kromik asit çözeltisi kullanılır. Anot olarak ise çözünmeyen anot tercih edilir. Çözünmeyen anotlarda aranan özellikler iletken olmaları, tepkime vermemeleri ve korozyon dirençlerinin yüksek olmasıdır. Titanyum, platin, altın, kurşun çözünmeyen anotlara örnek olarak gösterilebilir. Saf kimyasal kurşun, kromik asitte çok çabuk aşınır, %7 kalay içeren alaşımları yüksek korozyon dayanımı sağladığından ve maliyet avantajından dolayı sanayide tercih edilir. [14,16] Krom kaplama esnasında meydana gelen anot tepkimeleri Denklem 2.19 - 2.21 ile katot tepkimeleri ise Denklem 2.22 - 2.24 ile gösterilmiştir.

Anot Tepkimeleri:



Katot Tepkimeleri:



Krom banyolarının çalışması esnasında katot yüzeyinde büyük ölçüde gaz çıkışı görülür. Bu nedenle banyonun akım verimi küçülür (yaklaşık olarak %9-25).

Gaz hidrojen, kromun yapısına yerleşir ve büyük bir olasılıkla önce kısmen krom hidrür oluşur. Hidrojen çabuk uçup gider ve bunun üzerine bozuşan krom yırtılarak çatlaklar oluşturur [16].

2.3.2.1. Banyo parametrelerinin krom kaplama üzerine etkisi

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyodaki kaplanacak malzemeye hareket verilmelidir.

Sıcaklığın ise iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızı artar ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi, çatlak yapıda olacaktır.

Akım yoğunluğu, elektrodların birim yüzeyine isabet eden akım şiddetidir. Akım yoğunluğundaki artışının kaplamanın yapısı bakımından birbirine zıt iki etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artar ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve siyah, süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen gazı çıkışı, akım yoğunluğunun artmış olduğunun işaretidir [17].

2.3.3. Çok katmanlı (multilayer) kaplama

Çok katmanlı kaplama PVD ve CVD gibi tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak düşük işletim maliyetinden dolayı elektrokaplama tercih edilmektedir. Temel olarak çift banyo ve tek banyo olmak üzere iki tip çok katmanlı elektrokaplama tekniği bulunmaktadır.

Çift banyo çok katmanlı tekniğinde kaplamalar baz malzeme üzerine ayrı banyolarda biriktirilir. Bu yöntemin avantajı, her katmanda saf metal biriktirilebilmesidir. Ancak banyolar arası transfer esnasında yüzeyde oksit tabaka meydana gelir. Oksit tabaka ikinci kaplamanın yüzeye tutunumunu negatif etkiler. Tek banyo kaplamada ise metallerin indirgenme potansiyelleri arasındaki farktan yararlanılır. Bu farka dayanarak farklı yoğunluklarda akım uygulanır. Daha soy olan metal için kaplamada saf bir katman elde edilebilirken daha aktif olan metal kaplama tabakası her zaman içeriğinde bir miktar diğer metalden bulundurulur. Bu durum metaller arası bağlanma yüzey alanını artırır [18].

2.4. Krom Kaplamanın Mekanik Özellikleri

Krom kaplamaların sertlikleri oldukça yüksektir. Sertliği nikel, kobalt ve demir metallerinin 2 katına kadar çıkabilmektedir. Vicker sertliği 1000kg/mm^2 'den 1200 kg/mm^2 'ye kadar çıkabilmektedir. Vicker sertliği piramit şeklinde bir pırlantanın sabit bir basınç altında belirli bir yüzeye baskı yapması ile ölçülür. Tetrakromat banyoları kullanılarak 400kg/mm^2 Vicker sertliğinde, krom kaplama da yapılabilir [19].

Atmosfer altında bakıldığında, krom kaplama mavimsi-beyazımsı bir renktedir. Parlaklığı yeni polisajlanmış bir gümüşün %55'i kadardır. Ancak gümüş sülfür içeren havada parlaklığını hemen yitirirken kromda herhangi bir değişim gözlemlenmemektedir [19].

Krom kaplamanın yüzey sürtünmesi oldukça düşüktür. Ayrıca kuru sürtünme katsayısı bütün metaller arasında en düşük olanıdır. Dökme demir üzerindeki kromun sürtünme katsayısı sıcaklık artışıyla birlikte artmaktadır. Krom kaplamanın ıslanabilirliğide zayıftır [19].

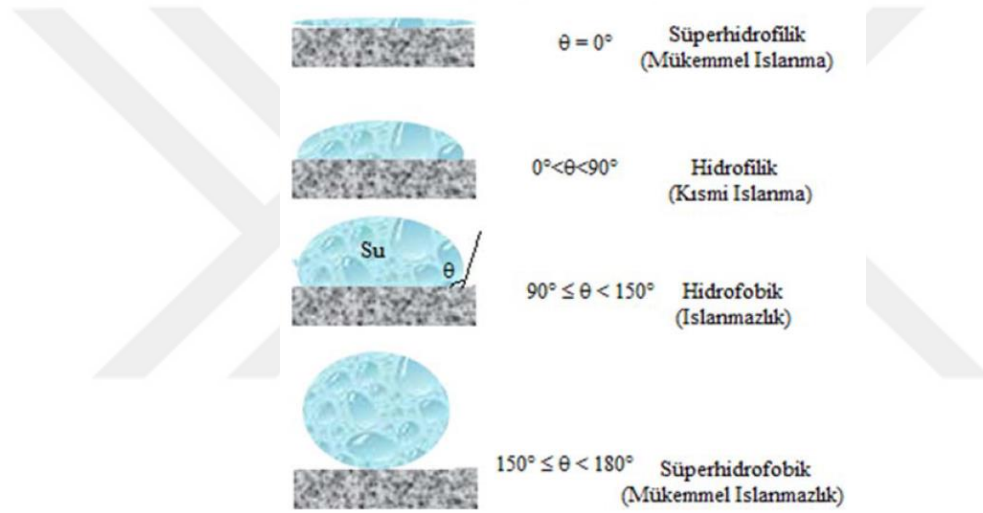
Elektrokaplama krom yüksek miktarda hidrojen ve oksijen içerir. Bu gaz miktarı kaplama prosesinde ki sıcaklığa ve akım miktarına bağlı olarak değişebilir. Hidrojen miktarı artan sıcaklıkta azalırken akım yoğunluğunun artmasıyla düşük miktarda artış gösterir. Oksijen miktarı ise elektrolit sıcaklığı arttıkça artar [19].

Yüzeyde ince bir oksit tabakası oluşmasına bağlı olarak kromun atmosfer korozyonuna dayanımı oldukça yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda bile yüzeyde kayda değer bir deformasyon oluşmamaktadır. Atmosferik korozyonun yanında oksit tabakası çeşitli kimyasallara karşıda koruyucudur. Ancak hidroklorik asit krom tabakayı çok hızlı deforme edebilir. Sülfürik asit ve nitrik asidin etkisi ise orta derecelidir. Kimyasal genellikle yüzeydeki çatlaklardan nüfus eder. Kromun zayıf su tutma özelliği korozyon dayanımını arttırır. Aşındırıcı kimyasal çatlaklardan bu özellik sayesinde kolayca giremez [19].

2.4.1. Islanabilirlik ve temas açısı ölçümü

Islanmazlık bir başka ifadeyle su sevmeslik (hidrofobik) veya bunun tam tersi ıslanabilirlik yani su severlik(hidrofilik) şeklinde ifade edilebilir. Küçük tanelerin ıslanma davranışı inşaat, kimya, gıda, tekstil, boya gibi birçok sektör için önemlidir. Boya uygulamalarında, boyanın yüzey tutunumunu arttırmak amacı ile yüzeylerin ıslanabilir olması tercih edilirken, korozyon dayanımının amaçlandığı metalik kaplama proseslerinde yüzeylerin ıslanmaz olması beklenir.

Bir katının ıslanmazlığının veya ıslanabilirliğinin belirlenmesi, o katının yüzeyine bırakılan bir su damlasının yüzey ile yaptığı açı olan temas açısına (θ) bağlı olarak ifade edilebilir (Şekil 7). Yüzey ne kadar hidrofilik karakterde olursa o zaman su ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetleri suyun kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha baskın hale gelir ve suyu kendine çeker ve açığı düşürür. Sıfır derecede veya buna yakın bir açıda mükemmel ıslanma gerçekleşir. Aksine, yüzey ne kadar hidrofobik yapıda olursa o zaman da sistemde su molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri, su ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetlerinden daha baskın olur ve bu sayede su damlası yüzeyden uzaklaşarak toplanır buna ıslanmazlık durumu denir. Bu temas açısı 150° 'nin üzerinde olursa buna mükemmel ıslanmazlık veya süper hidrofobik hali denir [20].



Şekil 7. Bir su damlasının katı yüzeyi ile yaptığı farklı temas açıları ve buna bağlı ıslanmazlık durumu

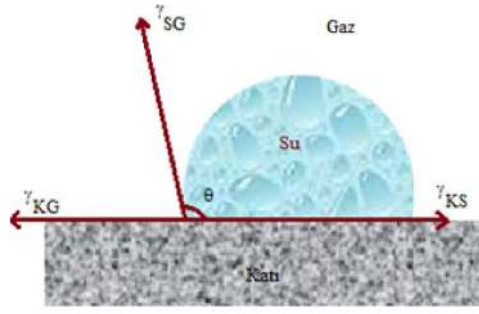
1805 yılında ilk olarak Thomas Young tarafından tanımlanan temas açısı ölçümleri halen daha, katıların ıslanmazlık ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerini karakterize etmede ve minimum denge uzaklığında sıvıkatı arayüzey ve katı yüzey enerjisini belirlemede en basit ve en doğru metotlardan birisidir. Temas açısı (θ)'nın yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı ifadesi Young eşitliği olarak da bilinmekte olup, aşağıda Denklem 2.25'de gösterilmiştir ve Şekil 8'de şematize edilmiştir [20].

$$\gamma_{SG} \cos \theta = \gamma_{KG} - \gamma_{KS} \quad (2.25)$$

γ_{SG} : Sıvının yüzey gerilimi (enerjisi) (mJ/m^2)

γ_{SG} : Katı – sıvı arayüzeyinin enerjisi (mJ/m^2)

γ_{KG} : Katı yüzeyinin enerjisi (mJ/m^2)



Şekil 8. Bir sıvı (su) damlasının, sistemdeki yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı olarak bir katı yüzeyi ile yaptığı temas açısının (θ) şematik gösterimi [20]

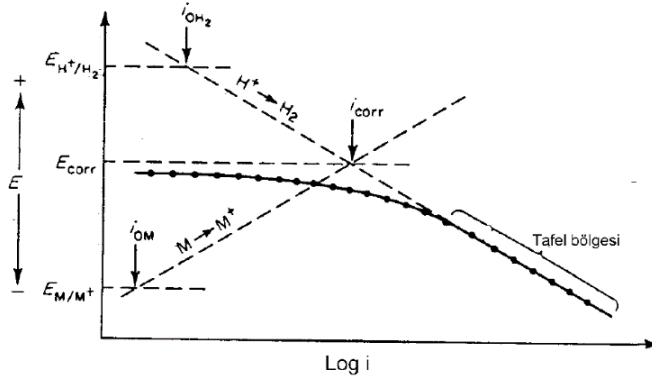
2.5. Korozyon Hızı Tayin Metotları

Korozyon hızı doğru akım veya alternatif akım kullanılarak yapılan ölçümler ile deneysel olarak belirlenebilir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- 1) Tafel ekstrapolasyon yöntemi
- 2) Lineer polarizasyon yöntemi
- 3) Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

2.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

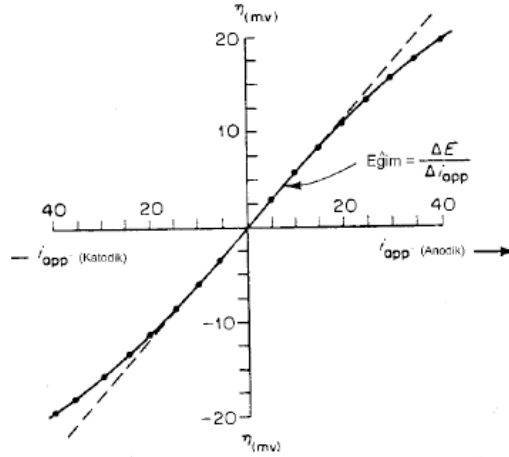
Polarizasyon eğrileri, uygulanan dış akım korozyon akımının yaklaşık olarak on katını aştığında bir kırılma gösterir. Polarizasyon eğrisinde bu kırılma noktasından sonra ($E - \log i$) arasında lineer bir bölge başlar. Bu bölgeye “Tafel bölgesi” ve bu doğrunun eğimine de “Tafel eğimi” denir (Şekil 9). Eğer lineer bölgedeki doğru korozyon potansiyeline ekstrapole edilirse, teğetlerin kesim noktası korozyon akım yoğunluğunu, (i_{corr}) ve korozyon potansiyelini (E_{corr}) verir [9, 21].



Şekil 9. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [9]

2.5.2. Lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu (i_{app}) ve aşırı gerilim (η) arasında lineer bir değişim gösterir (Şekil 10).



Şekil 10. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon

Polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeli yakınındaki lineer bölgedeki eğimine “polarizasyon direnci” denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan Denklem 2.26 kullanılır.

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.26)$$

Stern - Geary denklemindeki β_a ve β_c sabitleri anodik ve katodik Tafel sabitleridir ve deneysel olarak tayin edilir. Bu değerlerin ölçülemediği durumda her ikisi için de 0,12 Volt olarak alınabilir [9, 21].

2.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi, bir elektrotun korozyon davranışını karakterize etmede sıklıkla kullanılır. Bu karakterizasyon, polarizasyon direnci (R_p), korozyon hızı (CR) ve elektrokimyasal mekanizmanın belirlenmesini içerir. Bu yöntem bir korozyon işleminin bir elektrik devresi tarafından modellenmesine dayanan alternatif akım (AC) empedans verilerinin analizine dayanır [21].

EIS tekniği, bir elektrot/çözelti arayüzü için eşdeğer bir devrenin geçici bir tepkisine dayanmaktadır. Tepki, değişen sinyallerde veya tarama hızlarında uygulanan küçük genlikli bir potansiyel uyarmaya bağlı transfer fonksiyonları ile analiz edilir. Empedans yöntemlerinde korozyon mekanizmasını belirlemek için eşdeğer bir devre

olarak modellenen bir korozyon sistemi üzerinde küçük genlikteki bir sinüs dalgası bozulmaları kullanılır.

Transfer fonksiyonları açısal frekansa bağlıdır ve empedans $Z(w)$ ve giriş $Y(w)$ olarak ifade edilir. $Z(w)$, potansiyel uyarma ve mevcut cevap arasındaki transfer fonksiyonunun frekansa bağlı orantılılık faktörüdür. Dolayısıyla, sinüzoidal bir akım bozulması için, transfer fonksiyonu sistem empedansıdır $[Z(w)]$ ve sinüzoidal bir potansiyel bozulma için, transfer fonksiyonu sistem girişidir $[Y(w)]$. Bundan dolayı $Z(w)$ ve $Y(w)$ Denklem 2.27 ve 2.28 gibi yazılabilir.

$$Z(w) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z'(w) + jZ''(w) \quad (2.27)$$

$$Y(w) = \frac{I(t)}{E(t)} = Y'(w) + jY''(w) \quad (2.28)$$

Burada $E(t)$ zamana bağlı potansiyel (V), $I(t)$ zamana bağlı akım (A), w açısal frekans (Hz), f sinyal frekansı (Hz), $Z'(w)$ ve $Y'(w)$ gerçekte kısımlar, $Z''(w)$ ve $Y''(w)$ sanal kısımlar, t zaman (s) ve j hayali operatördür ($\sqrt{-1}$).

Ayrıca Ohm kanunu iki farklı akımda da görülebilir (Denklem 2.29 ve 2.30).

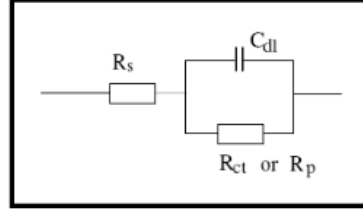
$$E=IR \text{ DC için, } f = 0 \text{ Hz} \quad (2.29)$$

$$E=I|Z(w)| \text{ AC için, } f = 0 \text{ Hz} \quad (2.30)$$

Burada Z , kapasitörler, indüktörler, sabit faz elemanı gibi eşdeğer bir devrenin elemanlarını içeren empedansın büyüklüğüdür. Elektrot elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakayı temsil eden kondansatörler mevcut akışa karşı koyar veya engeller. Bir elektrokimyasal sistemin bir elektrokimyasal devre olarak modellenmesinde, devre boyunca potansiyel bir dalga formu uygulanır ve frekans sinyaline verilen bir akım cevabı empedans verileri üretir. Dolayısıyla, empedans verileri bir faz kayma açısı, potansiyel ve akım genliklerindeki değişiklikler ile ilgilidir. Bu teknik, bir metalin korozyon davranışını analiz etmek için basit bir yaklaşımdır [21].

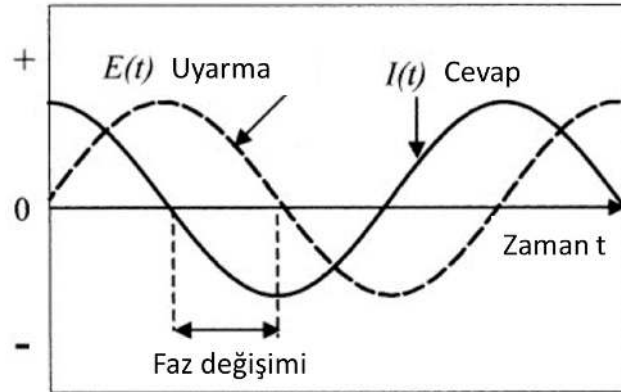
Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde (EIS), bir elektrotun değişken frekanstaki alternatif potansiyel sinyallere verdiği tepki, elektrot/elektrolit ara yüzünün devre modelleri bazında yorumlanır. Şekil 11, EIS spektrumunu analiz etmek için kullanılacak en temel devre modeli olan Randle devresini göstermektedir. Burada R_s (çözelti direnci), C_{dl} (çift tabakanın kapasitansı) ve R_p (polarizasyon direnci) olacak

şekilde üç temel parametreyi içerir. Doğru akım ölçümleri yapıldığında (frekans sıfır) kapasitörün empedansı sonsuzluğa yaklaşır. Paralel elektrik devrelerinde, en küçük empedanslı devre hakimdir ve R_s ve R_p 'nin toplamı ölçülür [21]. Karmaşık elektrokimyasal olayların meydana geldiği durumlarda çift tabaka kapasitansı yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılabilir [22].



Şekil 11. Randles devresi

Bu yöntemde elektrot/çözelti ara yüzüne farklı frekanslarda bir dizi küçük genlikli sinüzoidal potansiyel bozulma uygulanmakta ve alınan cevaplar kaydedilmektedir (Şekil 12). Cevap olarak kaydedilen frekanslar, uygulanan sinüzoidal potansiyel dalga formuna göre faz dışı akım tepkisine neden olur.



Şekil 12. Şematik sinüzoidal potansiyel uyarma [15]

Elektrot/çözelti ara yüzüne sinüzoidal bir potansiyel uyarım uygulanırsa, potansiyel, akım ve empedans Barn ve Faulkner matematiksel modellerine göre tahmin edilebilir (Denklem 2.31 ve 2.32) [21].

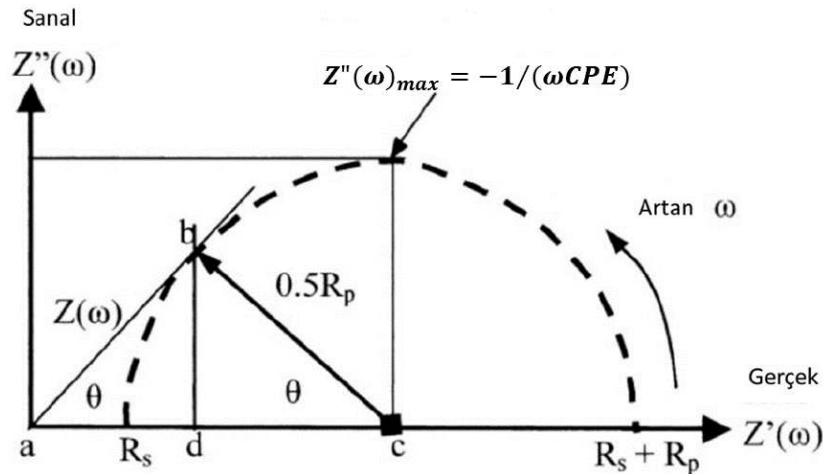
$$E(t) = I(t)Z(w) = E_0 \sin(wt) \quad (2.31)$$

$$I(t) = I_0 \sin(wt + \theta) \quad (2.32)$$

Burada, E_0 ve I_0 sabitler, θ $E(t)$ ile $I(t)$ arasındaki faz kayma açısı ve w açısal frekanstır.

$$Z(w) = + \left[R_s + \frac{R_p}{1 - w^2 C^2 R_p^2} \right] - j \left[\frac{w C R_p^2}{1 - w^2 C^2 R_p^2} \right] \quad (2.33)$$
$$R_p = \frac{2|Z(w)|}{\tan(\theta)} \quad (2.34)$$

$$C_{dl} = \frac{1}{wR_p} \quad (2.35)$$

$$Z_Q = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (2.36)$$


22

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Krom (Cr) kaplamalar yüksek aşınma direnci, düşük ıslanabilirlik, maliyet, yüksek ısı direnci, korozyon dayanımı gibi avantajlara sahip olmalarından dolayı havacılık ve otomotiv sektörlerinde sıkça kullanılmaktadır. Ancak kaplama esnasında meydana gelen hidrojen adsorbsiyonu ve Cr hidratların ayrışması nedeni ile yüksek iç gerilime ve buna bağlı olarak çatlak bir yapıya sahiptirler. Krom, nikel ile birlikte çok katmanlı olarak uygulandığında korozyon dayanımı artış gösterse de kromun çatlak yapısı korozyon dayanımını düşürerek dezavantaj oluşturur.

Literatürdeki çalışmalar çoğunlukla sert krom kaplama üzerine yürütülmüştür. Buna karşın dekoratif kaplama üzerine yürütülen çalışmalar oldukça azdır. Çalışmalarda kromun çatlak yapısının yok edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla krom kaplama çeşitli banyo çözeltileri ile gerçekleştirilmiş, pulse ve doğru akımın çatlaklar üzerine etkisi değerlendirilmiş, nikel/krom çok katmanlı kaplamalar incelenmiştir. Krom/Nikel çok katmanlı kaplamalar ise tek banyo ile farklı akım yoğunlukları uygulanarak gerçekleştirilirken, çift banyo ile kaplama uygulaması tercih edilmemiştir. Ayrıca çalışmaların karbon çeliği üzerine yoğunlaştığı, pirinç alaşımının ön plana çıkmadığı görülmüştür. Çalışmalarda Cr(VI)'nın çevreye olan zararından ötürü Cr(III) tercih edilmiştir.

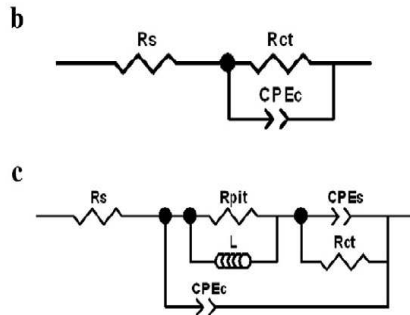
Sriraman ve arkadaşları [22], çevresel düzenlemeler getirilen Cd kaplamalara alternatif olarak düşük karbonlu çelik üzerine farklı banyo parametreleri ile Zn-Ni(a) ve Zn-Ni(b) kaplama gerçekleştirmişlerdir. Zn-Ni kaplamaların korozyon performansları Tafel Polarizasyon ve EIS teknikleri ile incelenerek Zn, LHE Cd ve Cd-Ti kaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Korozyon davranışını doğrulamak amacı ile kaplı yüzeylerin morfolojisi, iç gerilimi ve korozyon ürünleri ise XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. XRD analizinde Zn-Ni(b) kaplamasında ısıtılma işlemi sonrası iç stresteki artışın Zn-Ni(a) kaplamasına göre daha fazla olduğu görülmüştür. İç stresteki artış sonrası meydana gelen kaplama çatlakları ise SEM analizinde görülmüştür. Polarizasyon ölçümleri sonucu potansiyel-akım grafikleri incelenmiş olup, bütün kaplama çeşitlerinde pasif davranış olmaksızın aktif çözünme görülmüştür. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile I_{cor} ve E_{cor} değerleri belirlenmiş, en düşük I_{cor} değeri ve en iyi korozyon direnci Zn-Ni(b) kaplamasında görülmüştür. EIS ölçüm sonuçları ise Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli ile değerlendirilmiştir. Buna göre Zn-Ni, LHE Cd ve Cd-Ti kaplamalarda Nyquist grafiklerinde çift tepe davranışı görülmüştür. Bu davranışın sebebi kaplama üzerindeki

pasif film tabakası olduğu belirtilmiştir. Burada pasif film tabakası ve kaplama ayrı ayrı korozyon dayanımı sağladıkları için randel devresine paralel olarak bir direnç ve kapasitans bağlanarak eşdeğer devre oluşturulmuştur. Zn kaplamada ise çift tepe davranışı görülmediğinden dolayı yalnızca randel devresi eşdeğer devre olarak kabul edilmiştir. Eşdeğer devre elemanları hesaplandığında ise en yüksek R_{ct} değerine sahip Zn-Ni(b) örneğinin en iyi korozyon dayanımı sağladığı görülmüştür. Bu sonuç Tafel Polarizasyon analizi ile uyumlu bulunmuştur. Zn-Ni(b) kaplamasının en iyi korozyon dayanımı sağlaması ise nikelin ekstra katodik koruma sağlaması ile açıklanmıştır. Farklı banyo parametreleri ile kaplanan Zn-Ni(b) örneğinin, Zn-Ni(a) örneğine göre daha iyi korozyon dayanımı göstermesinin nedeni ise örneklerin yüzey morfolojileri arasında farklılık olması ve Zn-Ni(a) örneğinin mikro gözenekler içermesi olarak açıklanmıştır. Polarizasyon ölçümleri sonucu meydana gelen korozyon ürünleri ise XRD metodu ile incelenmiş olup başlıca korozyon ürünü $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ olarak belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları [24], bakır üzerine pulse akım ile $0,3\mu$ Ni, 1μ Cr kaplama gerçekleştirerek, DMF katkılı Cr banyosunun çatlaksız kaplama oluşumu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Cr(III) kaplamalar, kaplama esnasında meydana gelen hidrojen adsorbsiyonu ve Cr hidratların ayrışması nedeni ile yüksek iç gerilime buna bağlı olarak da çatlak bir yapıya sahiptir. . Kaplamada çatlaklar iyon penetrasyonuna yol açar ve buna bağlı olarak korozyon meydana gelir. Çatlaksız bir kaplama elde edebilmek için üre, asetat vb. birçok kaplama ajanı kullanılmaktadır. DMF ise suda çözünür olması, yüksek termodinamik istikrar göstermesi ve kararsız H atomu içermemesinden dolayı tercih edilmiştir. DMF banyolarda tampon etkisi yaratarak pH değerini sabitler ve hidrojen oluşumunu engeller. Hidrojen oluşumunun engellenmesine bağlı olarak katodik reaksiyon hızı düşer. SEM görüntülerinde DMF katkılı banyo örneği çatlaksız bir görünüme sahipken DMF katkısız banyonun çatlaklı bir yapıda olduğu görülmüştür. Tafel polarizasyon analizinde ise en iyi korozyon dayanımını DMF katkılı banyo örneğinin sağladığı belirlenmiştir.

Etminanfar ve Sohi [4], bu çalışmada düşük karbonlu çelik üzerine toplam kaplama kalınlığı 5μ olacak şekilde farklı Ni/Cr oranlarında elektrokaplama uygulamışlardır. Kaplama Cr(III) ve Ni(II) kaynağı içeren tek bir banyo ile pulse akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında Ni kalınlığında artış görülürken, yüksek akım yoğunluklarında Cr kalınlığında artış görülmüştür. Tafel verileri

kullanılarak elde edilen gözeneklilik değeri en düşük olan ve SEM görüntülerinde yüzeyinde minimum hata görülen 20nmCr/50nmNi oranındaki kaplamanın polarizasyon analizi sonucu en iyi korozyon dayanımına sahip olduğu görülmüştür. 20nmCr/50nmNi oranındaki kaplamanın nikel ve krom tek katman kaplamalardan daha iyi korozyon dayanımı göstermesi ise çok katmanlı kaplamalarda süreksiz kristalit sınırların azalmasına bağlı olarak gözeneklerin azalması şeklinde açıklanmıştır. 20nmCr/50nmNi oranındaki kaplamanın korozyon performansı empedans ölçümleri ile oluşturulan Nyquist grafikleri ve eşdeğer devreler ile doğrulanmıştır. Burada yüzeyinde çatlak/gözenek görülmeyen kaplamalar için Şekil 14(b) devresi, SEM görüntülerinde açıkça görülen, çatlak yüzeye sahip olan kaplamalar için Şekil 14(c) eşdeğer devresi kabul edilmiştir.



Şekil 14. Eşdeğer devre modelleri b) çatlaksız yüzey c) çatlaklı kaplama

R_s : Çözelti direnci

R_{ct} : Sarj transfer direnci

R_{pit} : Gözenek direnci

L : İndüksiyon davranışı

CPE_s : Elektrolit çözeltisi ve baz metal arası sabit faz elemanı

CPE_c : Elektrolit çözeltisi ve kaplama arası sabit faz elemanı

Jadid ve arkadaşları [25], bu çalışmada pirinç alaşımı üzerine sırası ile Ni ve Cr olmak üzere dekoratif kaplama gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri dekoratif kaplama üzerine Cr kaplama banyosu için CrO_3 ve H_2SO_4 konsantrasyonları, kaplama süresi, ve akım yoğunluğu parametrelerinin etkilerini Taguchi metodu ile incelemişlerdir. Kaplama öncesinde yüzeye zımpara-polisaj ve ön temizlik işlemleri uygulanmıştır. Nikel kaplama 99% saflıkta nikel anot ile, Cr(VI) kaplama ise hull cell ile kurşun-kalay alaşımı anot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taguchi analizi sonucu çizilen ana etki grafiklerinde en etkili parametrelerin akım yoğunluğu ve süre olduğu CrO_3 ve H_2SO_4

konsantrasyonlarının ise etkisiz olduğu görülmüştür. ANOVA analizinde ise optimum akım yoğunluğu ve kaplama süresi sırasıyla 4 A/dm², 4 dakika olarak belirlenmiştir. SEM görüntülerin de optimum kaplama parametrelerinde hatasız yüzey görülürken, istenmeyen kaplama parametrelerinde yüzeyin kusurlu olması taguchi analizini desteklemiştir.

Imaz ve arkadaşları [3], bu çalışmasında krom yüzeydeki çatlakları minimize etmek amacı ile doğru akım ve farklı Q_c/Q_a oranlarında pulse akım uygulayarak krom kaplamanın klorlu ortamdaki korozyon dayanımını ve yüzey özelliklerini incelemiştir. Tafel Polarizasyon ve EIS analizlerinin her ikisinde de en iyi korozyon dayanımını yüksek Q_c/Q_a oranına sahip pulse akım ile kaplanan örnek göstermiştir. Bunun nedeni yüksek Q_c/Q_a oranlı pulse akımın yüzeyin kristal yapısını değiştirmesi olarak açıklanmıştır. SEM analizi sonucu çatlaksız bir yapıda olduğu görülen bu numune, yüksek yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey sertliğine sahiptir. Yüksek yüzey pürüzlülüğüne rağmen, yapılan temas yüzey açısı ölçümlerinde temas yüzey açısının diğer örneklerle göre daha yüksek olduğu yani kaplamanın daha hidrofobik olduğu görülmüştür.

Ching An Huang ve arkadaşları [26], bu çalışmalarında tek bir kaplama banyosunda bulunan Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonlarını pirinç bir yüzeye 2sn periyotta pulse current uygulayarak tutundurmuşlardır. Ni^{2+} 'nın indirgenme potansiyelinin Cr^{3+} 'den daha yüksek olması sebebi ile 10A/dm⁻², düşük akım yoğunluğunda nikelce zengin katman, 30A/dm⁻², yüksek akım yoğunluğunda kromca zengin katman oluştuğunu görmüşlerdir. TEM analizinde ise Cr katmanının amorf yapıda Ni katmanının ise kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. SEM analizinde EDX analizinde ise kromca zengin bölgece C ve Cl miktarının nikelce zengin bölgeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum C ve Cl'un Cr ile birlikte indirgendiğini göstermektedir.

Laura Sziraki ve arkadaşları [27], bu çalışmada bakır baz metali üzerine Cr(III) ve glisin içeren elektrot çözeltisi kullanarak elektrokaplama gerçekleştirmişlerdir. Amorf yapıda Cr(VI) ve Cr(III) kaplamanın organik bileşik içeren elektrolit çözeltiler ile elde edildiği bilinmektedir. Çalışmada amorf yapılı krom kaplamanın pasivasyon ve korozyon hızının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, ve karıştırma hızı değerleri kullanılarak dokuz çeşit örnek oluşturulmuştur. XRD analizinde

Cr'un amorf yapıda olduğunu gösteren $2\theta=52^\circ$ piki S8 no'lu örnekte görülmüştür. SEM analizinde ise mikroçatlakların en yüksek sıcaklık değerinde gerçekleştirilen S4 ve S8 örneklerinde minimum olduğu görülmüştür. Cr(VI) kaplamalarda elektrolit çözelti formik asit içerdiğinde, Cr(III) kaplamalarda ise elektrolit çözelti formik/oksalik asit veya glisin içerdiğinde karbon görülmektedir. EDS analizinde örneklerin çoğunda genel yüzey taramasında C görülmezken kaplamada en yüksek C miktarının düşük sıcaklık(30°C) ve yüksek akım (1.4ms^{-1}) değerlerinde gerçekleştirilen S1 örneğinde olduğu görülmüştür. C birikmesi SEM görüntülerinde de koyu noktalar şeklinde gözlemlenmiştir [20].

K.J. Kubiak ve arkadaşları [28], bu çalışmada pirinç, seramik, plastik, demir gibi yüzeylerin pürüzlülükleri ve ıslanabilirlikleri arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Islanabilirlik analizli için yüzeylerin temas yüzey açıları ölçülmüş, pürüzlülük değerleri ise optik interferometrik profilometri ile ölçülmüştür. Pürüzlülük ölçümleri öncesi yüzeyler sırasıyla 80, 400, 600 ve 2500 grit kum kağıdı ile zımparalanmıştır. Ortalama pürüzlülük değerleri R_a cinsinden değerlendirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla birlikte sıvı-katı temas yüzeyinin artışına bağlı olarak yüzey temas açılarının düştüğü görülmüştür. Temas açısı, θ değeri, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ aralığında olduğunda iken yüzey hidrofilik, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ aralığında iken ise yüzey hidrofobik özellik gösterir. En düşük temas açısı değeri ve en yüksek pürüzlülük değeri seramik malzemede görülürken, en yüksek temas açısı değeri ve en düşük pürüzlülük değeri alüminyum malzemede görülmüştür. Bütün malzeme çeşitleri pürüzlülük artışına aynı şekilde tepki vermiş, artış ile birlikte yüzey temas açıları düşüş göstermiştir.

Handy ve arkadaşları, [29], bu çalışmada Cr(III) elektro kaplama prosesini teorik olarak incelemişler, bakır baz üzerine Cr(III) ve Cr(VI) elektrolit çözeltileri ile kaplanan örneklerin korozyon performansını karşılaştırmışlardır. Prosesi termodinamik olarak incelediklerinde, Cr^{2+} 'nın Cr^0 'a standart indirgenme potansiyelinin, Cr^{3+} 'nın Cr^0 'a standart indirgenme potansiyelinden daha yüksek olması nedeni ile Cr kaplamanın Cr(II) ile gerçekleştirilemeyeceğine değinmişlerdir. Kinetik olarak incelediklerinde ise Cr(III)'ün çok aktif olmamasından dolayı ligand değişiminin çok yavaş gerçekleştiği ve bu durumun da Cr(III) kaplamayı zorlaştırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca difüzyon tabakasının pH'ı incelendiğinde ise tabakadaki pH artışının banyoda olasyon artışına neden olduğu ve bu durumunda banyo kompozisyonunu değiştirerek kaplama hızını düşürdüğüne değinmişlerdir. Korozyon dayanımları Cr(III) ve Cr(VI) örneklerinin lineer

polarizasyonları sonucu elde edilen i_{cor} değerleri karşılaştırılarak elde edilmiştir. Bu göre en iyi korozyon dayanımını klor bazlı Cr(III) elektrolit çözeltisi ile parlak nikel ve yarı parlak nikel+mikro gözenekli nikel üzerine kaplanmış örnek sağlamıştır. SEM görüntülerinde ise yalnızca klor bazlı Cr(III) elektrolit çözeltisi ile kaplanmış örneklerle mikro çatlaklar görülmüştür. Sülfat bazlı Cr(III) elektrolit çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplamaların ise Cr(VI) kaplamalar ile benzer korozyon performansı sergilediği ve bu kaplamalarda SEM görüntülerinde çatlak olmadığı görülmüştür.

Quintero ve arkadaşları [30], PVD metodu ile çelik baz malzeme üzerine farklı güç değerleri uygulayarak kapladıkları Cr-Al-N kaplamanın korozyon direncini, kristal yapısını, kimyasal kompozisyonunu ve yüzey morfolojisini incelemişlerdir. Kaplama esnasında uygulanan güç değeri arttırıldıkça kaplamadaki Cr konsantrasyonunun arttığı bir noktadan sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde ise yüzeyde çöküntü, delik gibi hataların olmadığı, yüzeyin iğne delikli bir yapıda olduğu görülmüştür. Korozyon dayanım analizi EIS ve Tafel Polarizasyon metotları ile gerçekleştirilmiştir. Eşdeğer devre modelinde çözelti-kaplama ara yüzeyi R_{ct} , çözelti-baz metal ara yüzeyi R_{ad} olarak tanımlanmıştır. Burada çözelti ve baz metal ara yüzeyi, kaplama yüzeyindeki gözenek, çöküntü gibi hatalar aracılığıyla meydana gelmektedir. Eşdeğer devre parametreleri hesaplandığında en yüksek güç değeri ile gerçekleştirilen kaplamada daha yüksek kaplama kalınlığı elde edilmesine rağmen, en düşük güç değeri ile kaplanan örneğin değeri en yüksek R_{ct} değeri ile yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin uygulanan güç değerinin değişimi ile birlikte yüzeyin mikro yapısının değişmesi olduğu belirtilmiştir. XRD analizinde, düşük güç değeri ile kaplanan örneğin kübik kristal yapıda iken, yüksek güç değeri ile kaplanan örneklerin kübik kristal ve altıgen yapıda olduğu görülmüştür. Tafel Polarizasyonu sonucu elde edilen Tafel sabitleri ile yüzeyin gözeneklilik değerleri hesaplanmış, gözenekliliğin artması ile birlikte korozyon direncinin düştüğü görülmüştür. En düşük gözeneklilik ise EIS verilerini destekler şekilde düşük güç değeri ile kaplanan örnekte görülmüştür.

Hassani ve arkadaşları [23], modifiye edilmiş watt banyosu ile çeşitli parlaticılara eklenerek ve eklenmeyerek gerçekleştirilen Ni-Co kaplamaların korozyon ve tribokorozyon davranışlarını karşılaştırmışlardır. Tribokorozyon, aşındırıcı bir ortamda gerçekleşen kayma veya yuvarlanma temasında malzemelerin bozulmasına yol açan

kimyasal mekanik bir işlemdir. SEM analizinde yüzeyi en pürüzsüz olarak görünen örneğin EIS analizinde de en iyi korozyon dayanımına sahip olduğu görülmüştür. EIS analizinde Randle devresi eşdeğer devre olarak kabul edilmiştir. Piramit şeklinde bir yapıya sahip parlaticı ilavesiz örneklerin ise en kötü korozyon dayanımı gösterdiği görülmüştür. Tribokorozyon analizi ise alümina bir bilyenin yüzey üzerinde kaydırıldığı esnada, kaydırıldıktan sonra ve kayırılmadan önce olmak üzere 3 şekilde açık devre potansiyellerinin ölçülmesi ve anodik olarak polarize edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin tamamında kaydırma işlemi sonrası, pasif tabakanın yıkılarak yüzeyin aktif hale gelmesi kaynaklı OCP değerlerinde düşüş görülmüştür. Ancak kayma işlemi sonrası alınan SEM görüntülerinde en az aşınmanın pürüzsüz yüzeye sahip örnekte gerçekleştiği görülmüştür. Aynı zamanda bu örneğin yüzey sertliğinin de yüksek olması aşınma direncini artırıcı etki göstermiştir. Numuneler anodik olarak polarize edildiğinde ise yine yüzey pürüzlülüğü en az ve yüzey sertliği en yüksek olan örnek en iyi korozyon dayanımını göstermiştir. Yüzey yapısının korozyon dayanımı üzerine olan etkisi bir kez daha ortaya konulmuştur. Kayma işlemi öncesi ve sonrası alınan EDS analizleri karşılaştırıldığında ise, kayma işlemi sonrası yüzeydeki oksijen miktarının arttığı yani yüzeydeki oksit tabakasının kalınlaştığı sonucuna varılmıştır.

Surviliene ve arkadaşları [1], çelik üzerine 10µm kalınlığında Cr(VI) kaplama gerçekleştirmiş ve WC katkılı kaplama banyosunun, korozyon dayanımına ve kaplamanın yüzey özellikleri üzerine etkisi incelemiştir. Yüzey sertliği ölçümlerinde 5g/L WC ekli banyo örneğinin en yüksek sertliğine sahip olduğu ve XRD analizinde WC ekli banyoda kaplanan örneklerin daha düşük pik verdiği gözlemlenmiştir. Örneklerin çukur korozyon davranışının incelenmesi için dönüşümlü voltametri analizi, sülfat çözeltisi içerisinde örneklerin çeşitli sürelerde bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu, kaplama banyosunda WC çözeltisinin artışı ile birlikte aktif çözünme bölgesinde akım yoğunluğunun düştüğü görülmüştür. EIS analizleri de aynı şekilde örneklerin H₂SO₄ ve Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde çeşitli bekleme süreleri sonrası gerçekleştirilmiştir. Ek olarak 2 örnek 1 yıl hava ortamında bekletildikten sonra EIS ölçümleri alınmıştır. 1 yıl boyunca yüzeyde oluşan pasif tabakanın, numunenin elektrolit çözeltisine daldırılmasıyla kısa sürede parçalandığı görülmüştür. Eşdeğer devre parametrelerinin hesaplanması ile birlikte yüzey korozyon direncini ifade eden R_s değerinin, örneklerin çözeltisi içerisinde bekleme süresinin artması ile azaldığı, yani korozyon dayanımlarının düştüğü gözlemlenmiştir. Yüzeyin gözenekliliğini ifade eden

R_p değerinin ise çözelti içerisinde bekleme süresinin artmasıyla yüzeyde daha fazla gözenek meydana gelmesi kaynaklı düştüğü görülmüştür. Bekleme süresi arttıkça bazı numunelerde R_p değerin artışı göstermesi ise korozyon ürünlerinin gözenekleri tıkanması olarak açıklanmıştır. SEM görüntülerinde ise WC katkısız banyo örneği düzenli tane yapısına sahip ancak çatlaklı bir yapıda iken WC katkılı banyo yumru şeklinde çatlaksız kristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bereket ve Gerengi [31], bu çalışmada, korozyon araştırmalarında kullanılan doğrusal akım ve alternatif akım elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinin birbirine göre üstünlüklerini ve hata kaynakları değerlendirmelerindeki sınırlamaları tartışmışlardır. Tafel ekstrapolasyon tekniğinin korozyon hızını ve Tafel parametrelerinin saptanmasına imkân verdiği ancak korozyon hızının izlenmesinde uygun olmadığına, bu yöntemin uygulanabilmesi için polarizasyon eğrilerinin aktivasyon kontrollü olması gerektiği ve korozyonun yerel değil genel olmasına değinmişlerdir. Ayrıca Tafel sabitlerinin belirlenmesinde net ve hassas bir yöntem olmadığı için I_{cor} değerin değişkenlik gösterdiğini ve bu yöntem ile belirlenen korozyon hızının diğer yöntemler ile doğrulanması gerektiğini belirtmişlerdir. EIS yönteminde ise elektrokimyasal kinetikle ilişkili çok sayıda temel parametre saptanabildiği için bu yöntemle korozyon hızı, kaplama performansı, pasif tabaka karakteristikleri gibi korozyon davranışları hakkında da bilgi edinilebileceği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra bu yöntemin diğer bir avantajı da ölçüm esnasında yüzey deformasyonunun Tafel metoduna göre daha düşük olması ve buna bağlı olarak ölçüm yönteminden kaynaklanan hataların minimize edilmesidir. Sonuç olarak elektrokimyasal yöntemlerin her birinin kendine özgü çalışma metotları olduğu ve her yöntemden aynı sonucun alınamayacağı, bu yüzden korozyon ölçümlerinin mümkün olduğu kadar birden fazla yöntemle yapılarak sistem hakkında daha doğru bilgi edinilebileceği belirtilmiştir.

İbrahim ve arkadaşları [2], bu çalışmada pirinç plaka üzerine çeşitli elektrolit çözeltileri içerisinde Cr(III) sert kaplama gerçekleştirerek örneklerin mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımlarını analiz etmişler, en az CR(VI) ile gerçekleştirilen kaplamalarda elde edilen performansa ulaşmayı hedeflemişlerdir. Çeşitli elektrolit çözeltiler içerisinde gerçekleştirilen kaplamalar sonucu en iyi birikme hızının metanol bazlı banyolarda sağlandığı görülmüştür. Burada birikme hızındaki artış oligomer oluşumunun geciktirilmesi ile sağlanmıştır. Oligomer oluşumunun azalmasına bağlı

olarak, çözeltideki metanol konsantrasyonu arttıkça yüzey sertliğinin azaldığı belirtilmiştir. Metanol konsantrasyonunun artması ile yüzeyde hidrojen tutunumu azalmış ve kaplamada meydana gelen iç strese azalma görülmüştür. Yüzeylerin ıslanabilirliği, pistonlu bir pin aracılığıyla, elmas uç kullanılarak yüzeyin aşındırılması şeklinde analiz edilmiştir. %20 metanol içeren çözelti ile kaplanan örneğin ıslanabilirlik değeri geleneksel Cr(VI) kaplama örneğinden çok az daha iyi performans göstermiştir. Yüzeyin mikro yapısı incelendiğinde ise, bütün örneklerin çatlaklı yapıda olduğu ancak metanol katkılı elektrolit ile gerçekleştirilen kaplama örneklerinde çatlak miktarı azalsa da çatlakların derin olmadığı, baz metale kadar inmediği görülmüştür. Tafel analizi 3,5% NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş, en iyi korozyon dayanımı metanol katkılı elektrolit örneğinde görülmüştür. Buradan yola çıkarak kaplama yüzeyindeki çatlakların baz metale kadar indiği durumda Cl⁻ iyonlarının çatlak içerisine nüfuz ederek baz metale ulaştığı ve korozyona neden olduğu, çatlakların baz metale ulaşmadığı durumda korozyon olayının daha yavaş ilerlediği söylenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada endüstriyel bir tesiste dekoratif bir görünüm ve korozyondan koruma amaçlı uygulanan nikel/krom kaplamanın, pirinç alaşımı üzerine farklı kalınlıklarda uygulanarak optimum korozyon dayanımının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda nikel için çalışılacak kaplama kalınlıkları 3, 5, 11 mikron, krom için çalışılacak kaplama kalınlıkları 0.1, 0.3, 0.5 mikron olarak belirlenmiş ve bu kalınlıklara göre kaplama süreleri hesaplanmıştır.

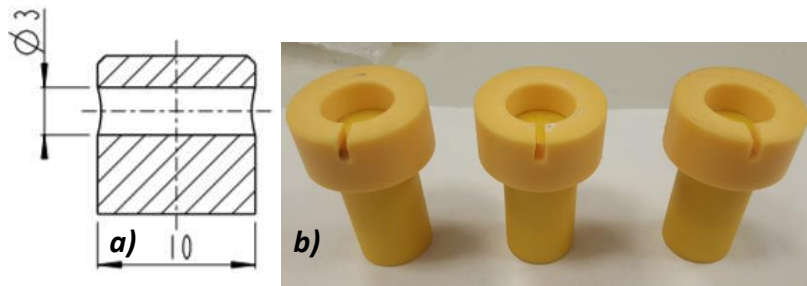
Gerçekleştirilen kaplamaların kalınlıkları X-Ray kaplama kalınlığı ölçüm metodu ile doğrulanmıştır. Korozyon direnci ise Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi ile belirlenmiştir. EIS ölçümleri öncesi örnekler 24 saat ISO 9227'e göre gerçekleştirilen endüstriyel tuz testi kabinde bekletilmiştir.

Yüzey morfolojisinin anlaşılması ve yüzey kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacı ile SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Her iki analiz de korozyon direnci ölçümleri öncesi ve sonrası olmak üzere iki kere gerçekleştirilmiştir.

4.1. Elektro Kaplama İşleminde Kullanılan Elektrotlar

4.1.1. Katot elektrotu

Katot elektrotu olarak CuZn39Pb2As döküm pirinci kullanılmıştır. 900°C'de dökülen pirinç çubuklar, yaklaşık 10 mm yükseklik ve 10 mm çapa boyutlandırılmıştır. (Şekil 15(a)). Kaplama esnasında iletkenliğin sağlanması amacıyla pirinç çubukların üzerinde açılan 0,7cm'lik çap içerisine bakır tel lehim yapılmıştır. Sonrasında sadece 0,785 cm²'lik yüzey alanı açıkta kalacak şekilde kalıba yerleştirilmiş (Şekil 15(b)) ve kalıp ile pirinç çubuk arasına akrilik bir reçine dökülerek pirinç çubuklar kalıplanmıştır.



Şekil 15. Katot elektrodu yanıl görünüş (a), Reçine kalıpları (b)

4.1.2. Anot elektrotu

Nikel kaplama esnasında anot olarak %99,9 saflıkta 5x5x0,5 cm boyutlarında katı nikel plaka kullanılmıştır. Nikel anot aynı zamanda kaplamada nikel kaynağı görevi görmektedir.

Krom kaplamada ise 5x5x0,5 boyutlarında %93 kurşun, %7 kalay alaşımı kullanılmıştır. Kurşun-kalay anot yüksek aşınma direnci sağlaması ve tepkime vermemesi nedeni ile tercih edilmiştir.

4.2. Katot Yüzey Hazırlık Aşamaları

Katot yüzeyi hazırlık işlem adımları Şekil 16’da gösterilmiştir. Döküm prosesi ile şekillendirilerek mekanik işlemi ile boyutlandırılan numuneler reçine ile kalıplandıktan sonra kaplama öncesi zımpara-polisaj işlemine tabi tutulmuştur. Zımpara işlemi yüzeydeki gözenekleri ve derin çizikleri yok ederken polisaj işlemi yüzeyi parlatarak ayna görünümü elde edilmesini sağlar. Zımpara-polisaj işlemi endüstriyel tesiste gerçekleştirilmiştir (Şekil 17). Elektrotun yüzeyine 280 grit SiC-Al₂O₃ zımpara kağıdı ile zımpara işlemi yapılmış ardından kesme cilası ile polisajlanarak yüzey pürüzsüzleştirilmiş, pırlanta cilası ile polisajlanarak yüzey parlatılmıştır.

Bütün numunelerin yüzeyi kaplama işlemi öncesinde aynı şekilde hazırlanarak kullanılmıştır.



Şekil 16. Katot elektrotu hazırlık işlemleri



Şekil 17. Endüstriyel zımpara-polisaj operasyonu

4.3. Nikel/Krom Elektro Kimyasal Kaplama Çalışmaları

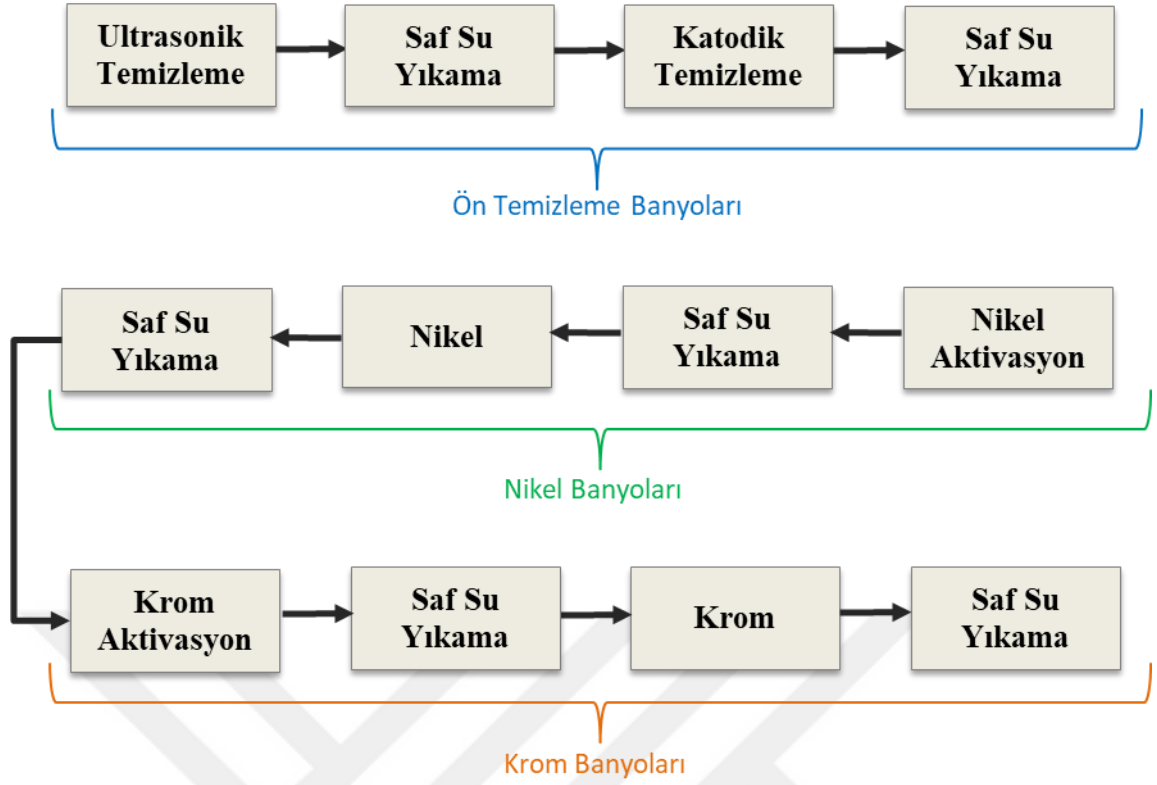
Elektro kaplama çalışmaları endüstriyel bir kaplama tesisinin kaplama parametreleri ve banyo çözeltileri kullanılarak laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Kaplama Ön temizlik, nikel kaplama ve krom kaplama olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Gw instek marka PSP-405 model DC güç kaynağı kullanılmıştır. Kaplama esnasında anot-katot arası mesafe 1,5cm olarak tutulmuştur. Anot eksi kutba, katot artı kutba bağlanarak 200 ml'lik cam beherler içerisinde kaplama gerçekleştirilmiştir. Krom-Nikel kaplama deney düzeneği Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Nikel ve krom kaplama deney düzeneği

4.3.1. Ön temizlik banyoları

Nikel ve krom kaplama öncesi, kaplamanın yüzeye sağlıklı tutunabilmesi için numunelere ön temizlik işlemleri uygulanmıştır. Ön temizlik işlemleri ile yüzeydeki polisaj cila artıkları vb. kirliliklerin giderilmesi amaçlanmıştır. Ön temizlik işlem adımları Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. Ön temizleme, nikel kaplama ve krom kaplama işlem adımları

4.3.2. Nikel kaplama parametreleri

Nikel kaplama çalışmalarında Nikel Sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Borik Asit (H_3BO_3), çeşitli taşıyıcı, parlatici ve ıslatici içeren ticari kaplama banyosu kullanılmış ve kaplama işlemleri karıştırma yapılmadan, 55°C sıcaklık, $35\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu ve $3\mu\text{m}$, $7\mu\text{m}$, $11\mu\text{m}$ kalınlıklarında uygulanmıştır. Hedeflenen kaplama kalınlığı için gerekli kaplama süresi Denklem 2.18 ile hesaplanmıştır. Hesaplama ayrıntılı olarak Ek-A'da verilmiştir.

4.3.3. Krom kaplama parametreleri

Krom kaplama çalışmalarında Kromik Asit (CrO_3), Potasyum Florür (KF), Sülfürik Asit (H_2SO_4), çeşitli tuz ve ıslatici içeren ticari kaplama banyosu kullanılmış ve kaplama işlemleri karıştırma yapılmadan, 43°C sıcaklık, $80\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu ve $0,1\mu\text{m}$, $0,3\mu\text{m}$, $0,5\mu\text{m}$ kalınlıklarında uygulanmıştır. Hedeflenen kaplama kalınlığı için gerekli kaplama süresi Denklem 4.1 ile hesaplanmıştır. Hesaplama ayrıntılı olarak Ek-A'da verilmiştir. Nikel ve krom için kaplama süreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. *Kaplama kalınlıklarına göre nikel ve krom kaplama süreleri*

Kaplanan Metal	Kaplama Kalınlığı, μm	Kaplama Süresi,
Ni	3	4dk 12sn
	7	9dk 48sn
	11	15dk 24sn
Cr	0,1	2dk 10sn
	0,3	6dk 30sn
	0,5	10dk 50sn

4.4. SEM/EDX Analizleri

Kaplamaların yüzey özellikleri ve yüzey kompozisyonu hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM/EDX analizi Zeiss Supra 50 VP cihazı ile yapılmıştır. Analizler kaplama sonrası ve tuz testi/EIS analizi sonrası olmak üzere iki kere gerçekleştirilmiştir.

4.5. Kaplama Kalınlık Ölçümü

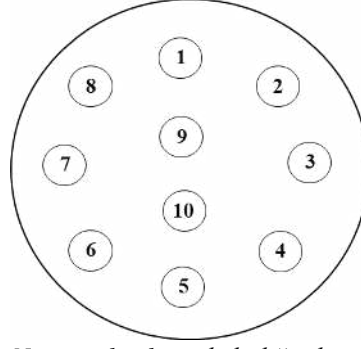
Kaplama kalınlık ölçümleri Fischerscope marka XDL-XYm model cihaz ile ASTM B568 - 98(2014) standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz görseli Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. *X-ray kaplama kalınlığı ölçüm cihazı*

Cihaz X-ray metodu ile ölçüm yapmaktadır. Cihazın ölçüm prensibi materyal numunesindeki atomlar primer X-ışınımı tarafından uyarıldığında en içteki kabuklardan elektronlar salındığı ve meydana gelen boşlukların daha sonra dış kabukların elektronları tarafından doldurulduğu olgusuna dayanmaktadır.

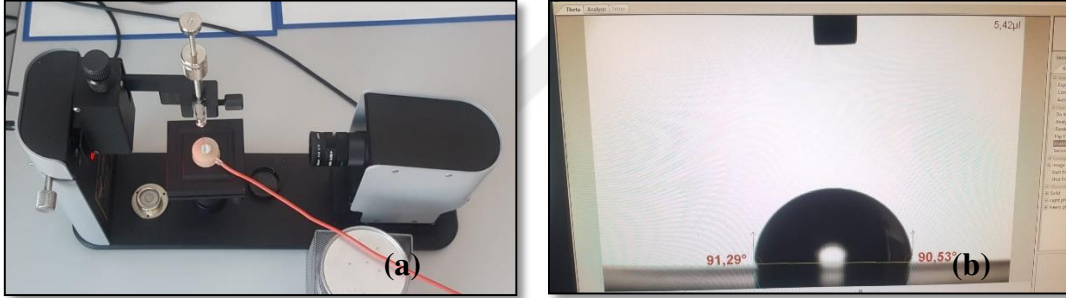
Her bir örnek üzerinden Şekil 21’de gösterilen bölgelerden olmak üzere toplam 10 adet ölçüm alınmış olup ortalama sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 21. Numune kaplama kalınlığı ölçüm noktaları

4.6. Temas Açısı Ölçümleri

Yüzey ıslanabilirliği temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Temas açıları Attension marka theta lite model tensiyometre ile One Attension yazılımı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 22). Ölçüm, 0,5µl damlacıkların yüzeye düşürülmesi ile dahili kameranın denge halindeki statik temas açısını ölçmek için bir dizi görüntü yakalaması prensibine dayanır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup ölçüm için saf su kullanılmıştır. Damlacık hacmi $5 \pm 0,5 \mu\text{l}$ alınmıştır.



Şekil 22. Temas açısı ölçüm cihazı (a), One Attension Programı (b)

4.7. ISO 9227 Tuz Püskürtme Testi

ISO 9227 Tuz Püskürtme Testi için Şekil 23’de verilen Ascott marka endüstriyel tuz püskürtme kabini kullanılmıştır. Numuneler kabinin içine yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca 35 °C’de küttele 5%’lik NaCl çözeltisinin püskürtüldüğü ortamda bekletilmiştir.

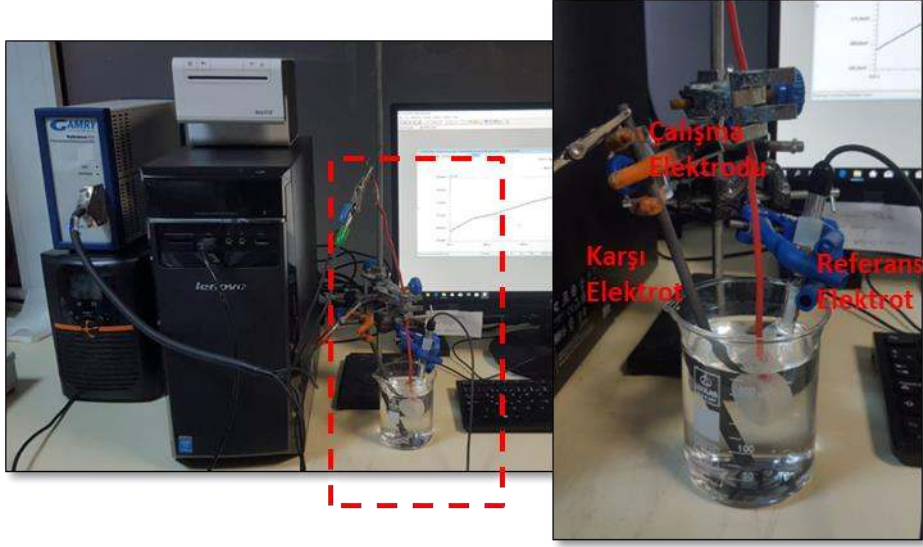


Şekil 23. ISO 9227 Tuz Püskürtme Testinde kullanılan tuz püskürtme kabini

4.8. Empedans Spektroskopisi Ölçümleri (EIS)

Nikel/krom kaplamaların korozyon ölçümleri EIS yöntemi ile Gamry marka Reference 600+ model potantiostat/galvanostat cihazı ile yapılmıştır. Test öncesi numuneler tuz püskürtme test kabini içinde 24 saat bekletilmiştir. Ölçümler kütleye 5%’lik NaCl çözeltisi içerisinde, 0.01Hz- 100kHz aralığında, 5mV genlik kullanılarak açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Sistemin dengeye gelmesi için açık devre potansiyelleri 45 dakika süresince ölçülmüştür.

Deney düzeneği 200ml’lik beher içerisinde üç elektrotlu sistem şeklinde hazırlanmıştır (Şekil 24). Çalışma elektrotu olarak üzerine 3-7-11µ Ni ve 0,1-0,3-0,5µ Cr uygulanan pirinç örnekleri kullanılmıştır. Devrenin tamamlanarak akım geçmesini sağlamak amacı ile karşı elektrot olarak grafit çubuk kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Metalik cıva ve cıva (I) klorür (Hg_2Cl_2) çökeltisinden oluşan katı ile doygun potasyum klorür çözeltisinin temasından oluşan elektrota doygun kalomel elektrot denir. Bu elektrotun 25°C’de ki potansiyeli +0,244volt’tur. Çalışma elektrodun potansiyellerini deneysel olarak doğrudan ölçmek mümkün olmaz. Bu ancak yardımcı bir elektrot kullanılarak ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçülmesi ile belirlenebilir. Referans elektrot olarak potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücreler kullanılır. Potansiyometre kullanılarak referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel fark ölçülebilir.



Şekil 24. Empedans spektroskopisi ölçümleri deney düzeneği

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. X-Ray Metodu ile Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

CuZn39Pb3 pirinç alaşımı üzerine sırasıyla, 3-7-11 μm kalınlıklarında nikel ve 0,1-0,3-0,5 μm kalınlıklarında krom kaplama gerçekleştirilerek toplam dokuz çeşit numune hazırlanmıştır. Ortalama kaplama kalınlık sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Ortalama sonuçlara bakıldığında hedef değere göre nikelde $\pm 0,3$ ’lük, kromda ise $\pm 0,05$ ’lik bir sapma olduğu görülmektedir. Sapmanın nedeni kaplama anında numune yüzeyinde yüksek ve alçak akım bölgelerinin oluşması ve buna bağlı olarak yüksek akım bölgelerinin daha fazla kaplama alırken alçak akım bölgelerinin daha düşük kaplama almasıdır. Bunun yanı sıra kaplama esnasında anot ve katot arası mesafe 1,5cm tutulmuş ancak deney anında gerçekleşen $\pm 0,1\text{cm}$ sapmanın da kaplama kalınlıklarının değişkenliği üzerine etki etmiş olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 2. Ni/Cr kaplama kalınlığı ortalama ölçüm sonuçları

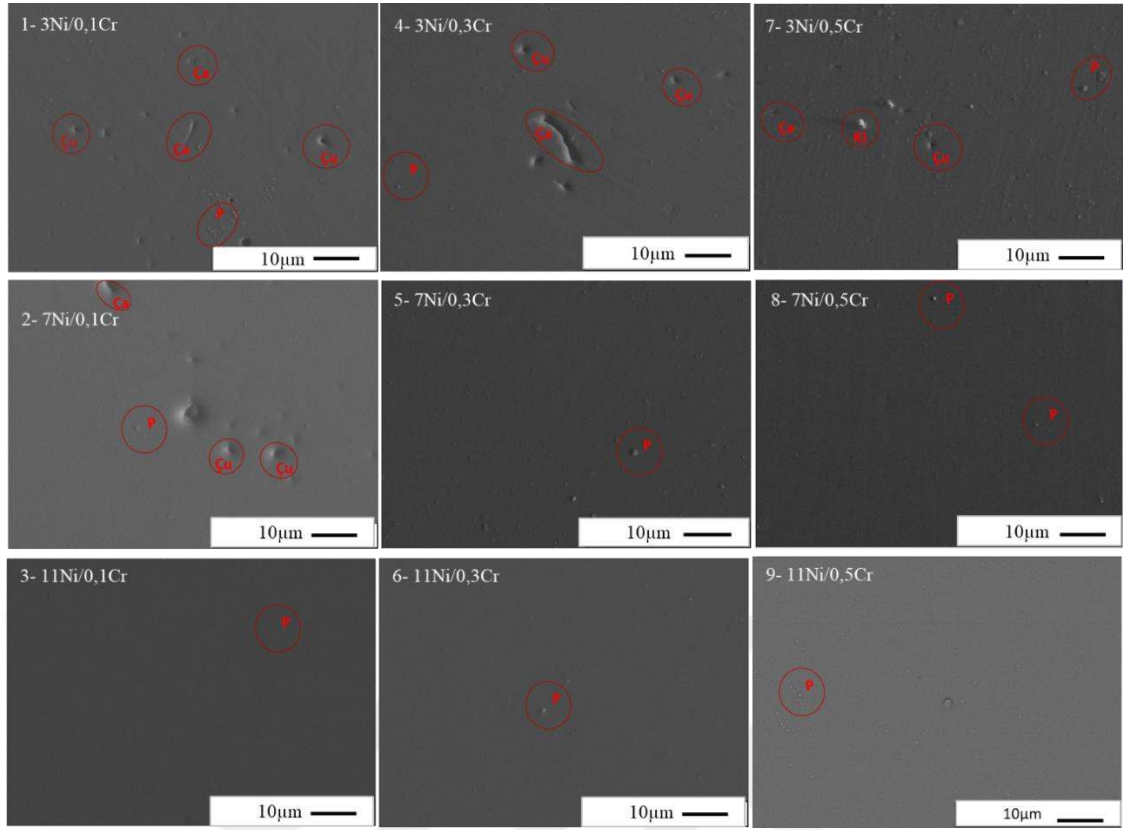
Örnek No	Hedef Ni Kalınlığı, μm	Hedef Cr Kalınlığı, μm	Gerçekleşen Ortalama Ni Kalınlığı, μm	Gerçekleşen Ortalama Cr Kalınlığı, μm
1	3,00	0,10	3,44	0,10
2	7,00	0,10	6,58	0,11
3	11,00	0,10	10,25	0,11
4	3,00	0,30	3,54	0,34
5	7,00	0,30	6,58	0,33
6	11,00	0,30	10,70	0,33
7	3,00	0,50	3,50	0,49
8	7,00	0,50	6,84	0,54
9	11,00	0,50	10,74	0,53

Krom kaplama esnasında akımın %90’ı hidrojen üretimi için harcanır bu nedenle kaplama banyosunun verimi oldukça düşüktür [29]. Gerçekleştirilen kaplamada krom banyo verimi 6,85% olarak hesaplanırken, nikel banyo verimi 87,85% şeklinde hesaplanmıştır. Krom kaplama operasyonunun nikel kaplamaya göre çok daha verimsiz olduğu, bu nedenle düşük kaplama kalınlıklarında kaplama sürelerinin nikelde göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Örnek bir verim hesabı Ek-A’da verilmiştir.

5.2. Ni/Cr Kaplama Sonrası SEM/EDX Analiz Sonuçları

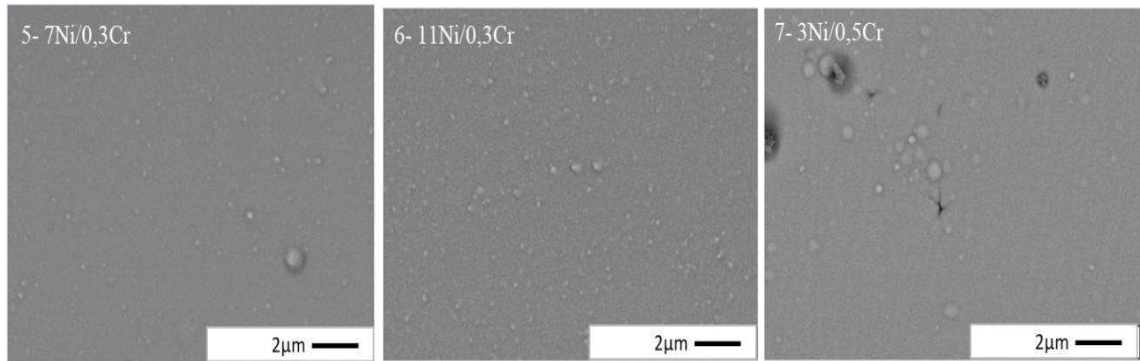
Kaplama sonrası yüzeyin morfolojik analizi için 2000, 5000 ve 20 000 büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 25’de 1, 4 ve 7 numulerinde görüldüğü üzere Ni kaplama kalınlığı 3µm’a sabitlenip Cr kaplama kalınlığı 0,1µm’dan 0,5µm’a arttırıldığında kaplama yüzeyindeki çatlak(Ça) ve çukur(Çu) hataları azalma göstermiş ancak tamamen yok olmamıştır. Cr kaplama kalınlığı 0,1µm’e sabitlendiğinde ve Ni kaplama kalınlığı 3µm’dan 11µm’a arttırıldığında ise çatlak(Ça) ve çukur(Çu) hatalarının azaldığı ve 3 no’lu (11Ni/0,1Cr) örnekte tamamen yok olduğu görülmüştür. Buradan yola çıkarak yüzey hatalarının azalmasında nikelin kroma göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda, kaplama esnasında katot yüzeyinde meydana gelen yoğun hidrojen oluşumunun, kaplama yüzeyine adsorbsiyonu sonucu yüzeyin nanokristal yapısını etkilediği ve buna bağlı olarak kaplamada çatlaklara neden olduğu belirtilmektedir [3, 24]. Deney esnasında krom banyosunda yoğun gaz çıkışı gözlemlenmiş ancak SEM görüntülerinde çatlaklar görülmemiştir. K. Lin yaptığı çalışmada krom kaplamada çatlakların 0,5µm ve üzerindeki kaplamalarda meydana geldiğinden bahsetmiştir [32]. Ancak 0,5µm krom kaplanan 7, 8 ve 9 no’lu örnekler de bahsedilen çatlaklar gözlemlenmemiştir (Şekil 25). Çok katmanlı kaplamalarda birbirine bağlı gözenek ve kusurların azaltılmasıyla daha yüksek bir korozyon dayanımı sağlanır [4]. Bu bilgiye dayanarak nikel kalınlığının artmasına bağlı olarak kaplamadaki hataların azalma gösterdiği söylenebilir.



Şekil 25. 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri, *Ca*(Çatlak), *Cu*(Çukur), *P*(Partikül), *Ki*(Kirlilik)

Örneklerin 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 26), 7Ni/0.3Cr, 11Ni/0.3Cr, 3Ni/0.5Cr kaplı örneklerin yüzeyinde diğer örneklerle daha yoğun partikül bulunduğu görülmüştür. En yoğun partikül ise 6 no'lu örnekte görülmüştür. Partikül yoğunluğu ile kaplama kalınlığı arasında bir ilişki görülememiştir ancak yüksek Ni/Cr kaplama kalınlıklarında daha fazla ortaya çıktığı söylenebilir. Partiküllerin yüzey pürüzlülüğünü artırarak yüzeyin ıslanabilirliğini arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 26. 5, 6 ve 7 no'lu örneklerin 5000 büyütmede SEM geri yansıyan elektron görüntüleri

Yüzey kompozisyonu analizi için EDX spektrumları alınmıştır. Tablo 3’de özetlenen sonuçlara göre 3Ni/0,1Cr numunesi kütlece %17,17 krom içerirken, 3Ni/0,5Cr numunesi kütlece %78,99 krom içermektedir. Bu durum kaplama kalınlığı ölçüm sonuçlarını desteklemektedir.

Yine Tablo 3’e göre örneklerin tamamının C içerdiği görülmektedir. “Cr(VI) kaplamalarda formik asit içerikli banyo çözeltisi kullanıldığında kaplamada C içeriği görülür. Karbonun krom ile birlikte katot yüzeyinde indirgenmesiyle karbid bileşikler oluşur. Karbon amorf yapıdaki krom kaplamalarda görülür [27]. Krom kaplama banyosunda gaz giderici olarak oktansülfonik asit kullanılmıştır. Bu bileşenin karbon kaynağı sağlayarak yüzeyde karbid olarak biriktiği düşünülmektedir. Numunelerin içerdiği kütlece C oranı ve kaplama kalınlığı arasında mantıklı bir ilişki bulunmamaktadır. Analiz sonucu Cu bulunmaması ise yüzeyde kaplama almayan bölge olmadığını göstermektedir.

Tablo 3. Ni/Cr elektrokaplama sonrası numunelerin EDX analiz sonuçları

Örnek No	Ni Kalınlığı, μm	Cr Kalınlığı, μm	Kütlece % C	Kütlece % Cr	Kütlece % Ni	Kütlece % Cu
1	3	0,1	4,60	17,17	78,23	-
2	7	0,1	2,59	18,78	78,63	-
3	11	0,1	5,4	18,82	75,77	-
4	3	0,3	3,31	71,66	25,03	-
5	7	0,3	3,02	69,5	22,77	-
6	11	0,3	2,54	68,62	28,83	-
7	3	0,5	2,26	78,99	18,74	-
8	7	0,5	1,84	79,09	16,25	-
9	11	0,5	5,86	80,06	14,08	-

5.3. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Yüzey pürüzlülüğünün artması ile birlikte temas açısı düşerek malzeme daha hidrofilik davranış göstermektedir [28]. SEM analizlerinde yüzeylerinde yoğun partikül tespit edilen (Şekil 26) ve buna bağlı olarak yüzeyleri daha pürüzlü bir yapıya sahip olan 5, 6 ve 7 no’lu numunelerin temas açıları diğer örneklerle göre daha düşük olmasına rağmen yüzeyinde az miktarda partikül barındıran ve pürüzlülüğü daha düşük olan 4 no’lu numunenin de temas açısının düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4). Bunun nedeni kaplama öncesi yüzeye uygulanan zımpara-polisaj işlemidir. Bu işlem manuel olarak uygulandığından dolayı her numuneye aynı baskı kuvveti ve aynı süre ile uygulanamamıştır. Bu nedenle yüzey pürüzlülükleri arasında belirgin bir farklılık

meydana gelmiştir. Bu fark temas açısı ölçümlerini de etkileyerek numuneler arası yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlıklarından dolayı oluşan farklılığının ortaya konmasına engel olmuştur. Sonuç olarak değişen kaplama kalınlıkları ile temas açıları arasında anlamlı bir bağıntı belirlenememiştir.

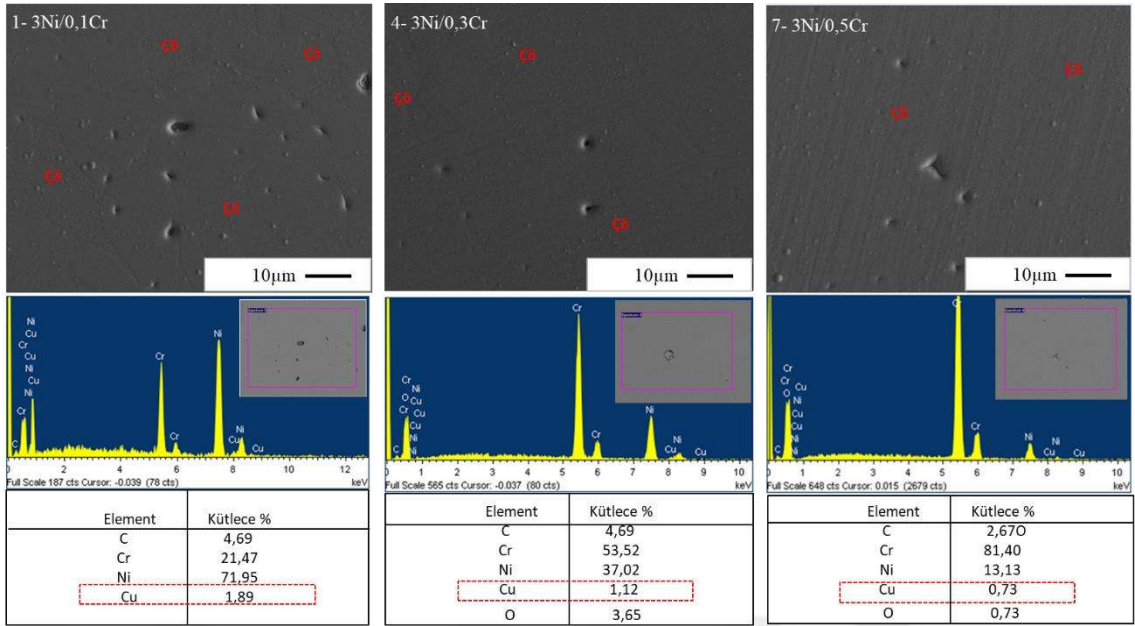
Tablo 4. *Temas açısı ölçüm sonuçları*

Örnek No	Ni Kalınlığı, μm	Cr Kalınlığı, μm	Temas Açısı, $^\circ$
1	3	0,1	86,64
2	7	0,1	84,80
3	11	0,1	90,19
4	3	0,3	47,88
5	7	0,3	51,18
6	11	0,3	55,16
7	3	0,5	60,44
8	7	0,5	90,60
9	11	0,5	89,44

5.4. 3Ni/0.1Cr, 3Ni/0.3Cr, 3Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları

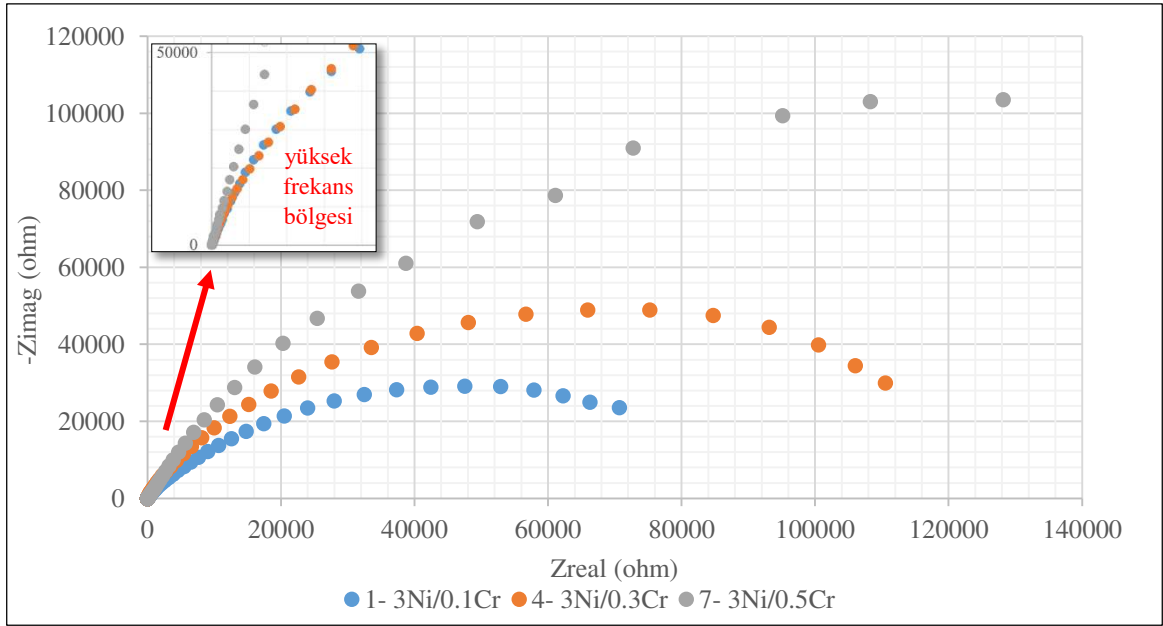
Pirinç alaşımı üzerine gerçekleştirilen 3, 7, 11 μm Ni ve 0.1, 0.3, 0.5 μm Cr kaplamaların korozyon dayanımına etkisinin belirlenmesi amacı ile EIS ölçümleri gerçekleştirilmiş, analiz sonrası korozyonun etkisinin incelenmesi için SEM/EDX analizleri yapılmıştır.

3Ni/0.1Cr, 3Ni/0.3Cr ve 3Ni/0.5Cr örneklerinin SEM/EDX görüntüleri incelendiğinde (Şekil 27) bütün örneklerin yüzeyinde korozyon analizleri sonrası çöküntülerin olduğu görülmektedir. Nikel kalınlığı sabit tutulurken krom kalınlığı arttırıldığında yüzeyde meydana gelen çöküntülerde azalma görülse de çöküntüler tamamen giderilememiştir. Hataları bölgelerden alınan EDX spektrumlarında ise Cu piki görülmüştür. Korozyon analizleri öncesi gerçekleştirilen EDX analizlerinde (Şekil 25 1,4,7) yüzeyde Cu'ya rastlanılmazken korozyon analizleri sonrası Cu bulunması bu hataların baz metale kadar ulaştığını ve baz metal de korozyon meydana geldiğini göstermektedir.



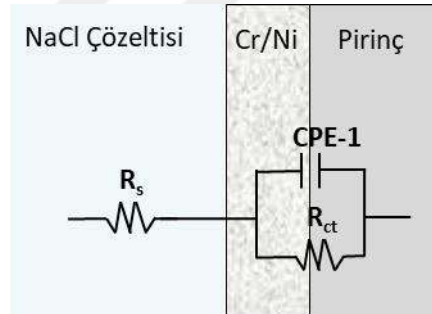
Şekil 27. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları, Çö(Çöküntü)

1, 4, 7 no'lu örneklerin Nyquist diagramlarına (Şekil 28) bakıldığında ise, eğrilerin tam bir yarım daireye tamamlandığı düşünüldüğünde en büyük çapı 7 no'lu örneğin verdiği görülmektedir. Bu durum örneklerin arasındaki en iyi korozyon dayanımını 7 no'lu numunenin sağladığını göstermektedir. Grafik yüksek frekans bölgesine büyütüldüğünde, tüm eğrilerin düzleştiği görülmektedir. Bütün Nyquist diagramları yüksek frekanslarda kapasitif davranış gösterir. Buna bağlı olarak grafik bu bölgelerde düz bir davranış sergiler. Bu durum elektrot yüzeyi homojen olmadığı için frekanstaki bir dağılma işlemi ile ilişkilendirilir [30]. Aynı davranış bundan sonraki bölümlerde gerçekleştirilen çalışmalarda da görülmüş (Şekil 31, Şekil 33) bu nedenle diğer bölümlerde tekrar tartışılmamıştır.



Şekil 28. 3Ni/0.1Cr, 3Ni/0.3Cr, 3Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları

SEM görüntülerinde yüzeyde yoğun çatlak/gözenek görülmediği için Ni/Cr yüzeyde direnç olmadığı varsayılmıştır ve bütün örnekler için Şekil 29’de verilen eşdeğer devre kabul edilmiştir [4]. Devrede R_{ct} yük transfer direncini, CPE-1 sabit faz elemanını ve R_s elektrolit çözeltisinin direncini temsil eder.



Şekil 29. Ni/Cr kaplı örnekler için kabul edilen eşdeğer devre

Sabit faz elemanı elektrokimyasal ara yüzdeki ideal olmayan kapasitif davranıştan dolayı kapasitif elemanların yerine tercih edilir [4]. İdeal olmayan kapasitif davranışa ise yüzey reaktivitesi, elektrot pürüzlülüğü, homojen olmayan yüzey vb. neden olur [3]. Eşdeğer devre ile hesaplanan elektrokimyasal empedans parametreleri Tablo 5’de verilmiştir. Buna göre en düşük CPE değeri ve en yüksek yük transfer direnci 7 no’lu numunede görülmüştür. CPE-1 değerinin 1 ve 4 no’lu numunelerde nispeten daha yüksek olmasının nedeni ise elektrokimyasal reaksiyonda yer alan alanın artması ve yüzey hatalarının içinde oluşan daha ciddi korozyon olaylarının gerçekleşmesidir [3].

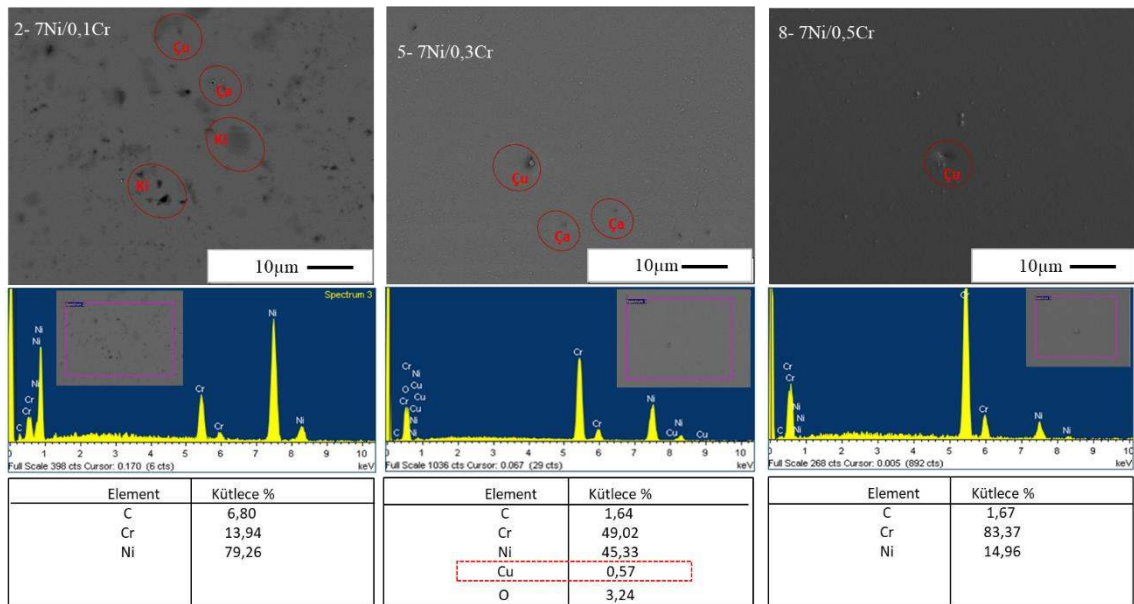
Tablo 5. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri

Örnek No	Ni Kalınlığı, μm	Cr Kalınlığı, μm	CPE-1	R_s , k Ω	R_{ct} , k Ω
1	3	0,1	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	78,62
4	3	0,3	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	125,90
7	3	0,5	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	392,90

5.5. 7Ni/0.1Cr, 7Ni/0.3Cr, 7Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları

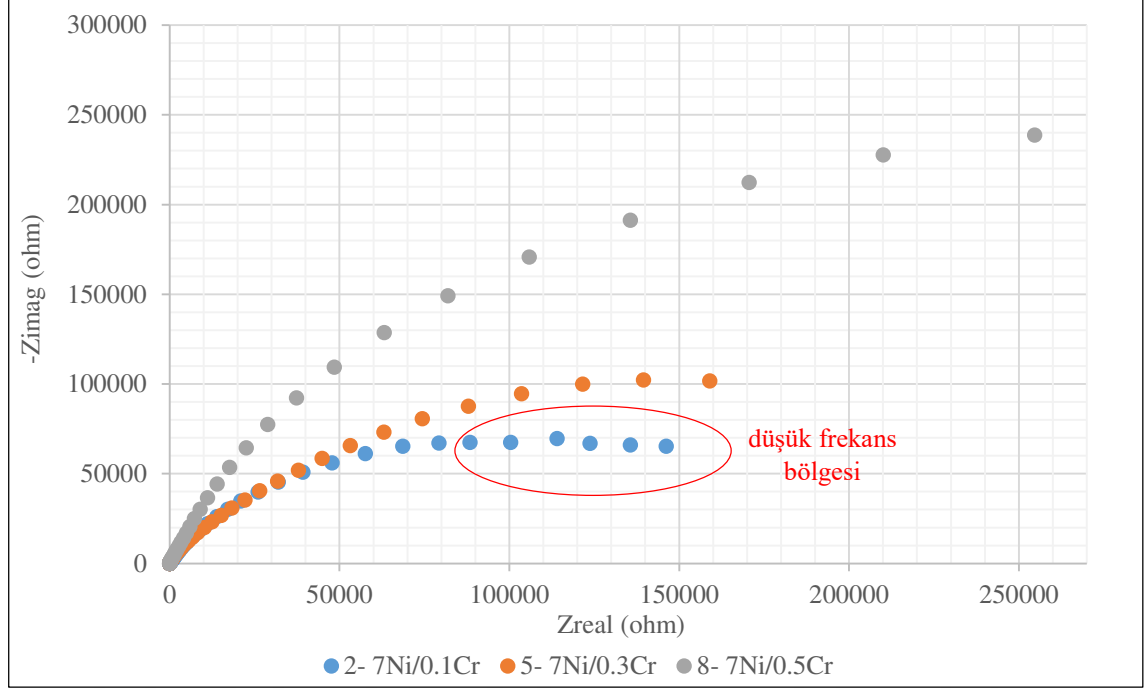
Nikel kalınlığı $3\mu\text{m}$ 'den $7\mu\text{m}$ 'ye arttırılarak 0,1-0,3-0,5 μm krom kalınlıklarında EIS ve korozyon direnci analizleri sonrası SEM/EDX ölçümleri tekrarlanmıştır.

Şekil 30'da verilen SEM görüntülerine bakıldığında $3\mu\text{m}$ Ni kaplama gerçekleştirilen örneklerde görülen çöküntülerin (Şekil 27) en düşük krom kalınlığı olan 0,1 μm 'de dahi gözlemlenmediği görülmektedir. Bu durum nikelin korozyon dayanımı üzerine daha etkili olduğunu göstermektedir. 2 ve 5 no'lu örneklerin yüzeylerinde az miktarda çatlak(Ça) ve çukur(Çu) hataları görülürken krom kalınlığının 0,5 μm olduğu 8 no'lu örnekte hata görülmemiştir. 2 no'lu örneğin SEM görüntüsünde görülen siyah noktalar ise test sonrası yüzeye yapışan tuz kalıntıları ve kirliliklerdir (Ki). EDX spektrumları incelendiğinde ise 2 ve 8 no'lu örneklerde Cu piki gözlemlenmezken, 5 no'lu örnekte Cu piki görülmüştür. Kaplama yüzeyindeki çatlaklar baz malzemeye kadar ulaştığında buradan nüfuz eden, elektrolit ortam içerisinde bulunan Cl^- iyonları baz malzeme nüfuz eder ve şiddetli korozyona neden olur. Çatlaklar baz malzemeye ulaşmadığında korozyon yavaş ilerler [2]. 2 no'lu örneğin EDX analizinde Cu görülmemesi yüzey hatalarının baz malzemeye kadar inmediğini göstermektedir.



Şekil 30. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları, Ki(Kirlilik), Çu(Çukur), Ça(Çatlak)

Örneklerin Nyquist diagramları (Şekil 31) incelendiğinde ise, en büyük eğri çapını 8 no'lu örneğin, en düşük eğri çapını ise 2 no'lu örneğin verdiği görülmektedir. 2 no'lu örneğin yarı daire eğrisinde, düşük frekans bölgesinde ikinci bir yarı daire başlangıcı görülmektedir. Bu durum kaplama yüzeyinde difüzyon meydana geldiğini göstermektedir [30].



Şekil 31. 7Ni/0.1Cr, 7Ni/0.3Cr, 7Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları

Örneklerin yüzeylerinde yoğun çatlak ve hata görülmediğinden dolayı 1, 5, 7 örnekleri ile aynı eşdeğer devre kabul edilmiştir (Şekil 29). Buna bağlı olarak en yüksek yük transfer direncinin (R_{ct}) Nyquist diagramı ile uyumlu olarak 8 no'lu örneğe ait olduğu görülmüştür (Tablo 6). Sabit faz elemanı değerleri incelendiğinde ise 5 no'lu örneğin 2 no'lu örneğe göre daha yüksek bir değerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum EDX analizlerinde 5 no'lu örnekte Cu bulunurken 2 no'lu örnekte Cu bulunmaması ile ilişkilendirilebilir. 5 no'lu örnek daha şiddetli korozyon reaksiyonu gerçekleştirdiğinden dolayı CPE-1 değeri artış göstermiştir. Buna karşılık yük transfer direncinin de daha düşük olması beklenirken daha yüksek bir değer göstermiştir. Bunun sebebi 5 no'lu örnekteki şiddetli korozyon reaksiyonunun lokal bir noktada gerçekleşmesi kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

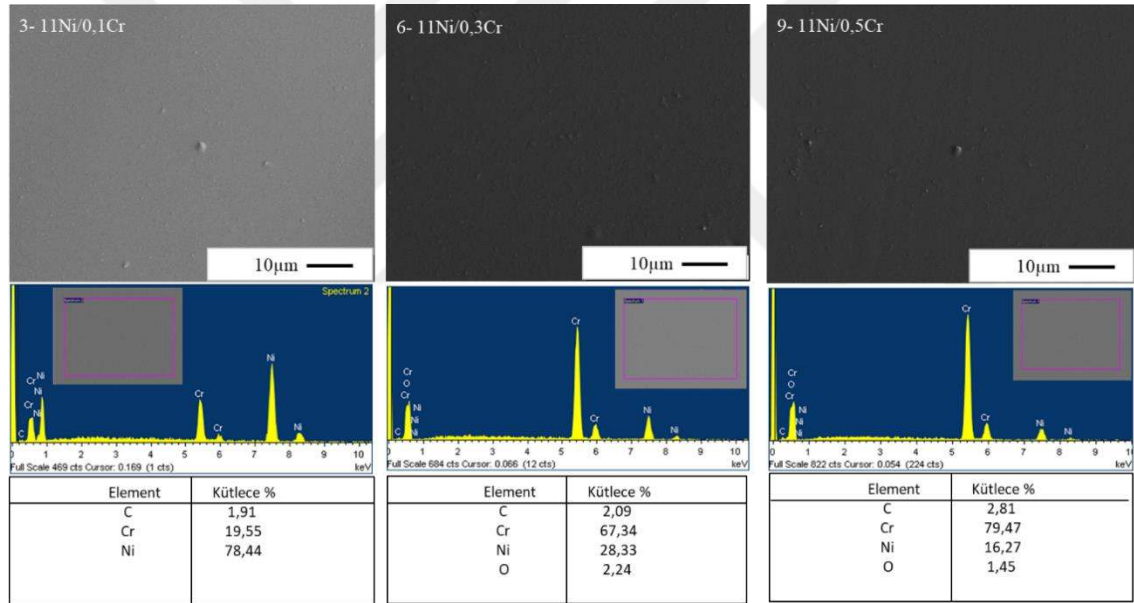
Tablo 6. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri

Örnek No	Ni Kalınlığı, μm	Cr Kalınlığı, μm	CPE-1	R_s , $k\Omega$	R_{ct} , $k\Omega$
2	7	0,1	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-3}$	194,4
5	7	0,3	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-3}$	241,0
8	7	0,5	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-3}$	575,5

5.6. 11Ni/0.1Cr, 11Ni/0.3Cr, 11Ni/0.5Cr Örneklerinin Korozyon Dayanımları

Nikel kalınlığı 7 μm 'den 11 μm 'ye artırılarak 0.1, 0.3, 0.5 μm krom kalınlıklarında EIS ve SEM/EDX ölçümleri tekrarlanmıştır.

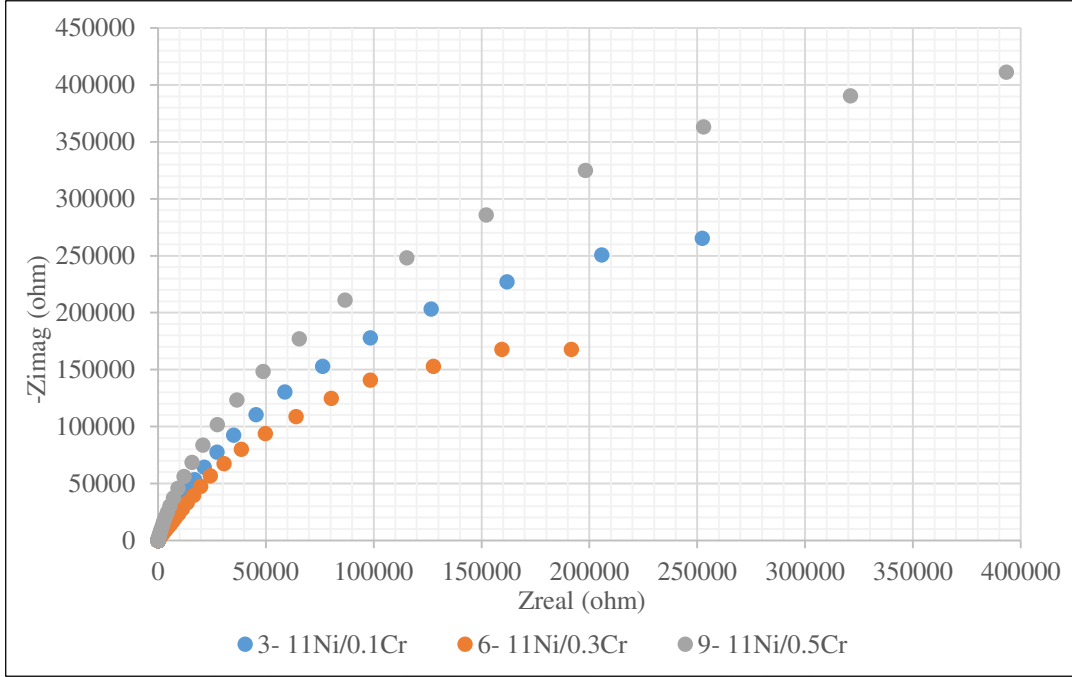
Ölçümler sonrası alınan SEM görüntüleri incelendiğinde krom kalınlığından bağımsız bütün örneklerin yüzeyinin hatasız olduğu görülmektedir (Şekil 32). Aynı zamanda EDX spektrumlarında Cu piki gözlemlenmemiştir.



Şekil 32. Korozyon direnci analizleri sonrası 2000 büyütmede SEM ikincil elektron görüntüleri ve EDX spektrumları

Örneklerin Nyquist diagramları incelendiğinde en yüksek korozyon dayanımını Z_{real} ekseninde en geniş yarım daire çapına sahip olan 9-11Ni/0.5Cr örneğinin sağladığı görülmüştür. 6-11Ni/0.3 Cr kaplama kalınlığının 3-11Ni/0.1Cr örneğine göre daha yüksek bir korozyon dayanımı sağlaması beklenirken daha düşük bir korozyon dayanımı sağlamıştır (Şekil 33). Bunun nedeni 6 no'lu örneğin yüzey temas açının 3 no'lu örneğe göre daha düşük olması şeklinde açıklanabilir (Tablo 4). 6 no'lu örnekte yüzey pürüzlülüğü artışına paralel olarak yüzeyin temas yüzey açısı azalacak ve yüzey daha hidrofilik bir davranış sergileyecektir. Hidrofobiklik ve korozyon davranışı arasında

doğrudan bir ilişki vardır. Hidrofobik malzemeler sulu çözeltilerde daha yüksek korozyon direnci gösterirler [3].



Şekil 33. 11Ni/0.1Cr, 11Ni/0.3Cr, 11Ni/0.5 Cr örneklerinin Nyquist diagramları

Yine örneklerin yüzeylerinde yoğun çatlak ve hata görülmediğinden dolayı diğer örnekler ile aynı eşdeğer devre kabul edilmiştir (Şekil 29). Devre parametreleri incelendiğinde Nyquist diagramı ile paralel olarak en yüksek yük transfer direncinin 1001k Ω ile 9-11Ni/0.5Cr örneğinde, en düşük yüksek yük transfer direncinin ise 473,4 k Ω ile 6-11Ni/0.3Cr örneğinde olduğu görülmüştür (Tablo 7). Buna karşılık CPE-1 değeri de en düşük 9 no'lu numune görülürken en yüksek 6 no'lu numunede görülmektedir.

Tablo 7. EIS ile elde edilen eşdeğer devre verileri

Örnek No	Ni Kalınlığı, μm	Cr Kalınlığı, μm	CPE-1	R_s , k Ω	R_{ct} , k Ω
3	11	0,1	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	681,0
6	11	0,3	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	473,4
9	11	0,5	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	1001,0

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kaplama parametreleri ve banyo kimyasalları sabit tutularak, pirinç alaşımı üzerine elektrokimyasal kaplama metodu ile farklı kalınlıklarda uygulanan Ni/Cr çok katmanlı kaplamanın korozyon direnci üzerine etkisi incelenmiş ve yüzeyin morfolojik yapısı ile ıslanabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- Sıcaklık ve akım yoğunluğu sabit tutulup yalnızca kaplama süresinin değiştirilmesi ile kaplama kalınlığının arttırılabildiği görülmüştür. Aynı zamanda yüksek ve alçak akım bölgelerine bağlı olarak kaplamanın her noktada aynı kalınlıkta olmadığı, daha yüksek değerlerde kaplanan nikelde kaplama kalınlığındaki sapmanın kroma göre daha fazla olduğu görülmüştür.
- Yüzey temas açısı ölçümlerinde kaplama öncesi ön hazırlık işlemi olarak uygulanan zımpara-polisaj operasyonunun yüzeyin ıslanabilirliği üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Zımpara-polisaj operasyonu sonrası bütün numunelerde aynı yüzey kalitesi sağlanamamıştır. Bu nedenle kaplama kalınlığı değişimi ve krom kaplı yüzey morfolojisinin ıslanabilirliğe olan etkisi görülememiştir.
- EIS analizi öncesi alınan SEM görüntülerinde Ni kalınlığının 3µm olarak sabit tutulduğu durumda Cr kalınlığının artışına bağlı olarak yüzeydeki çöküntü, çatlak ve çukur gibi hataların azaldığı ancak tamamen yok olmadığı görülmüştür. Cr kalınlığının 0,1µm'a sabit tutularak Ni kalınlığının arttırıldığı durumda ise 11µm kalınlığında yüzeydeki hataların tamamen yok olduğu görülmüştür. Buradan yola çıkarak nikelin kaplamadaki kusurların giderilmesinde kroma göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.
- EIS analizi öncesi alınan SEM görüntülerinde, yüzeylerinde çukur, çatlak gibi hata tespit edilen örneklerin korozyon direncinin, yüzeylerinde hata görülmeyen numunelere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum hatasız kaplama yüzeyinin korozyon dayanımı üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.
- 3µm nikel kaplı örneklerin tamamının yüzeyinde EIS analizi sonrası alınan SEM görüntülerinde çöküntü tespit edilmesi ve 11Ni/0,1Cr kaplı örneğin 3Ni/0,5Cr ve 7Ni/0,5Cr kaplı örneklerle göre daha yüksek bir korozyon dayanımı göstermesi, korozyon direncinin arttırılmasında nikelin kroma göre daha etkili olduğunu göstermiştir.
- En iyi korozyon dayanımı 11µm Nikel, 0,5µm Cr ile sağlanmıştır.

Endüstriyel bir tesisin elektrokimyasal kaplama parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışma, Ni/Cr çok katmanlı kaplama ile korozyon dayanımının sağlanmasında nikelin daha etkili olduğunu göstermiştir. Dekoratif kaplamalarda korozyon dayanımını arttırmak için Cr yerine Ni kaplama kalınlığının artırılarak Cr(VI) kullanımının azaltılması, Cr(VI)'nın çevreye ve insan sağlığına olan zararlarının azaltılması açısından önemli olacaktır. Ek olarak krom kaplamada banyo verimliliğinin düşük olmasından dolayı kaplama süreleri uzun sürmektedir. Krom kaplama kalınlığının azaltılmasına bağlı olarak üretimde çevrim süresi kısılacak ve fırsat maliyeti oluşacaktır. İleriki çalışmalarda zımpara-polisaj prosesinin etkisi minimize edilerek kaplama sonrası yüzeyde oluşan partiküllerin yüzey pürüzlülüğüne ve yüzeyin ıslanabilirliğine olan etkisi incelenebilir. Zımpara-polisaj prosesinde uygulama kaynaklı meydana gelen farklılığın korozyon dayanımı üzerine etkisi araştırılabilir. Ayrıca armatülerin kullanım alanlarında mekanik aşınmaya maruz kaldığı düşünüldüğünde, kaplamaların tribokorozyon analizleri gerçekleştirilerek konuya olan katkı genişletilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Survielene, S., Jasulaitiene, V. ve Lisowska, A., (2004). Effect of WC on electrodeposition and corrosion behaviour of chromium coatings.
- [2] İbrahim, S.K., Gawne, D.T. ve Watson, A. (1998). Corrosion and Wear Resistance of Thick Chromium Deposits from Accelerated Cr(III) Electrolytes.
- [3] Ilmaz, N., Ostra, M., Vidal, M., Diez, J.A., Sarret, M., Garcia-Lecina, E. (2013). Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution.
- [4] Etminanfar, M.R. ve Heydarzadeh, M.S. (2011). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr(III)-Ni(II) bath.
- [5] Bereket, G. ve Gereng, H. (2015). Korozyon araştırmalarında elektrokimyasal ölçümler ne derece doğru değerlendiriliyor?
- [6] Yalçın, H. (1999). Elektrokimya. Ankara: Palme Yayıncılık.
- [7] Frankel, G.S. (2016). Active Protective Coatings. Springer.
- [8] Roberge, P.R. (2008). Corrosion Engineering, Principles and Practice Sydney: McGraw-Hill.
- [9] Metin, G., Hayri, Y. (2010). Elektrokimya ve Uygulamaları. Ankara: Palme Yayıncılık.
- [10] Hayri, Y. Timur, K. (1997). Mühendisler İçin Korozyon. Ankara: TMMOB, KMO.
- [11] Roberge, P.R. (1999). Handbook of Corrosion Engineering. Sydney: McGraw-Hill.
- [12] Elektrometal kaplama tekniği. <http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/>. (Eriřim tarihi:15.04.2019)
- [13] DiBari, G.A. (2010). Electrodeposition of nickel. John Wiley & Sons, Inc.
- [14] Alp, A., Elektrolitik metal kaplama. <https://docplayer.biz.tr/19994582-Elektrolitik-bakir-kaplama.html>. (Eriřim tarihi:15.04.2019)
- [15] Frederick A. (1976). Modern electroplating. Canada: John Wiley & Sons
- [16] Mandich, V. ve Snyder L.D. (2010). Electrodeposition of chromium, John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Berk, V. (2004). Yüzey işlemler teknolojileri.
- [18] Lui, L. (2014). Electroplating of C-Ni Alloy and Ni/Cr/Ni multilayer Coatings. West Virginia: Morgantown.
- [19] Robert, W. ve Adrian W. (1980). Chromim Plating. İngiltere: Finishing Publications
- [20] Evcin, A., Ersoy, B., Uygunoglu, Tayfun., (2017). Farklı mineral katkıların epoksi zemin kaplama malzemesinin ıslanmazlığına ve yüzey enerjisine etkisi.

KAYNAKÇA (devam)

- [21] Perez, N. (2004). Electrochemistry And Corrosion Science. Kluwer Academic Publishers.
- [22] Sriraman, K., Brahimi, S., Szpunar, J., Osborne, J., Yue S. (2013). Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni, Zn and Cd coatings.
- [23] Hassani, Sh., Raeissi, K., Azzi, M., Li, D., Golazar, M.A., Szpunar, J.A. (2009). Improving the corrosion and tribocorrosion resistance of Ni–Co nanocrystalline coatings in NaOH solution.
- [24] Hui, Z., Liaowang, L., Jingsheng, B., Xingbo, L. (2015). Corrosion behavior and microstructure of electrodeposited nano-layered Ni–Cr coatings.
- [25] Jadid, A.P., Pourjafar, M., ve Banaei A. (2014). Optimization of Electroplating Conditions of Chromium(VI) Using Taguchi Experimental Design Method.
- [26] Huang, C.A., Chen, C.Y., Chen, C.C., Kelly, T., Lin H. (2014). Microstructure analysis of a Cr–Ni multilayer pulse-electroplated in a bath containing trivalent chromium and divalent nickel ions.
- [27] Sziraki, L., Kuzmanna, A., Papp K., Chisholm C.U., El-Sharif M.R., Havancsak K. (2012). Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings.
- [28] Kubiak, K.J., Wilsona, M.C.T., Mathiab, T.G., Carvalc, Ph. (2010). Wettability versus roughness of engineering surfaces.
- [29] Handy, S.L., Oduoza, C.F., ve Pearson, T. (2006). Theoretical aspects of electrodeposition of decorative chromium from trivalent electrolytes and corrosion rate study of different nickel / chromium coatings.
- [30] Oscar, Q., Willian, C., Leonid, I., Jaime, B., Francisco, B., Gustavo, Z. (2012). Influence of the Microstructure on the Electrochemical Properties of Al–Cr–N Coatings Deposited by Co-sputtering Method from a Cr–Al Binary Target.
- [31] Bereket, G. ve Gereng, H. (2015). Korozyon araştırmalarında elektrokimyasal ölçümler ne derece doğru değeriendiriliyor?
- [32] Lin, C.-J., Hsu, I.-M., Hsu, J.-T., Chang, (1992) Electroplating of Ni–Cr on steel with pulse plating, J. Mater. Eng. Perform.

EK-A

5µm Ni, 0,1µm Cr kaplama için örnek hesaplama:

Ni Banyosu : 5µm

$$\text{Kaplama Akımı : } 3,5 \text{ A/dm}^2 \times \frac{1 \text{ dm}^2}{100 \text{ cm}^2} = 0,035 \text{ A/cm}^2$$

$$\text{Numune Yüzey Alanı : } 3,14 \times 0,5^2 = 0,785 \text{ (Numune çapı 1 cm)}$$

$$0,035 \text{ A/cm}^2 \times 0,785 \text{ cm}^2 = 0,027 \text{ A}$$

$$m_t \text{ (teorik kaplama ağırlığı)} = d \times V ; V = A \times h$$

$$m_t = 8,9 \text{ g/cm}^3 \times 0,875 \times 0,0005 \text{ cm} = 0,0035$$

$$m_t = \frac{I \times t_x \times m_A}{n \times f} ; 0,014 = \frac{0,109 \text{ A} \times t_x \times 58,6 \text{ gr}}{2 \times 96.500} \quad t = 423 \text{ sn} = 7 \text{ dk.}$$

Banyo Verimi:

(Ölçülen kaplama kalınlığı : 0,000443 µm)

$$m_g = 8,9 \times 3,14 \times 0,000443 = 0,0124 ; \eta = \frac{m_g}{m_t} \times 100 = \%87,85$$

Cr Banyosu : 0,1 µm

$$m_t = d \times A \times h ; m_t = 7,19 \text{ g/cm}^3 \times 0,875 \text{ cm}^2 \times 0,00001 \text{ cm} = 0,0000564 \text{ g}$$

$$8 \text{ A/dm}^2 \times \frac{1 \text{ dm}^2}{100 \text{ cm}^2} = 0,08 \text{ A/cm}^2 ; 0,08 \text{ A/cm}^2 \times 0,785 \text{ cm}^2 = 0,06 \text{ A}$$

$$m_t = \frac{I \times t_x \times m_A}{n \times f} ; 0,0000564 \text{ g} = \frac{0,06 \text{ A} \times t_x \times 51,99 \text{ gr}}{6 \times 96.500} \quad t = 10,46 \text{ sn}$$

0,1µm Cr kalınlığı için gereken teorik süre, t_t : 10,46sn

0,1µm Cr kalınlığı için gereken deneysel süre, t_d : 146sn

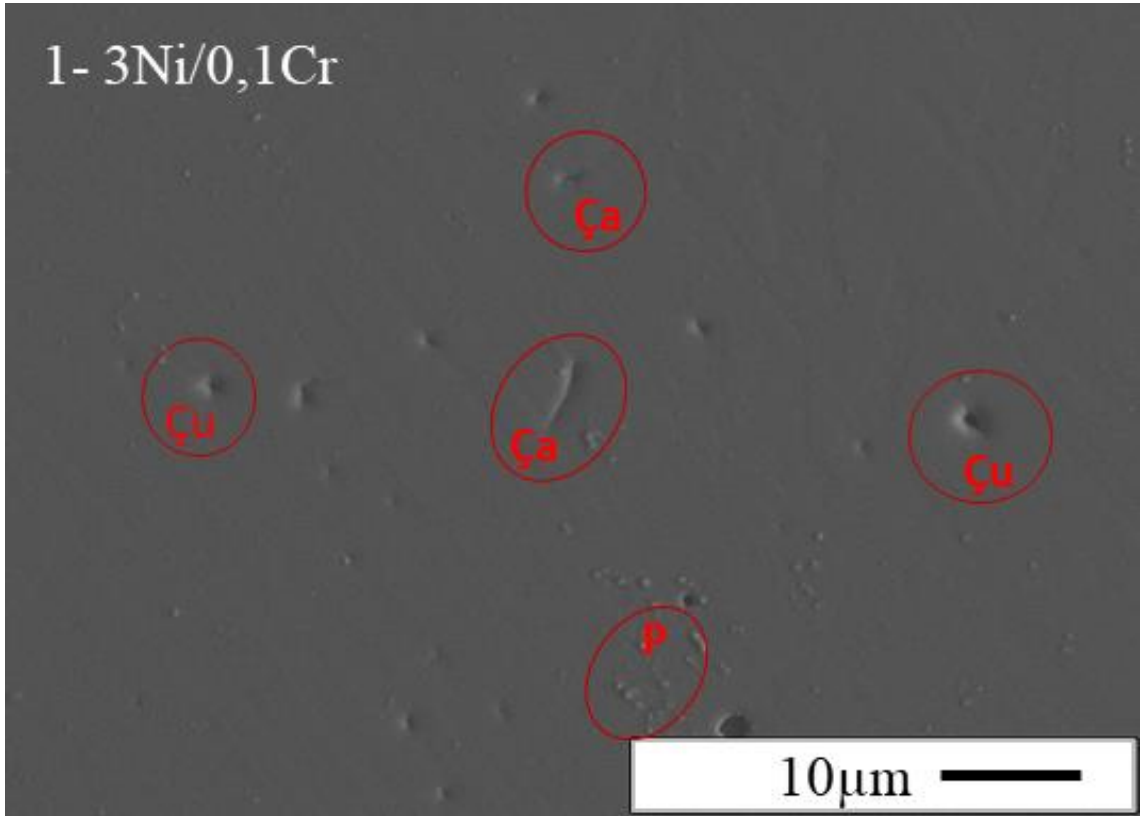
Banyo Verimi:

$$t_t = 10 \text{ sn}$$

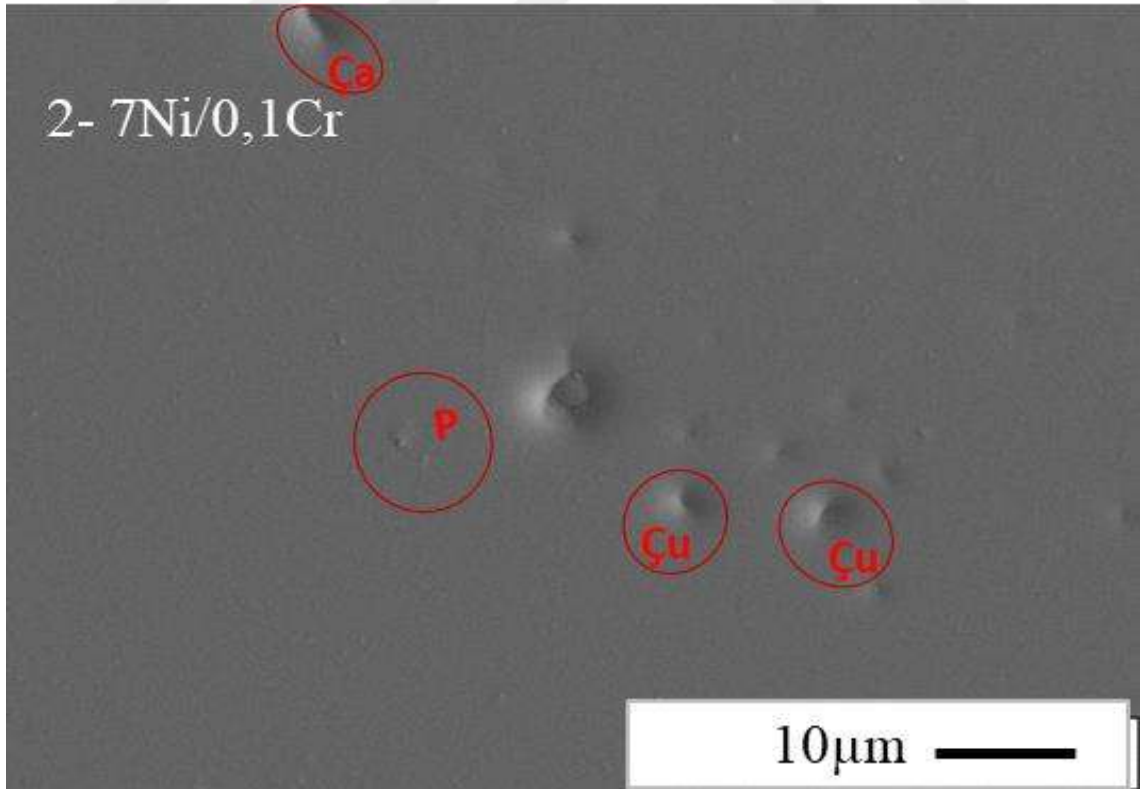
$$t_d = 146 \text{ sn}$$

$$\eta = \frac{t_t}{t_d} \times 100 = \frac{10}{146} \times 100 = \% 6,85$$

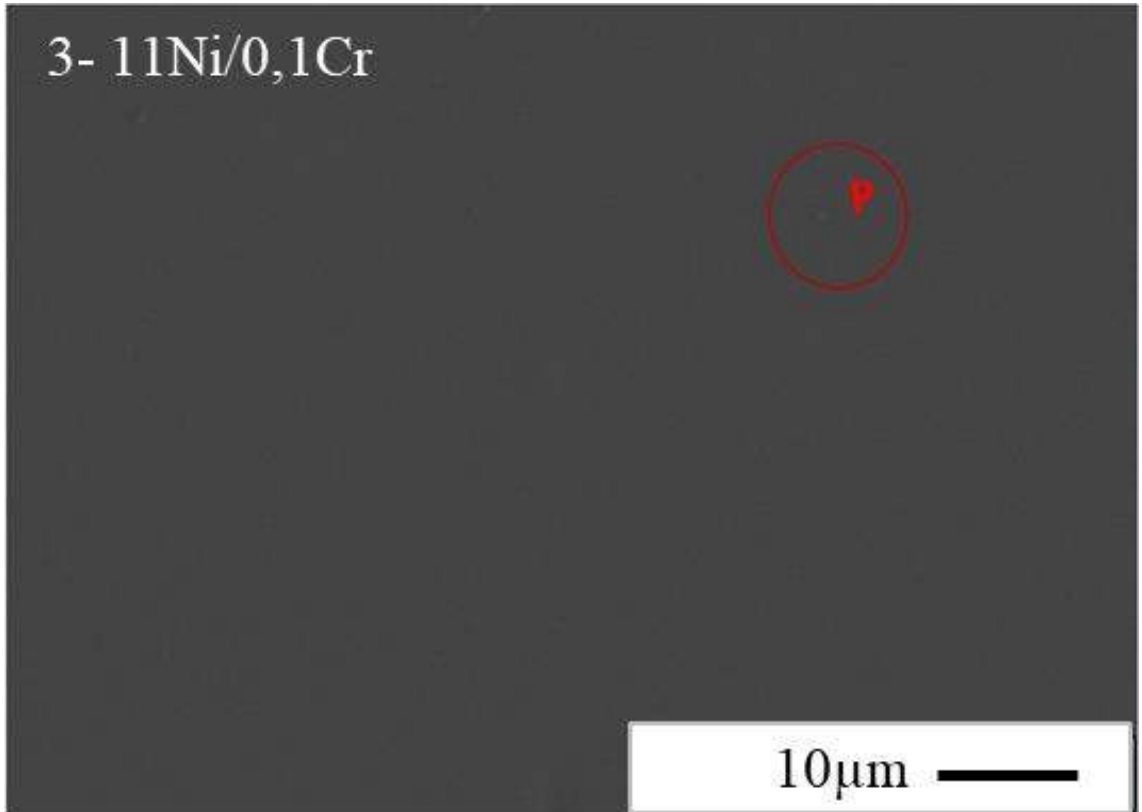
EK-B



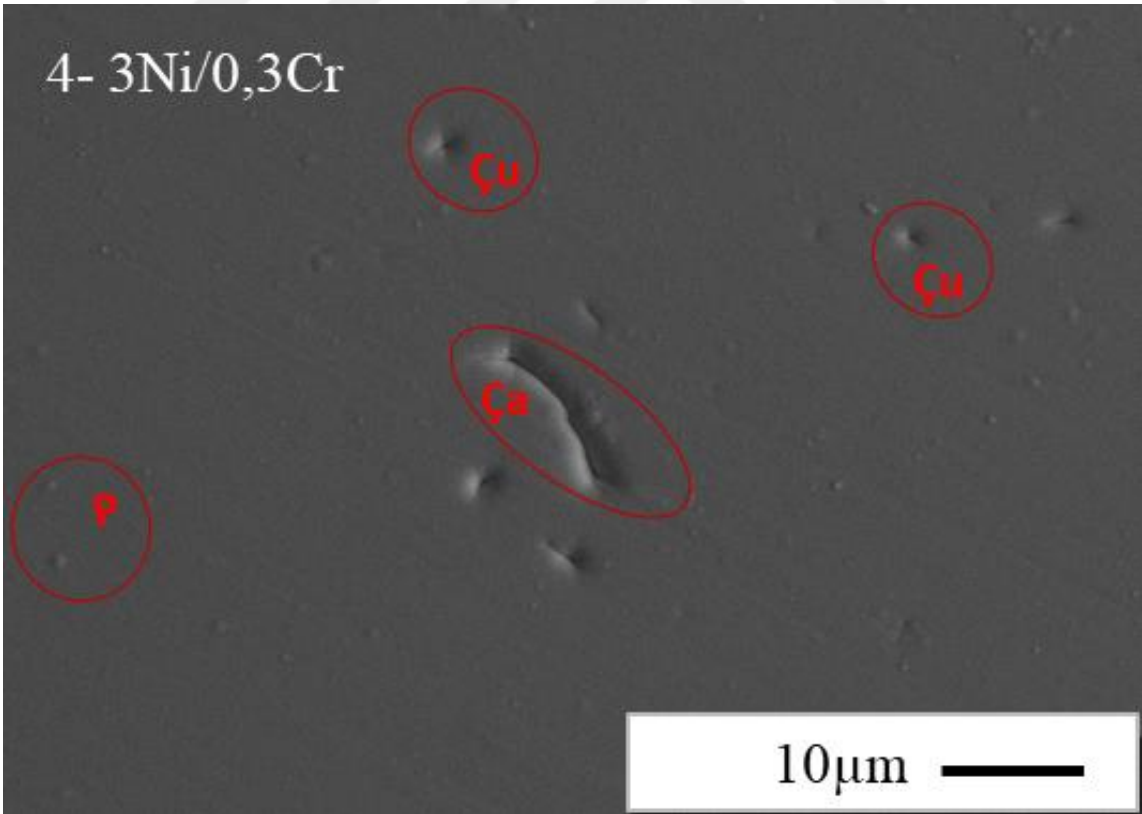
Şekil B-1. EIS analizi öncesi 3µ Ni, 0,1µ Cr kaplama örneğinin,, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



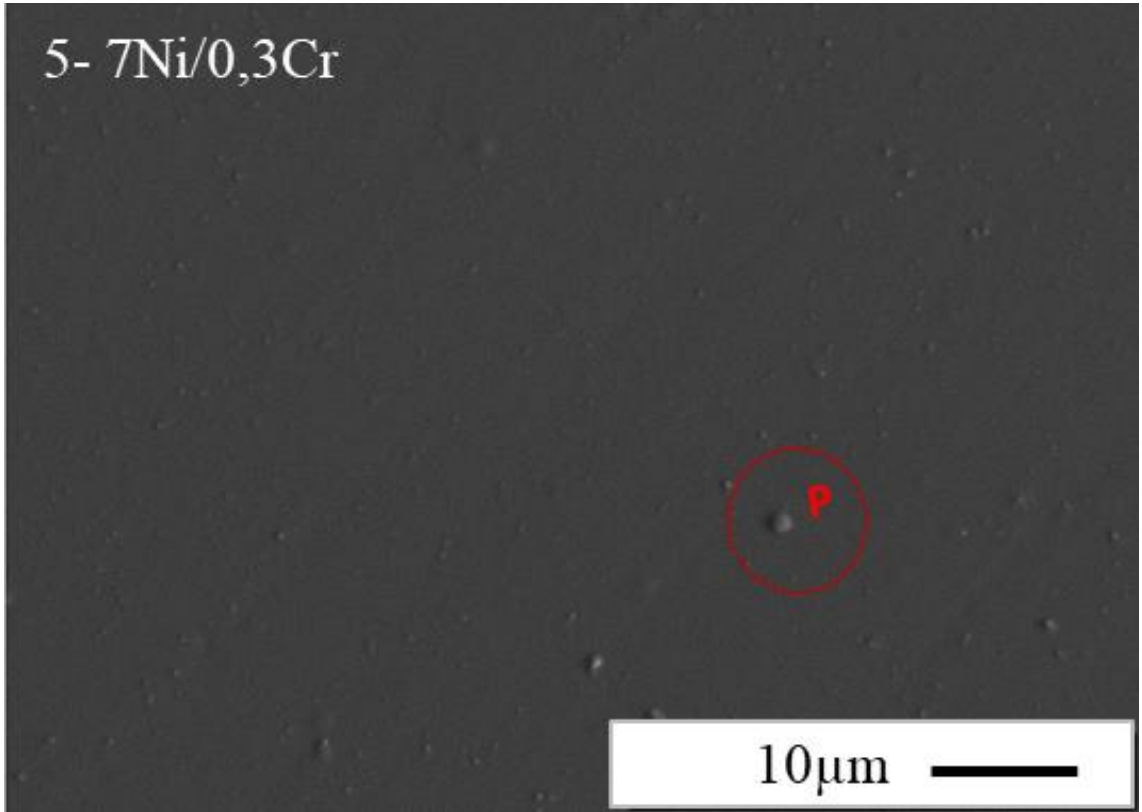
Şekil B-2. EIS analizi öncesi 7µ Ni, 0,1µ Cr kaplama örneğinin,, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



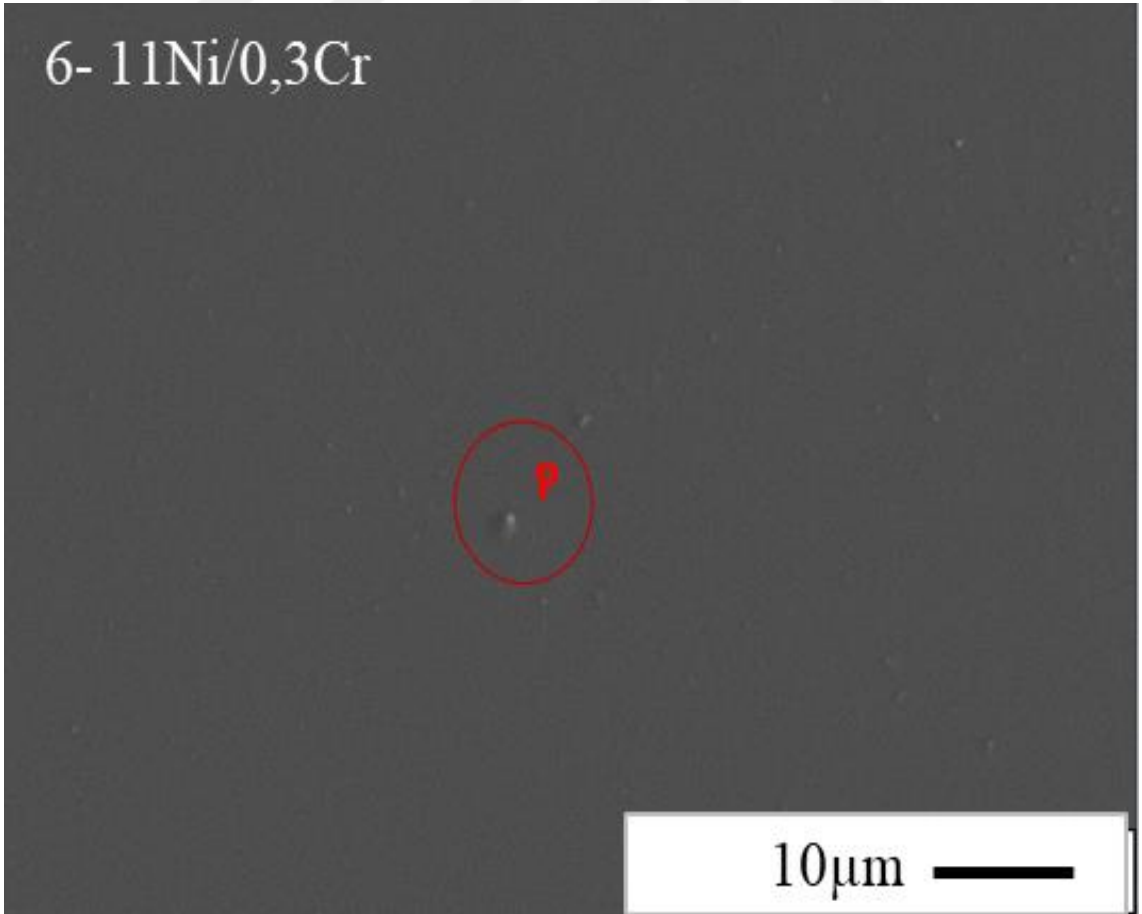
Şekil B-3. EIS analizi öncesi 11μ Ni, 0,1μ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



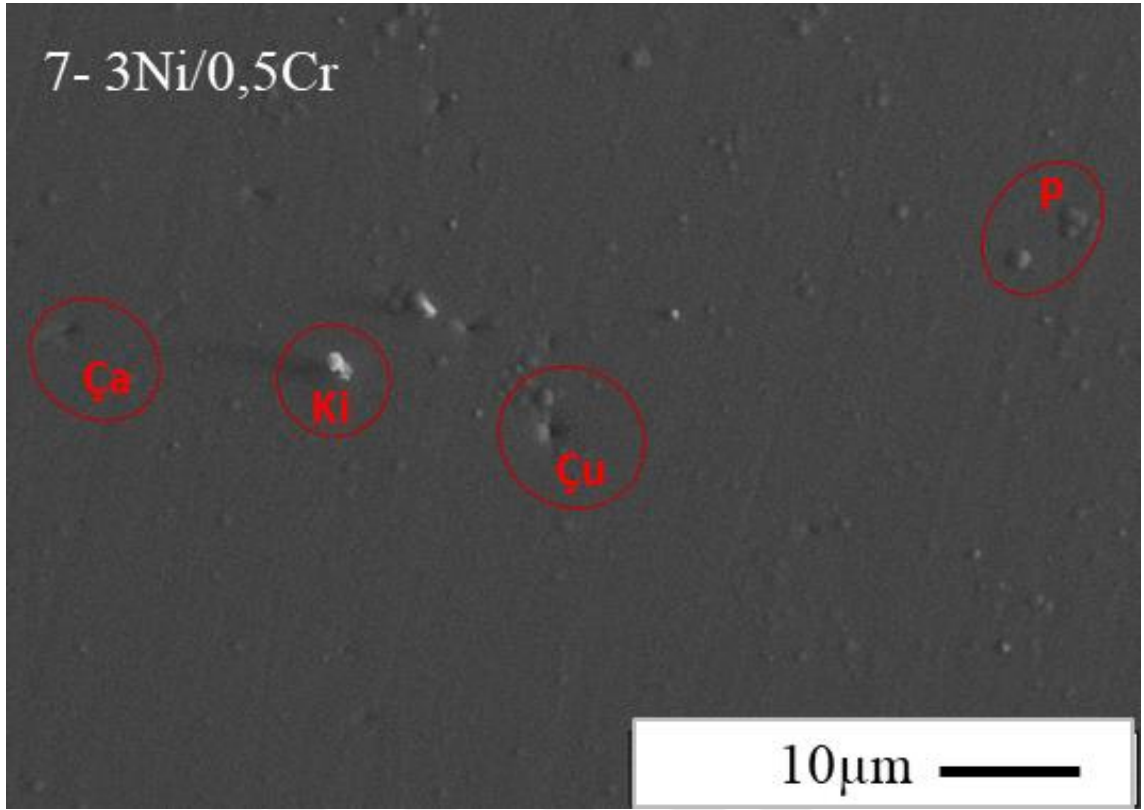
Şekil B-4. EIS analizi öncesi 3μ Ni, 0,3μ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



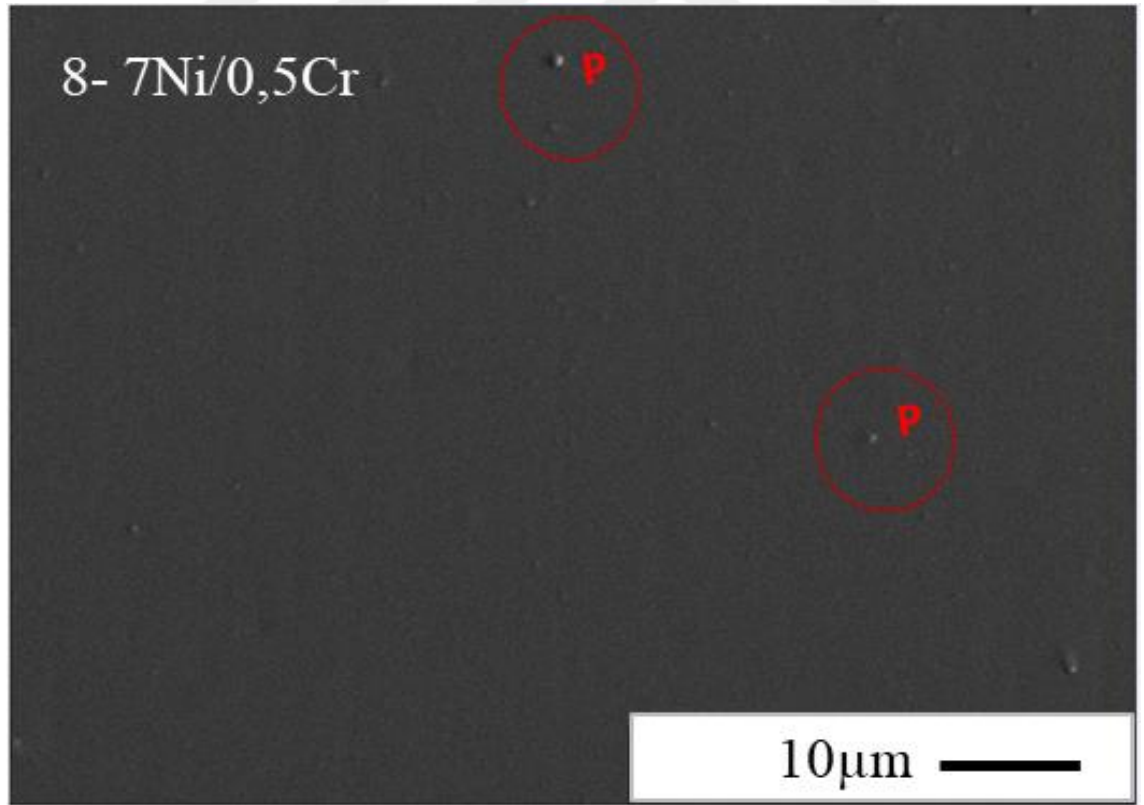
Şekil B-5. EIS analizi öncesi 7µ Ni, 0,3µ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



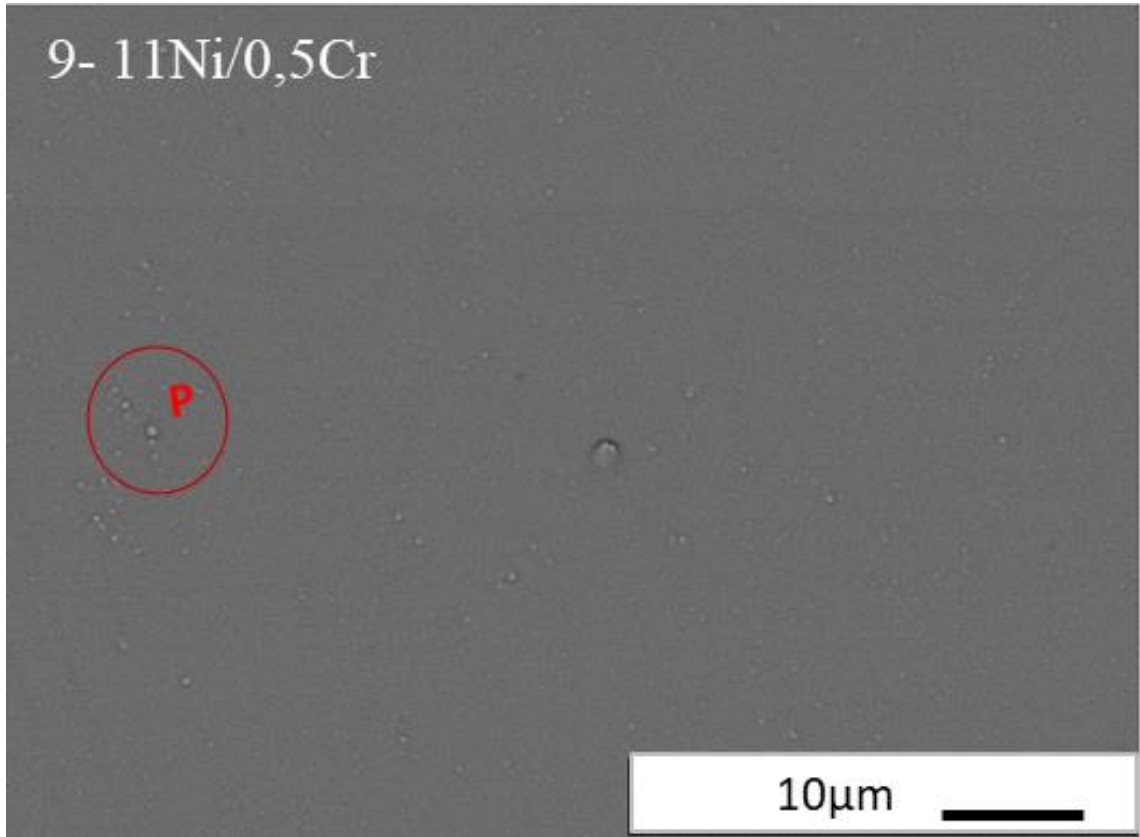
Şekil B-6. EIS analizi öncesi 11µ Ni, 0,3µ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



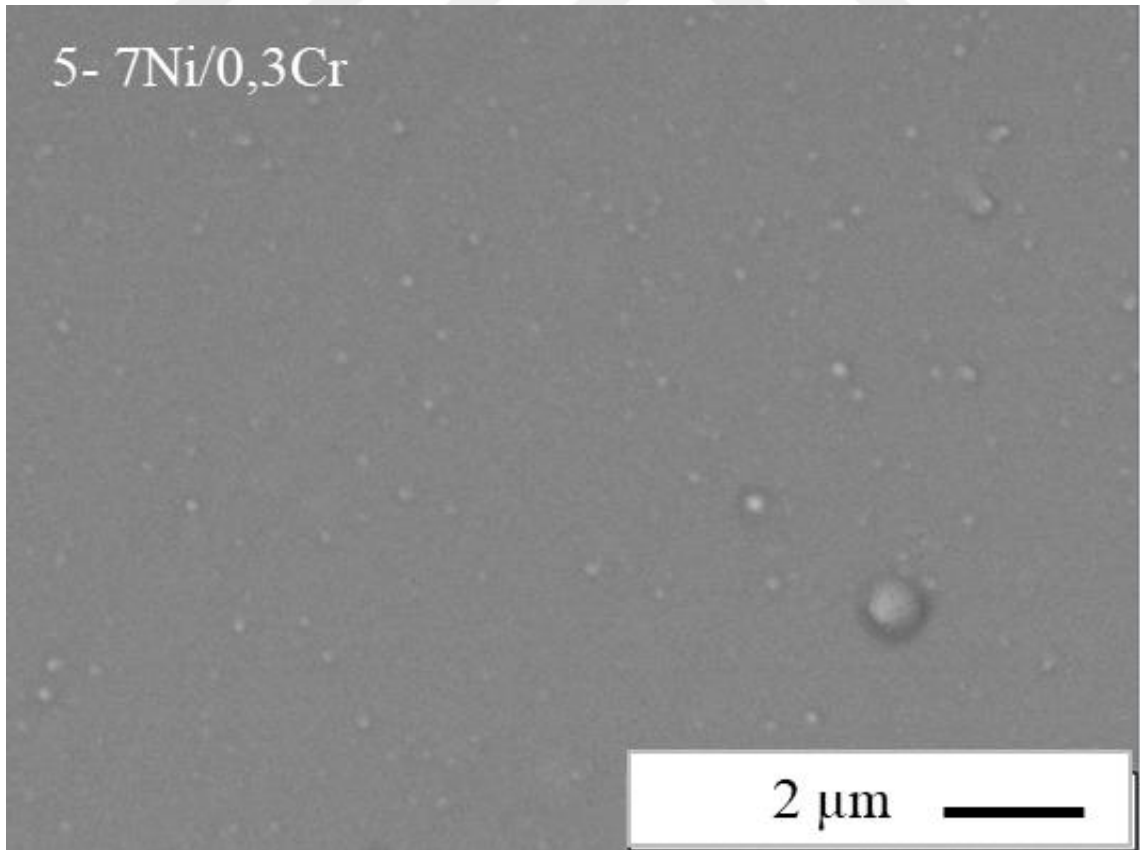
Şekil B-7. EIS analizi öncesi 3μ Ni, 0,5μ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



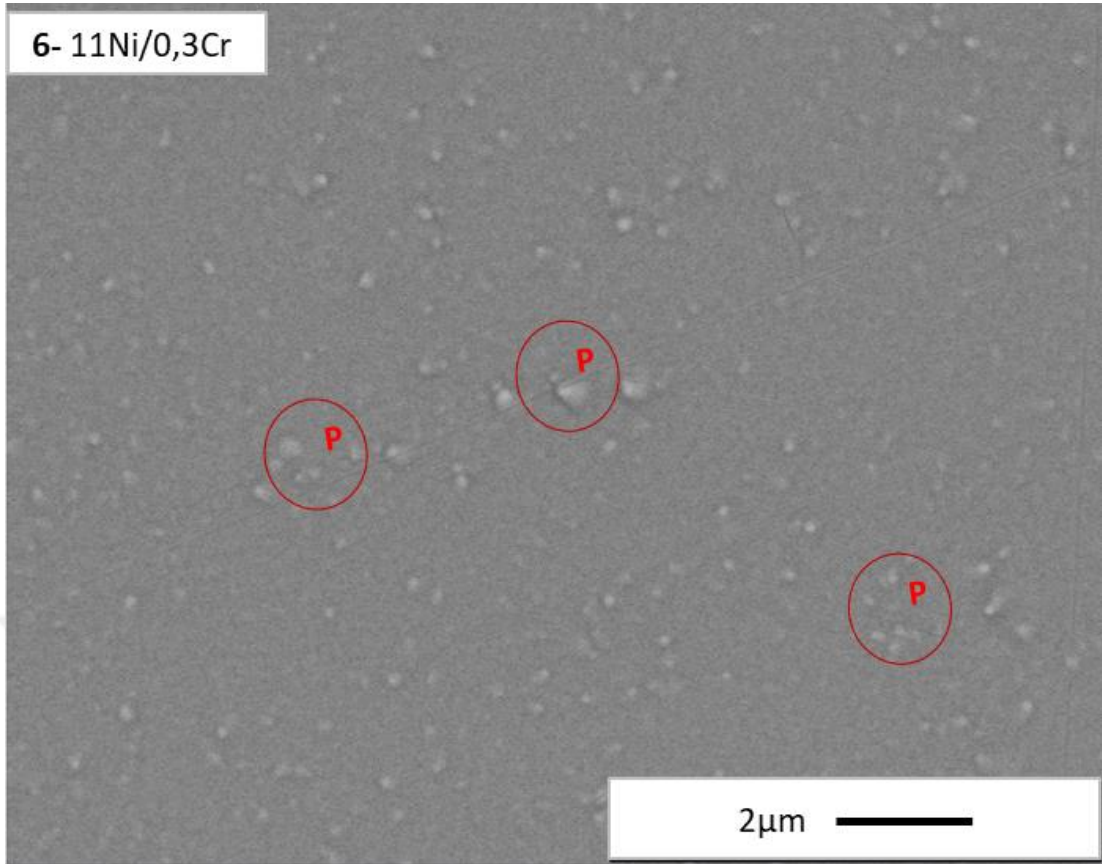
Şekil B-8. EIS analizi öncesi 7μ Ni, 0,5μ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



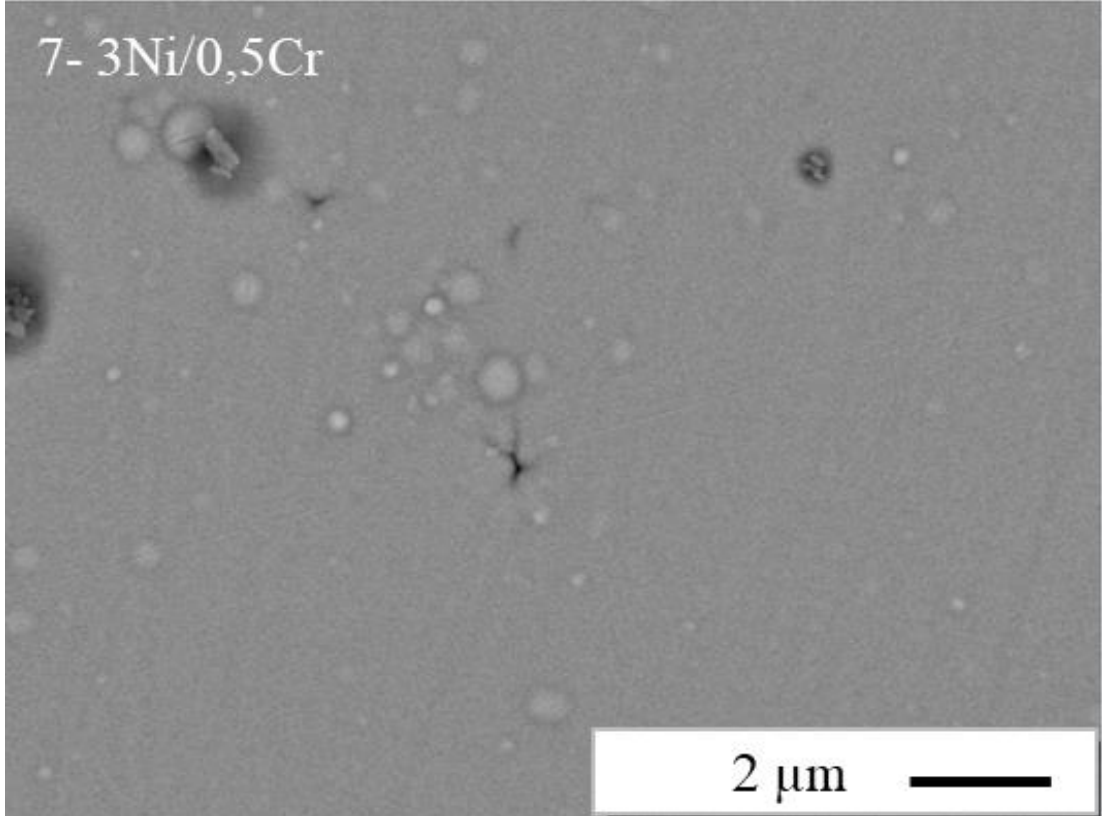
Şekil B-9. EIS analizi öncesi 11µ Ni, 0,5µ Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



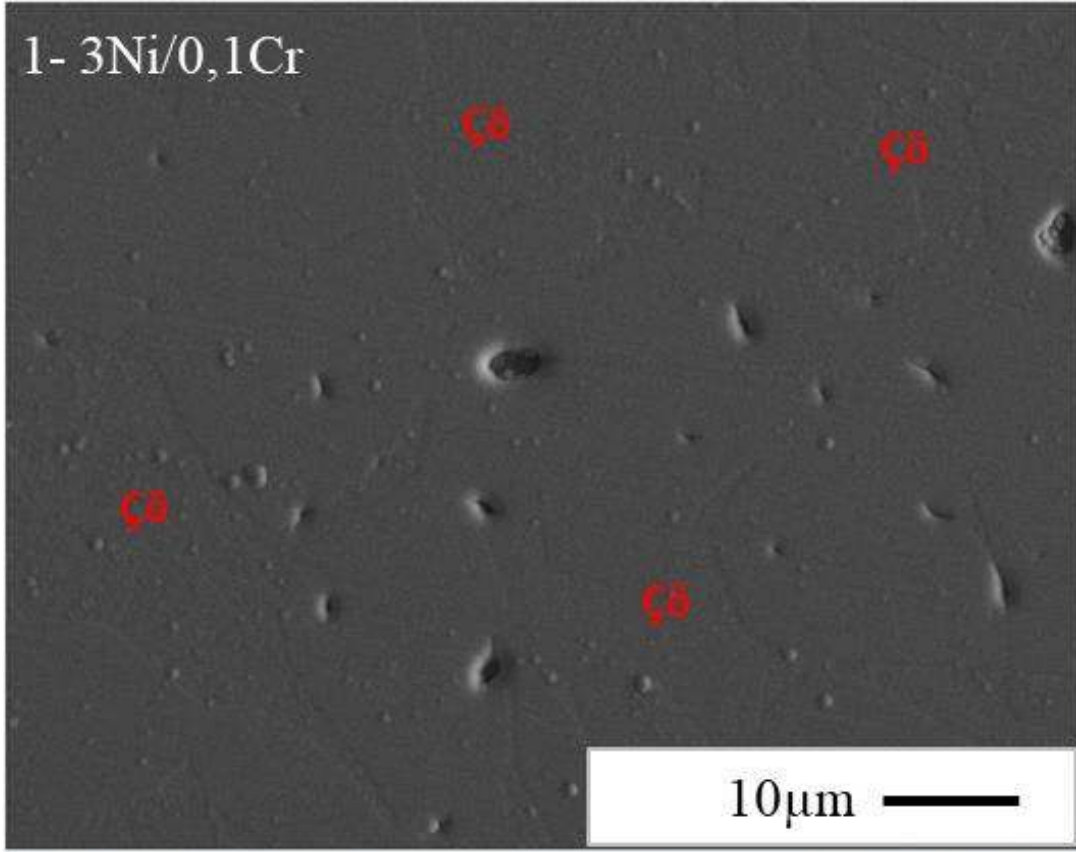
Şekil B-10. EIS analizi öncesi 7µ Ni, 0,3µ Cr kaplama örneğinin, geri yansıyan elektron görüntüleri



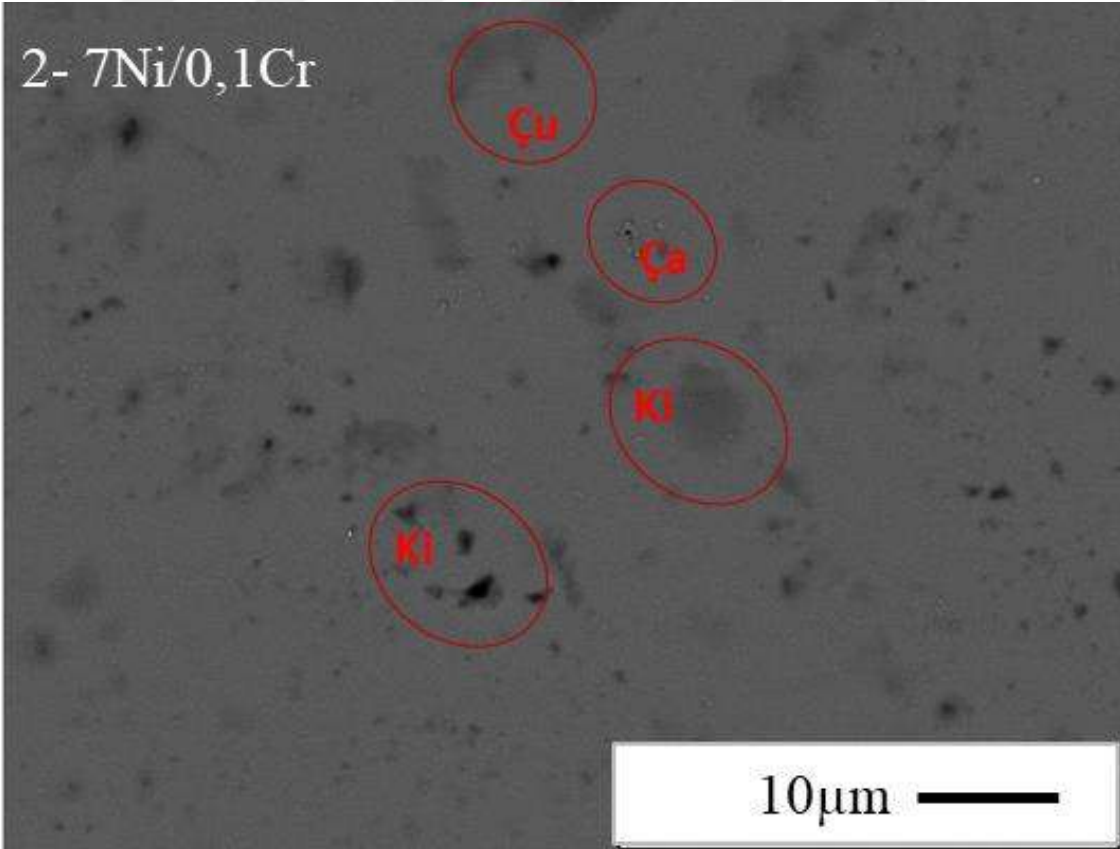
Şekil B-11. EIS analizi öncesi 11μ Ni, 0,3μ Cr kaplama örneğinin, geri yansıyan elektron görüntüleri



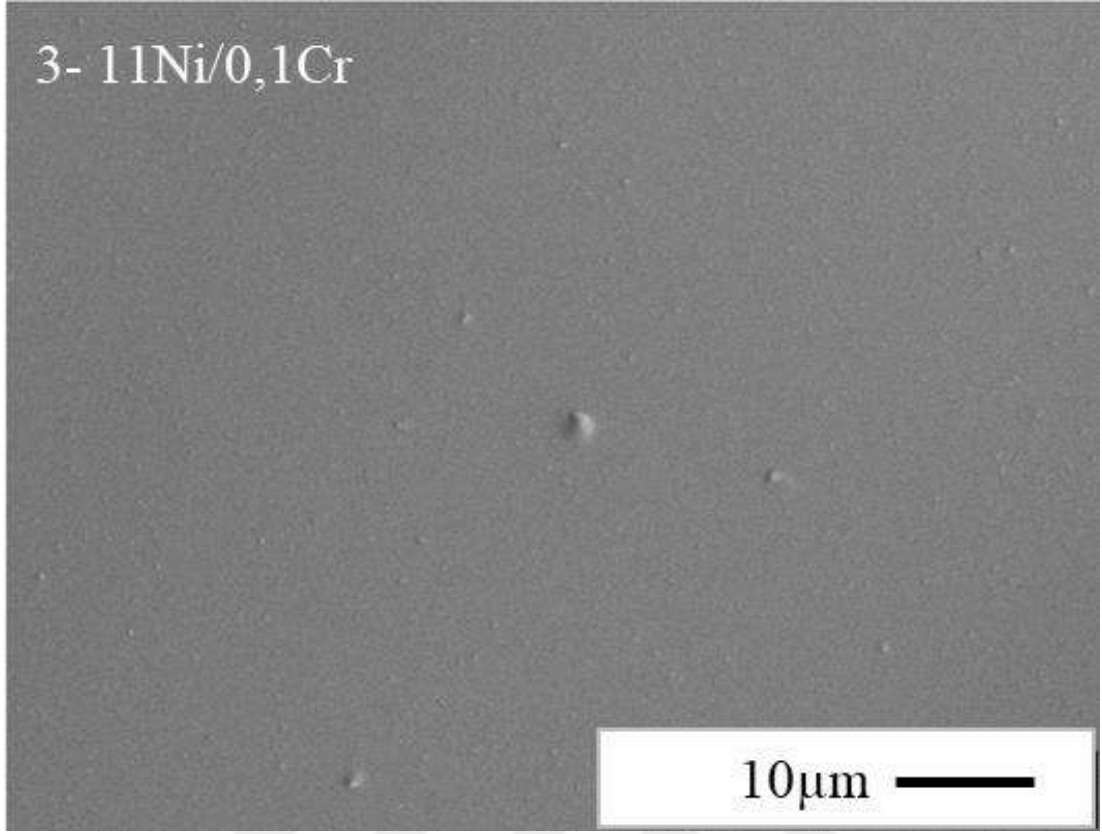
Şekil B-12. EIS analizi öncesi 3μ Ni, 0,5μ Cr kaplama örneğinin, geri yansıyan elektron görüntüleri



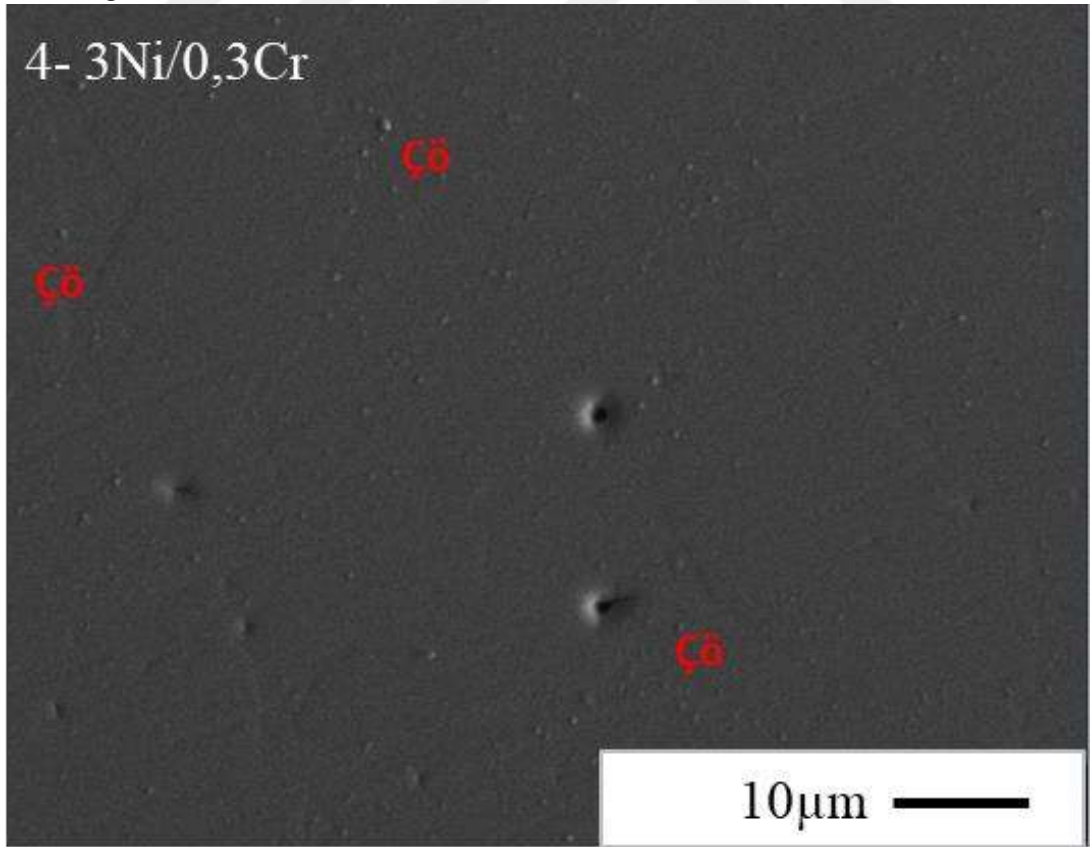
Şekil B-13. EIS analizi sonrası 3µm Ni, 0,1µm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



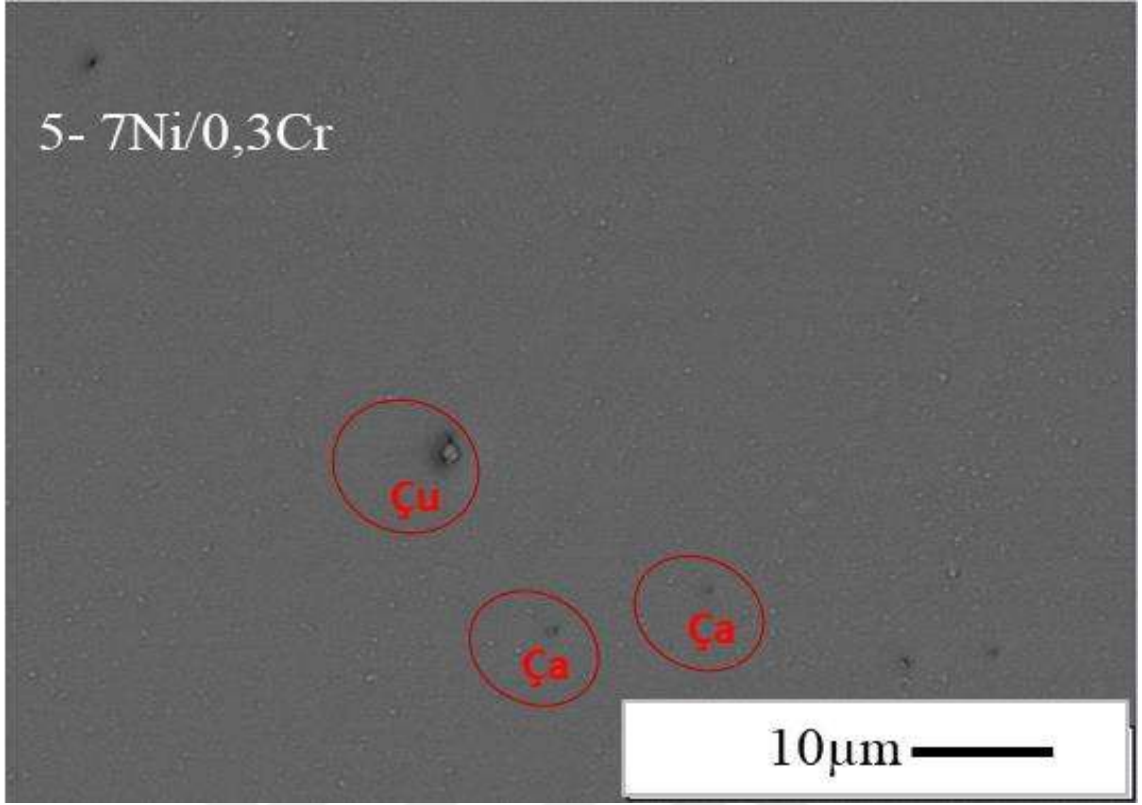
Şekil B-14. EIS analizi sonrası 7µm Ni, 0,1µm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



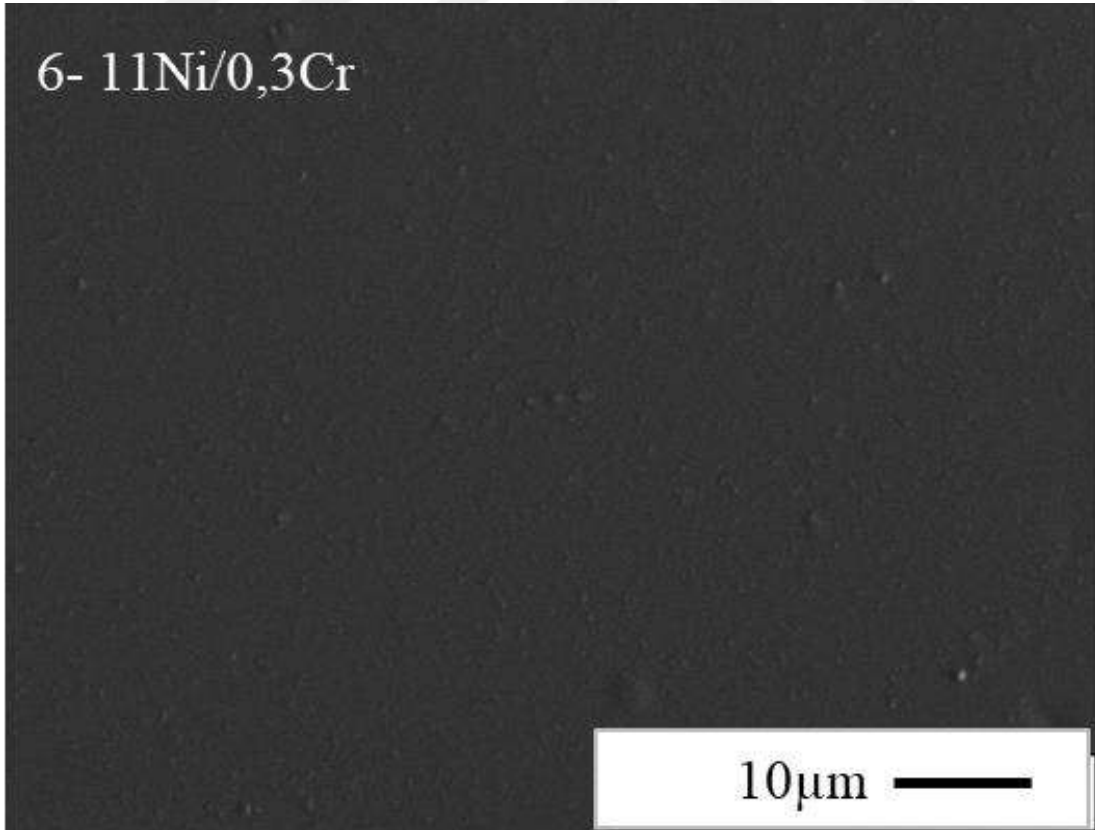
Şekil B-15. EIS analizi sonrası 11μm Ni, 0,1μm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



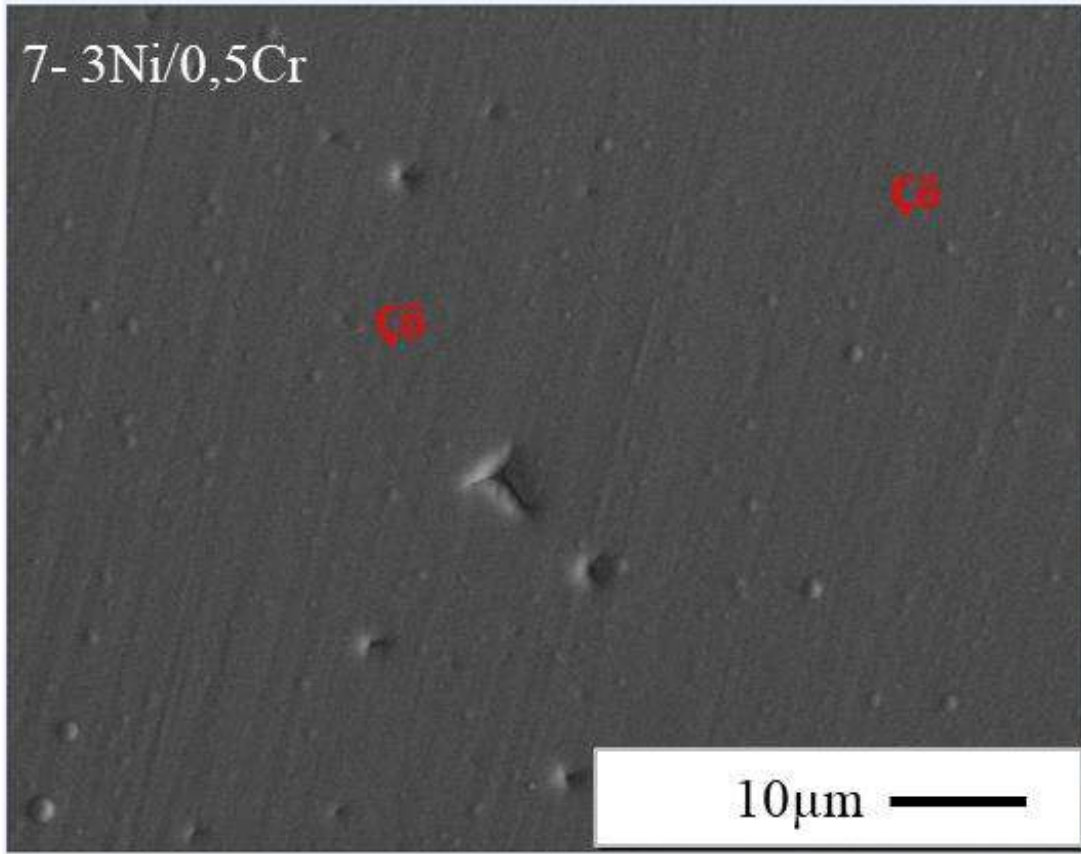
Şekil B-16. EIS analizi sonrası 0,3μm Ni, 0,3μm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



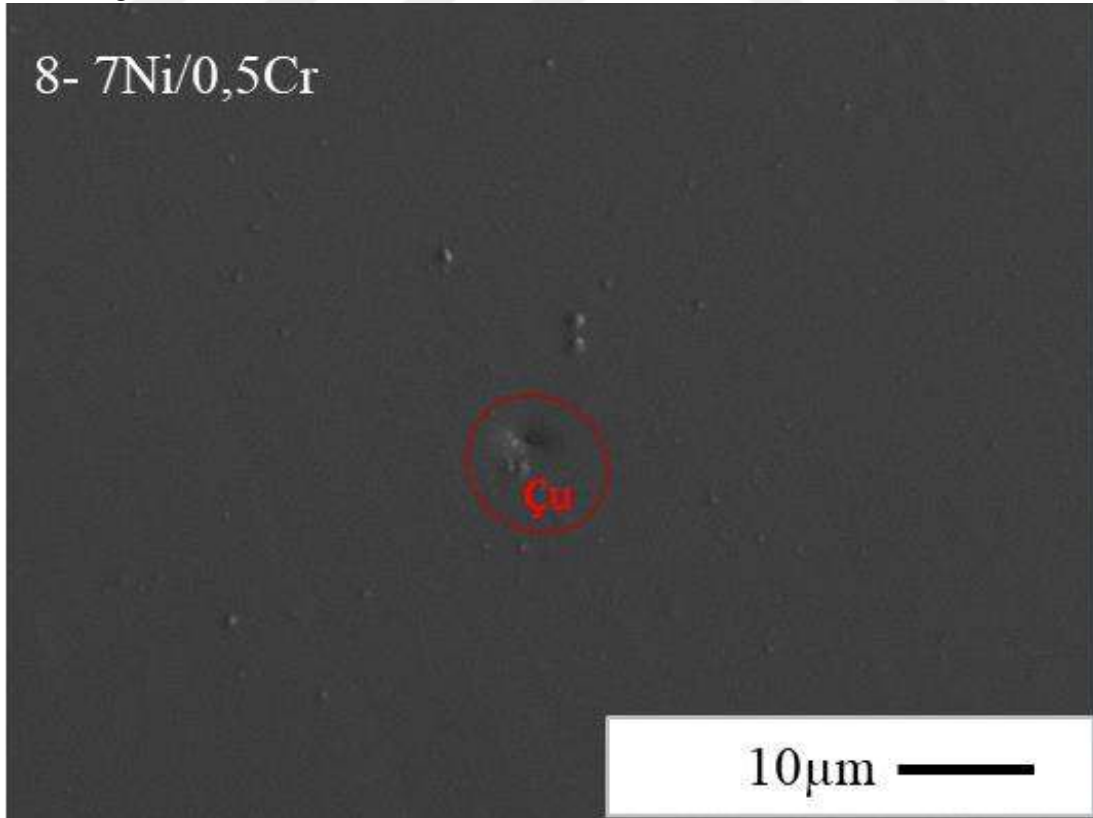
Şekil B-17. EIS analizi sonrası 7µm Ni, 0,3µm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



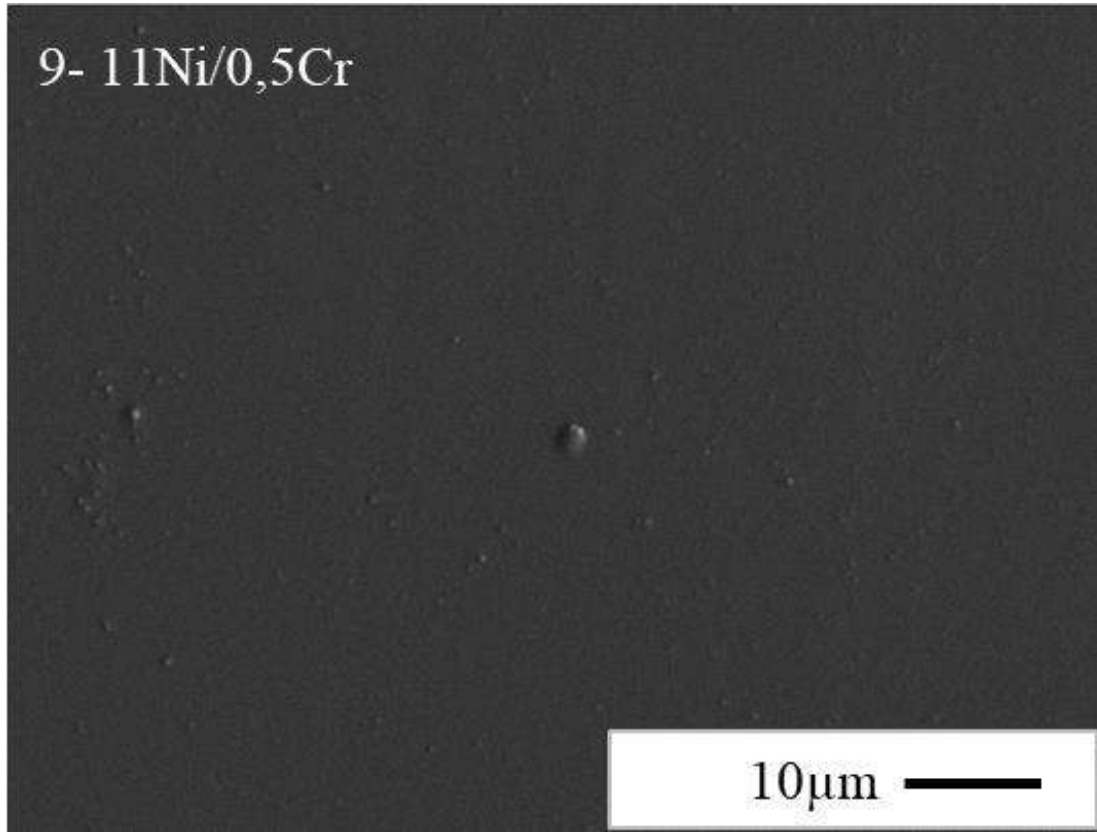
Şekil B-18. EIS analizi sonrası 11µm Ni, 0,3µm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



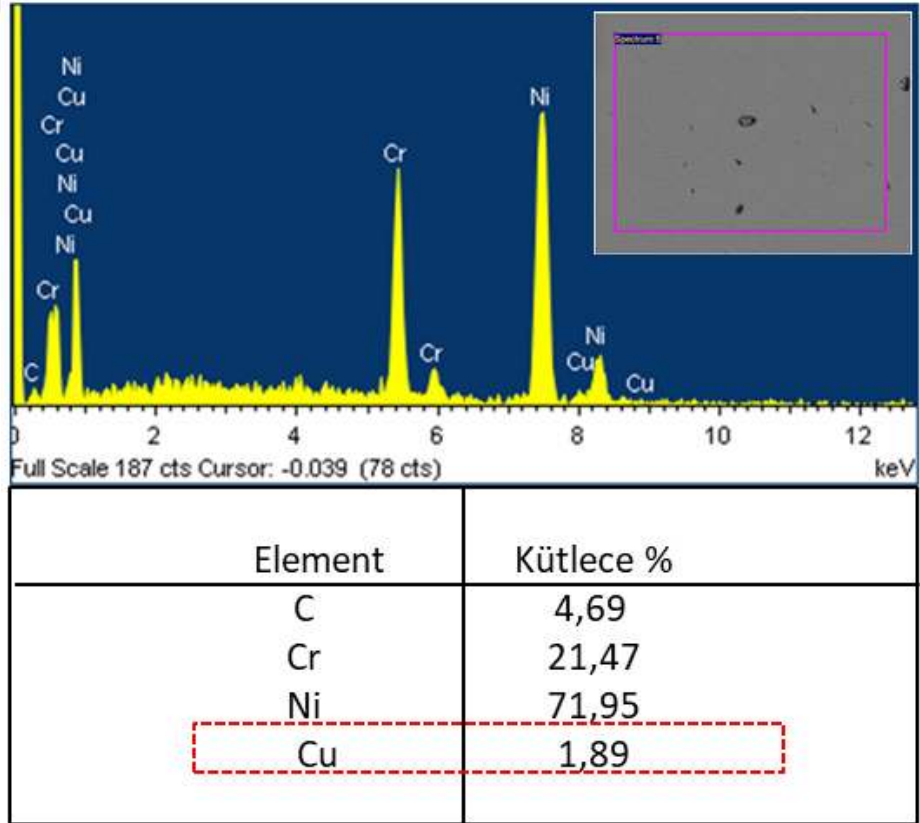
Şekil B-19. EIS analizi sonrası 3μm Ni, 0,5μm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



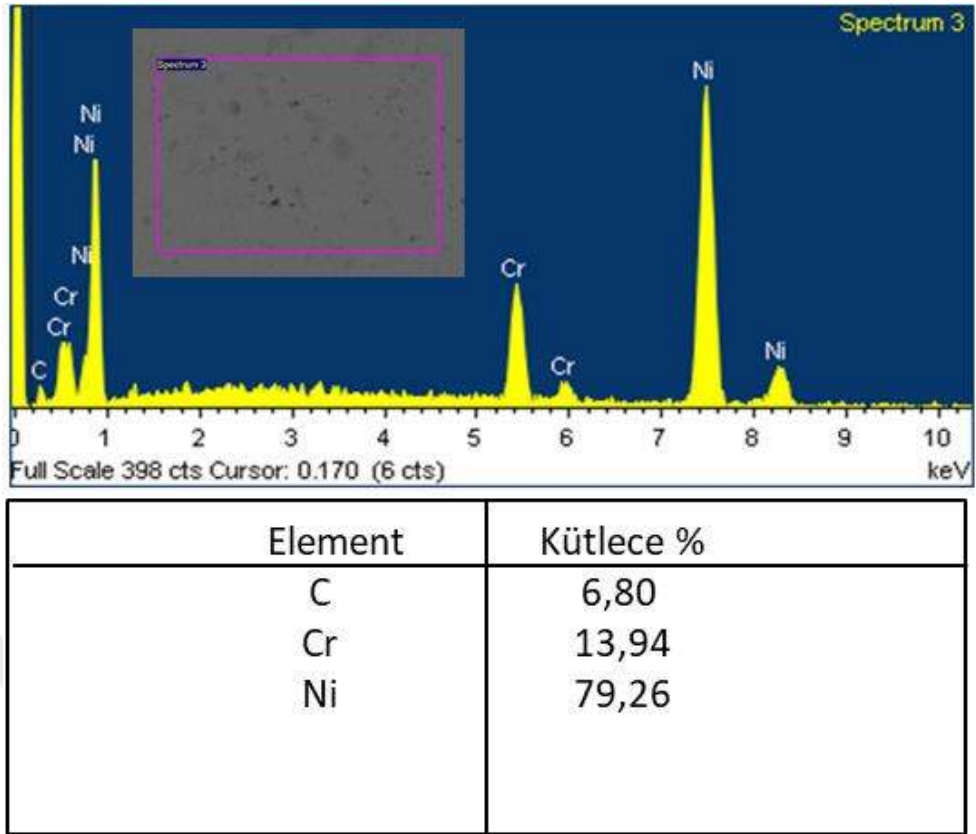
Şekil B-20. EIS analizi sonrası 7μm Ni, 0,5μm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



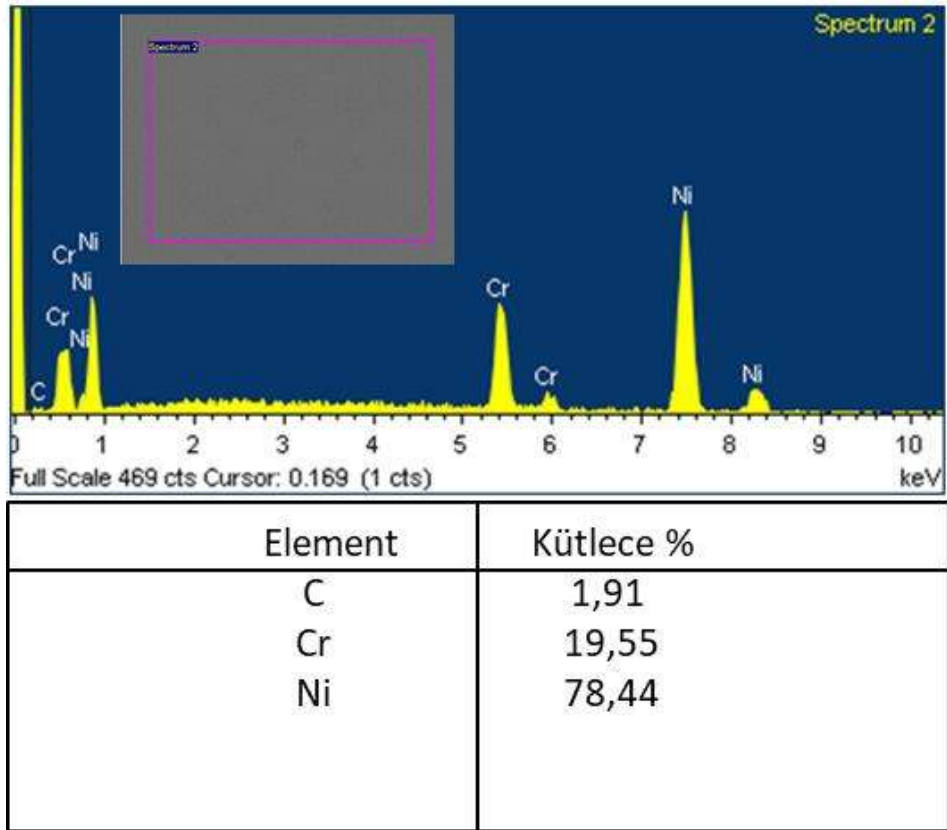
Şekil B-21. EIS analizi sonrası 11μm Ni, 0,5μm Cr kaplama örneğinin, ikincil yansıyan elektron görüntüleri



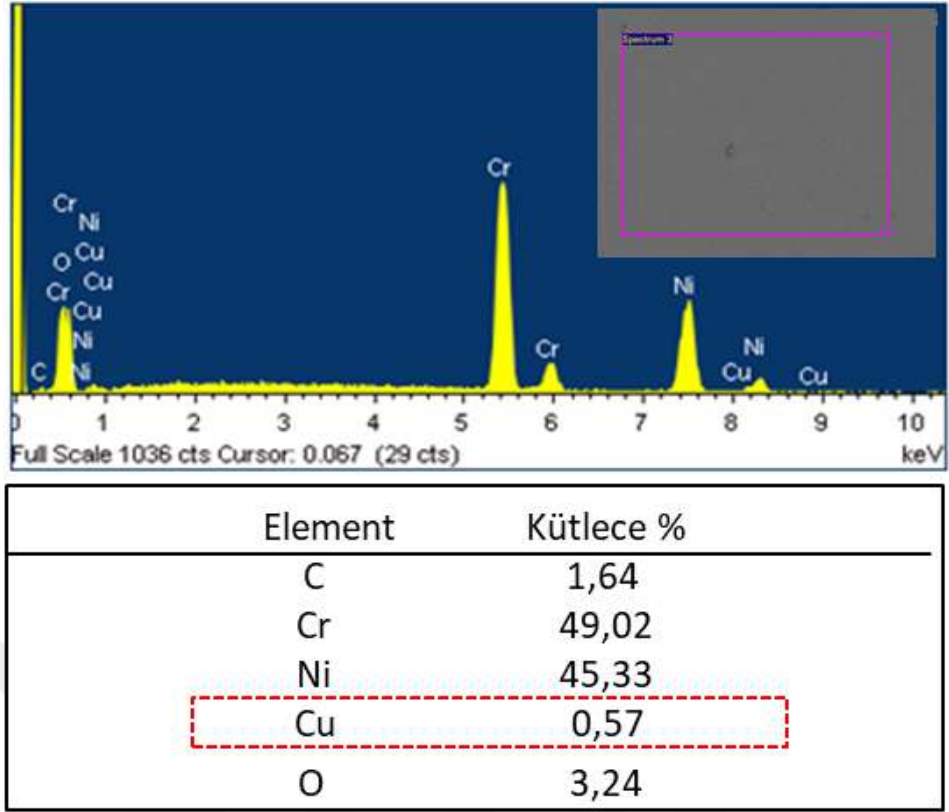
Şekil B-22. EIS analizi sonrası 3μm Ni, 0,1μm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



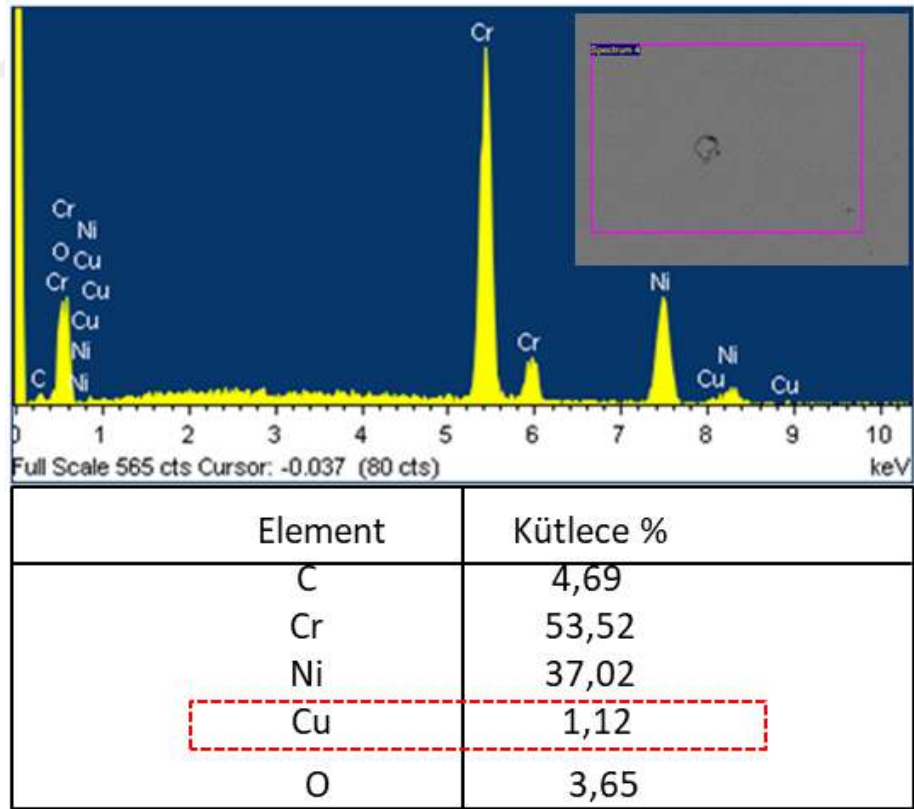
Şekil B-23. EIS analizi sonrası 7µm Ni, 0,1µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



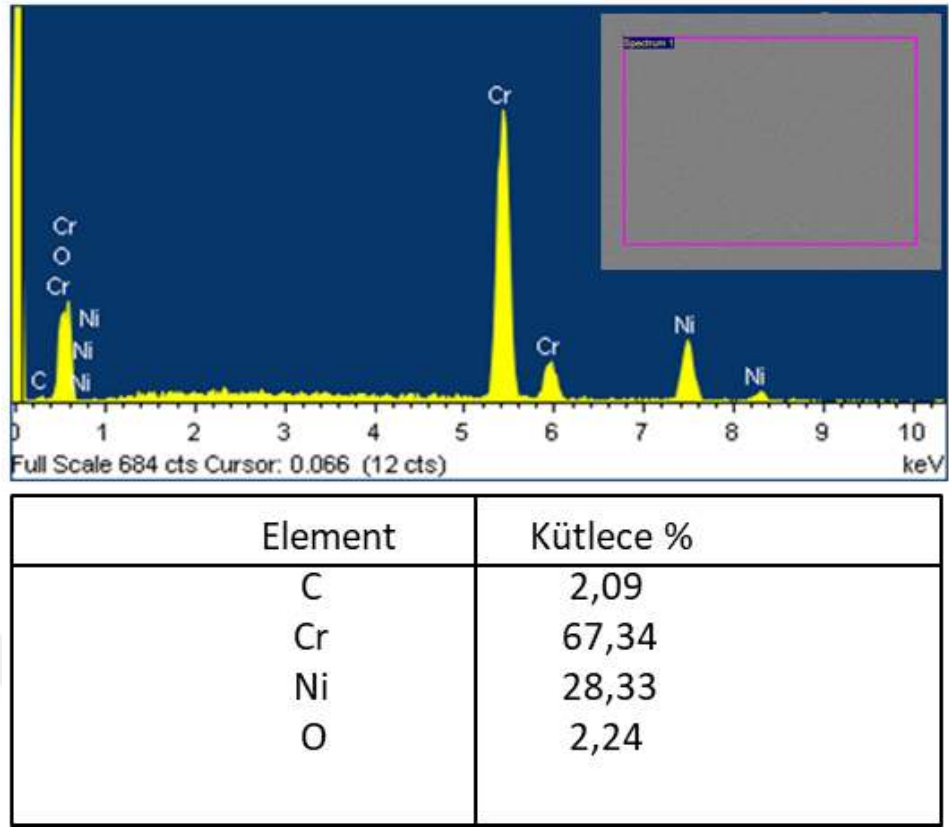
Şekil B-24. EIS analizi sonrası 11µm Ni, 0,1µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



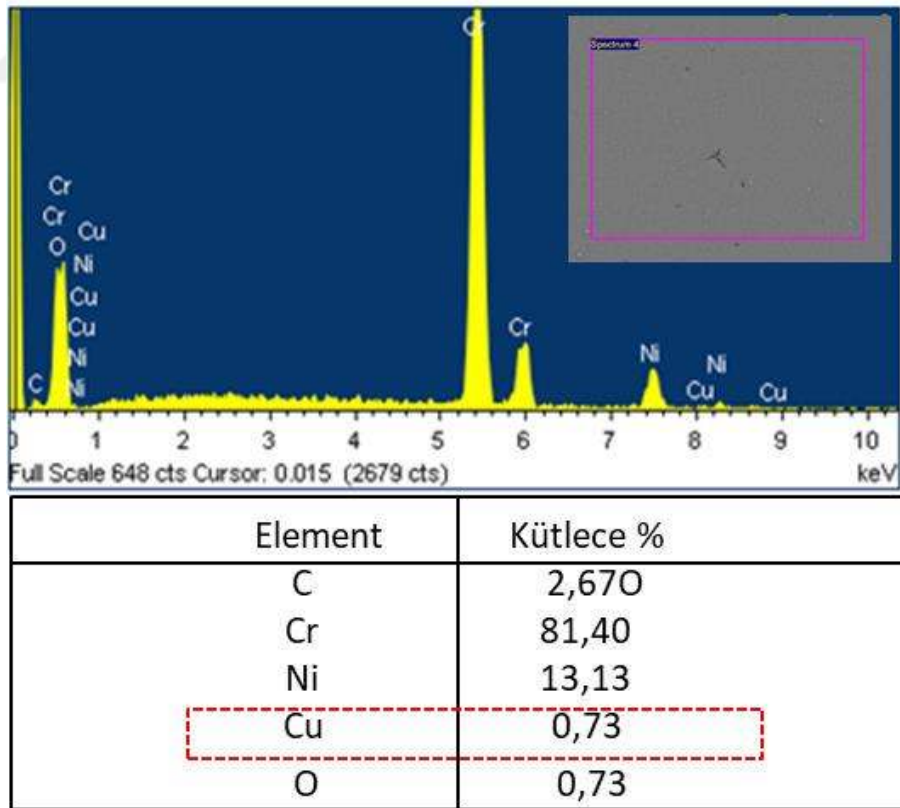
Şekil B-25. EIS analizi sonrası 3µm Ni, 0,3µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



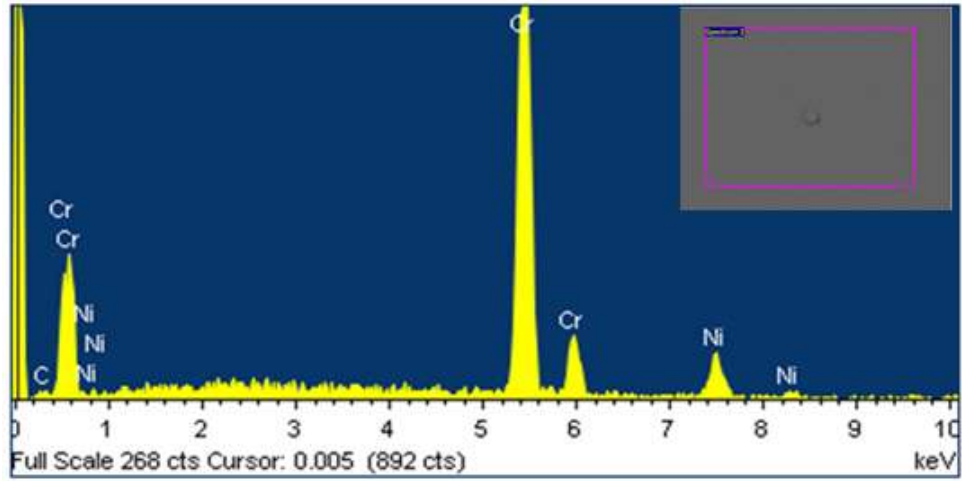
Şekil B-26. EIS analizi sonrası 7µm Ni, 0,3µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



Şekil B-27. EIS analizi sonrası 11µm Ni, 0,3µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları

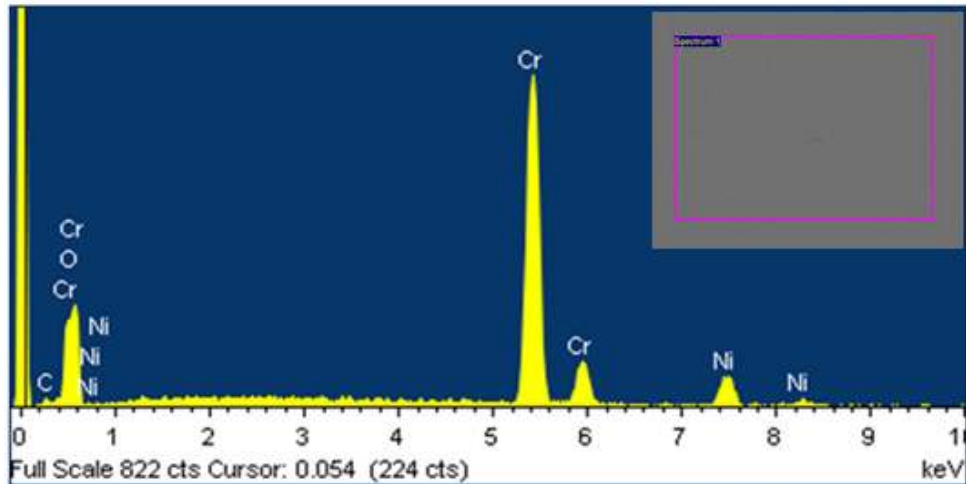


Şekil B-28. EIS analizi sonrası 3µm Ni, 0,5µm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



Element	Kütlece %
C	1,67
Cr	83,37
Ni	14,96

Şekil B-29. EIS analizi sonrası 7μm Ni, 0,5μm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları



Element	Kütlece %
C	2,81
Cr	79,47
Ni	16,27
O	1,45

Şekil B-30. EIS analizi sonrası 11μm Ni, 0,5μm Cr kaplama örneğinin EDX analiz sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İdil EROL
Doğum Tarihi : 30.05.1991
Doğum Yeri : Eskişehir
Uyruk : TC

İLETİŞİM BİLGİLERİ:

E-Posta : erol.idil@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ:

Lise Prof.Dr.Orhan Oğuz Anadolu Lisesi
09.2005-06.2009 Fen Bilimleri
Üniversite (Lisans) Gazi Üniversitesi
09.2010-02.2015 Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

İŞ DENEYİMLERİ:

Kalite Denetim Sorumlu Uzmanı, Eczacıbaşı Yapı Gereçleri- Artema, Kalite Güvence Birimi, 04.2015- halen, Bilecik/Bozüyük

YABANCI DİL:

	Okuma	Yazma	Konuşma
İngilizce	C1	C1	C1