



**DKP ÇELİKLERİN ALAŞIM
KAPLAMALARLA KOROZYON DİRENCİNİN
ARTTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

İsmail Hakkı SAYLAN

Eskişehir 2025

**DKP ÇELİKLERİN ALAŞIM KAPLAMALARLA KOROZYON
DİRENCİNİN ARTTIRILMASI**

İsmail Hakkı SAYLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Haziran 2025

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İsmail Hakkı SAYLAN'nın DKP ÇELİKLERİN ALAŞIM KAPLAMALARLA KOROZYON DİRENCİNİN ARTTIRILMASI başlıklı çalışması 30/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Üye

Üye

Üye

Unvan Adı Soyadı

Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Prof. Dr. İlker KIPÇAK

Doç. Dr. Erhan AYAS

İmza

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

30/06/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi İsmail Hakkı SAYLAN, DKP ÇELİKLERİN ALAşIM KAPLAMALARLA KOROZYON DİRENCİNİN ARTTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun grlmştır.

Tez Danişmanı

Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

ÖZET

DKP ÇELİKLERİN ALAŞIM KAPLAMALARLA KOROZYON DİRENCİNİN ARTTIRILMASI

İsmail Hakkı SAYLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2025

Danışman: Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Çelik dayanıklı ve uygun maliyetlidir, ancak aynı zamanda yapısal hasara yol açabilecek korozyona karşı da hassastır. Çelik sacları korozyona karşı korumanın bir yöntemi de nikel alaşımları ile elektrokaplama. Periyodik tablonun dördüncü periyodundaki metallerden Fe, Co ve Ni beklenenden farklı birlikte depolama davranışı sergiler. Buna anormal birlikte depolama davranışı denir. Bununla birlikte, ortaya çıkan film, her bir malzemenin biriktirme oranlarına bağlı olarak beklenen bileşimden farklıdır. Bu, yüzey difüzyon hızlarındaki farklılıklar, yapışma veya ara bileşiklerin oluşumu nedeniyle meydana gelebilir.

Bu çalışmada $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve H_3PO_4 çözelti derişimlerinin kaplamaların bileşimi ve NiFeCo alaşım kaplamanın korozyon direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada amaç, üstün korozyon direncine sahip bir kaplama elde etmektir. Kaplamaların bileşimi ve morfolojisi için SEM-EDX ve korozyon direncinin hesaplanması için Tafel eğrileri kullanılmıştır. Buna göre maksimum korozyon direnci ve minimum akım yoğunluğu ($1,18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) için optimum NiSO_4 (0,45 M), NiCl_2 (0,30 M), CoSO_4 (0,04 M), FeSO_4 (0,075 M), H_3BO_3 (0,03 M), H_3PO_4 (0,5 M) derişimleri tespit edilmiştir. Optimum elektrokimyasal kaplama banyosu bileşiminde yapılan kaplamanın korozyon hızı 0,0128 mm/yıl olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: DKP çelik, Korozyon, Elektrokaplama, NiCoFe, Tafel eğrisi.

ABSTRACT

IMPROVING THE CORROSION RESISTANCE OF DKP STEELS WITH ALLOY COATINGS

İsmail Hakkı SAYLAN

Department of Chemical Engineering

Programme in Chemical Technologies

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2025

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sema AKYALÇIN

Steel is durable and cost-effective, but also susceptible to corrosion, which can lead to structural damage. One method of protecting steel sheets against corrosion is electroplating with nickel alloys. Of the metals in the fourth period of the periodic table, Fe, Co and Ni exhibit different than expected co-deposition behaviour. This is called anomalous co-deposition behaviour. However, the resulting film differs from the expected composition based on the deposition rates of each material. This can occur due to differences in surface diffusion rates, adhesion or the formation of intermediate compounds.

The present study investigates the effect of solution concentrations of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 and H_3PO_4 on the composition of coatings and corrosion resistance of NiFeCo alloy coating. The objective of this study is to obtain a coating with superior corrosion resistance. SEM-EDX was utilised in order to ascertain the composition and morphology of the coatings. Tafel curves were then employed to calculate the corrosion resistance. Accordingly, the optimum concentrations of NiSO_4 (0.45 M), NiCl_2 (0.30 M), CoSO_4 (0.04 M), FeSO_4 (0.075 M), H_3BO_3 (0.03 M) and H_3PO_4 (0.5 M) were determined for maximum corrosion resistance and minimum current density ($1.18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). The corrosion rate of the coating produced in the optimal electrochemical plating bath composition was calculated to be 0.0128 mm/year.

Keywords: CRS steel, Corrosion, Electroplating, NiCoFe, Tafel curve.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca ilgi ve anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla bana yön veren değerli danışman hocam Doç. Dr. Sema AKYALÇIN'a,

Hem Lisans tez çalışmaları hem yüksek lisans sürecim boyunca bilgi ve birikimini üzerimden eksik etmeyen, her türlü konuda yardımını esirgemeyen, destekleyen, çok değerli hocam ve büyüğüm sayın Doç. Dr. Levent AKYALÇIN'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerinden dolayı Burak TORTOP'a ve SEM-EDX analizlerindeki desteklerinden dolayı değerli hocam Doç. Dr. Erhan AYAS'a,

Benden destekleri ve sevgileriyle her zaman yanımda olan sevgili eşim Büşra ve kızım Nergis'e,

Sonsuz minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ediyorum.

İsmail Hakkı SAYLAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İsmail Hakkı SAYLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. KAPLAMA YÖNTEMLERİ VE ALAŞIM KAPLAMALAR	7
2.1. Sıcak Daldırma Kaplama	7
2.2. Elektrokaplama.....	7
2.3. Akımsız Kaplama.....	8
2.4. Termal Püskürtmeyle Kaplama	8
2.5. Sementasyon ve Difüzyon ile Kaplama	9
2.6. Kaplamaların Sınıflandırılması.....	9
3. ELEKTROKAPLAMANIN TEMELLERİ	11

3.1. Elektrokaplamanın Kinetiği ve Mekanizması.....	13
3.1.1. Akım ve potansiyel arasındaki ilişki	13
3.1.2. Elektrot kinetiğinde kütle aktarımının etkisi	15
3.2. Faraday Yasası	16
4. NİKEL, DEMİR, KOBALT VE ALAŞIM KAPLAMALAR	18
4.1. Nikel Kaplama.....	18
4.2. Demir Kaplama.....	20
4.3. Kobalt Kaplama	21
4.4. Alaşım Kaplamalar	24
4.4.1. NiFe alaşım kaplama	24
4.4.2. NiCo alaşım kaplama.....	27
4.4.3. NiCoFe alaşım kaplama	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
5.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Malzemeler	31
5.2. Yöntem	31
5.2.1. Kaplama ön hazırlığı	31
5.2.2. Kaplama.....	32
5.2.3. SEM-EDX analizi.....	36
5.2.4. Korozyon testleri.....	36
6. SONUÇLAR	38
6.1. EDX Ölçümleri.....	38
6.2. Korozyon Testleri	45
6.3 SEM Görüntüleri	50
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	54

KAYNAKÇA.....	55
---------------	----

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. Nikel elektrokaplama banyosu bileşenleri ve çalışma koşulları	19
Tablo 5.1. Deney tasarımını oluşturmada kullanılan parametre ve seviyeleri	32
Tablo 5.2. Deney tasarımını oluşturmada kullanılan parametre ve seviyelerine karşılık gelen derişim değeri.....	32
Tablo 5.3. L_{25} ortogonal dizininde oluşturulan deney planlaması	33
Tablo 6.1. Deney numaralarına göre yapılan kaplamaların EDX analiz sonuçları.....	41
Tablo 6.2. Eşdeğer ağırlık ve yoğunluklar	44
Tablo 6.3. Korozyon testlerinden elde edilen sonuçların özeti	49
Tablo 6.4. Değişik kaplama numunelerine ait metal alaşım, I_{CORR} ve korozyon hızı değeri.	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Metal-çözelti ara yüz oluşumu: denge hali, $n = n$	12
Şekil 5.1. Elektrokimyasal kaplama reaktörü ve bileşenleri	34
Şekil 5.2. Kaplama işlemi.....	35
Şekil 5.3. (a) Kaplamadan önceki ve (b) kaplamadan sonraki levhalar	35
Şekil 5.4. Korozyon ölçüm hücresi ve deney düzeneği.....	36
Şekil 5.5. Genel olarak Tafel ekstrapolasyon grafiği	37
Şekil 6.1. Deney 1'e ait EDX ölçüm sonuçları.....	38
Şekil 6.2. Deney10'a EDX ölçüm sonuçları.....	39
Şekil 6.3. Deney 20'e ait EDX ölçüm sonuçları.....	40
Şekil 6.4. Deney1-Deney5'de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri.....	46
Şekil 6.5. Deney6-Deney10'da yapılan kaplamaların Tafel grafikleri.....	46
Şekil 6.6. Deney11-Deney15'de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri.....	47
Şekil 6.7. Deney16-Deney20'de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri.....	47
Şekil 6.8. Deney21-Deney25'de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri.....	48
Şekil 6.9. Deney 6'daki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü	51
Şekil 6.10. Deney 10'daki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü	51
Şekil 6.11. Deney 11'deki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü	52
Şekil 6.12. Deney 21'deki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü	52
Şekil 6.13. Deney 23'deki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	:	Transfer Katsayısı
δ	:	Difüzyon Katmanı Kalınlığı
ϕ_M	:	Metalin Potansiyeli
ϕ_S	:	Çözeltinin Potansiyeli
γ	:	Aktivite Katsayısı
η	:	Aşırı Potansiyel
a	:	İyon aktivitesi
c	:	Molar Derişim
f_i	:	Alaşımdaki i Elementinin Kütle Kesri
ρ_a	:	Alaşımanın Yoğunluğu
i	:	Akım Yoğunluğu
i_0	:	Değişim Akımı Yoğunluğu
n	:	Birikim Reaksiyonuna Katılan Elektron Sayısı
z	:	Reaksiyonlardaki Elektron Sayısı
A_{wt}	:	Katot Üzerinde Biriken Metalin Atomik Ağırlığı
B_a	:	Anodik Tafel sabitinin değeri
B_c	:	Katodik Tafel sabitinin değeri
DC	:	Doğru Akım
DKP	:	Düşük Karbonlu Çelikler
E	:	Elektrotun Denge Potansiyeli
E_{corr}	:	Korozyon Potansiyeli
EDX	:	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
EW	:	Eşdeğer Ağırlık
F	:	Faraday Sabiti
I_{corr}	:	Korozyon Akım Yoğunluğu
MFM	:	Magnetik Güç Mikroskopisi
R	:	İdeal Gaz Sabiti
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	:	Sodyum Lauril Sülfat
T	:	Mutlak Sıcaklık

TU : Tiyoüre
XRD : X-Işıını Kırınımı
Z : Elektrokimyasal Eşdeğer



1. GİRİŞ

Korozyon, metal ve metal alaşımlarıyla bulundukları ortam arasındaki kimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal etkileşimin neden olduğu, metallerin ve alaşımların başka bileşiklere dönüşmesi olarak tanımlanmaktadır. Korozyon sırasında metaller termodinamik olarak oksitler, hidroksitler, tuzlar veya karbonatlar gibi daha kararlı bileşiklere dönüşme eğilimindedir (Talbot and Talbot, 2018).

Korozyon süreçleri kimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal korozyon olarak sınıflandırılmaktadır. Korozyonun kimyasal bir reaksiyon olarak ilerlemesi için, reaksiyona giren bileşenlerin elektronlarını aktarabilmesi için birbirleriyle temas halinde olması gerekmektedir. Termodinamik olarak reaksiyon, iç enerjinin aktivasyon enerjisine oranı ile ilerlemektedir. Heterojen kimyasal reaksiyon yasaları kendiliğinden metal bozunumunu kontrol etmektedir. Kimyasal korozyona örnek olarak iletken olmayan organik bileşiklerle yıkıcı metal etkileşimi ve korozif gazların varlığında yüksek sıcaklık korozyonu verilebilir.

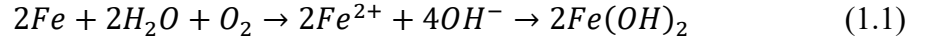
Doğrudan metal oksidasyonuna neden olan sülfidler, organik veya inorganik asitler üreten mikrobiyal faaliyetler biyolojik korozyonda ana sürükleyici kuvvetlerdir. Biyokimyasal korozyon durgun su, toprak ve organik ürünler tarafından arttırılmaktadır.

Elektrokimyasal korozyon elektrokimyasal kinetik tarafından yönetilmektedir. Yük aktarımı reaksiyonlarının hızı Faraday yasası tarafından belirlenir. Korozyon tüm metal yüzeyini etkileyebilir (genel korozyon) veya yerel olarak çukurlaşma veya leke korozyonuna neden olabilir. Elektrolitlere (sıvı korozyonu), toprağa (toprak korozyonu) ve metal yüzeyinde nem varlığında gazlara (atmosferik korozyon) maruz kalan metallerde elektrokimyasal korozyon görülmektedir.

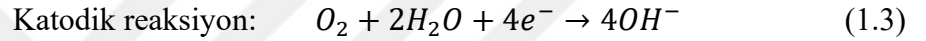
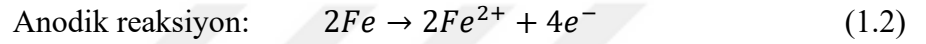
Elektrokimyasal korozyon iki yarı reaksiyondan oluşmaktadır. Bunlar, anodik yarı reaksiyon (metalin oksidasyonu/çözünmesi) ve katodik yarı reaksiyondur (su, hidrojen veya oksijen gazının indirgenmesi). Korozyon yarı reaksiyonunun enerji değişimi, reaksiyon için itici güç sağlar ve yönü kontrol eder. Korozyon reaksiyonu aktivasyon enerjisi ve kinetik özellikleri kimyasal potansiyele, sıcaklığa ve reaktantların elektrokatalitik özelliklerine bağlıdır. Metal veya alaşım özelliklerine bağlı olarak, elektrokimyasal korozyon homojen (örneğin karbon çeliğinde) veya lokal olarak (örneğin Inconel veya Monel gibi sert alaşımlarda) meydana gelir. Lokal korozyonda, korozyon metalin tanelerine nüfuz ettikten

sonra dar çatlaklar veya çukurlar oluşumu yoluyla ilerler. Tahribat, kristaller arası korozyon olarak bilinen tane sınırları boyunca da meydana gelebilir (Talbot and Talbot, 2018).

Korozyon süreçlerini tersinmez elektrot süreçlerinden ayıran özellikler vardır. Korozyon harici bir akımın uygulanmasını gerektirmez. Demirin nötr veya alkali çözeltilerdeki genel korozyon reaksiyonu Eşitlik 1.1’de tanımlanmıştır.



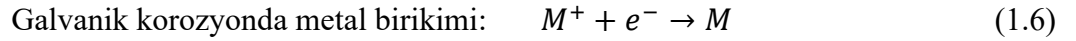
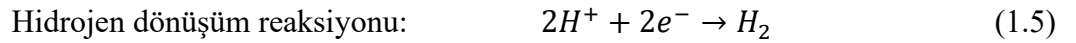
Korozyondaki anodik ve katodik yarı reaksiyonlar Eşitlik 1.2 ve 1.3’te verilmektedir.



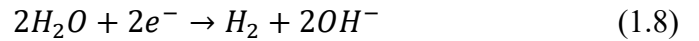
Asidik çözeltilerdeki oksijen depolarizasyon reaksiyonu ise Eşitlik 1.4’te verilmiştir.



Eşitlik 1.2’de her bir demir atomu, değerlik durumunu 0’dan 2’ye yükselten iki elektronu serbest bırakır. Katodik yarı reaksiyonlar, alkali veya nötr çözeltilerdeki çözünmüş oksijen indirgenmesinden (Eşitlik 1.3) ve asidik çözeltilerden (Eşitlik 1.4) oluşur. Diğer katodik depolarizasyon reaksiyonları ise Eşitlik 1.5-1.7’de verilmiştir.



Diğer depolarizasyon reaksiyonlarının yokluğunda suyun indirgenmesi Eşitlik 1.8’de ifade edilmiştir.



Metaller Eşitlik 1.9-1.11’de gösterildiği gibi anodik reaksiyonlar yoluyla korozyona uğramaktadır.



Harici bir elektrik akımının neden olduğu korozyon, elektrokimyasal korozyonun özel bir durumudur. Bu, çıplak elektrik hatlarından akım uygulandığında yeraltı metal yapılarının kaçak akım korozyonunu içerir. Potansiyel farkı, bir metal yapının elektrokimyasal olarak aktif iki alanı arasında kurulur. Bunlar, harici devreden akım alan bir katodik alan ve toprağa veya başka bir iletken ortama akım akıtan bir anodik alandır (Talbot and Talbot, 2018).

Korozyon, sanayi ve günlük yaşamda yaygın olarak karşılaşılan bir problem olup, önemli ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Küresel olarak, korozyonun ekonomik maliyeti, dünya gayri safi yurtiçi hasılasının (GSYİH) %3-4'üne kadar ulaşabilir (Nace, 2016). Bu maliyetler, metal yapıların ve ekipmanların bozulması, bakım ve onarım masrafları, üretim durmaları ve güvenlik riskleri gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanmaktadır (Fontana, Greene and Klerer, 1968).

Korozyon süreci, metalin çevresel etkenlerle doğrudan teması sonucu başlar ve zamanla metalin iç yapısına ilerler. Bu durum, metalin dayanıklılığını ve yapısal bütünlüğünü tehlikeye atar. Korozyonun etkili bir şekilde yönetilmesi ve kontrol edilmesi, özellikle inşaat, otomotiv, denizcilik ve enerji gibi sektörlerde kritik öneme sahiptir (Schweitzer, 2021).

Korozyonun önlenmesi ve kontrolü için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında koruyucu kaplamalar, katodik koruma, inhibitör kullanımı ve uygun malzeme seçimi yer almaktadır. Korozyon bilimi, bu yöntemlerin etkinliğini artırmak ve yeni koruma stratejileri geliştirmek için sürekli olarak ilerlemektedir.

Çelikler, yüksek çekme mukavemeti, erime noktası ve sertlik gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı çeşitli alanlarda (inşaat, denizcilik, havacılık, otomotiv, madencilik sektörlerinde) yapısal malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında yumuşak çelik, uyumlu fonksiyonları ve özellikleri nedeni ile otomotiv, petrol, gaz ve denizcilik (gemi gövdesi, gemi mimarisi) gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanılan malzemelerden biridir.

Düşük maliyetli karbon çelikleri, endüstrilerde tercih edilen yapı malzemesi olarak kullanılmakta ve yüksek maliyetli korozyona dayanıklı alaşımlara göre daha ekonomik bir seçenek olarak kabul edilmektedir. Karbon çelikleri tipik olarak %1,5'ten az karbon içeriğinin yanı sıra çok az miktarda Mn, Si, P ve S içermektedir. Çelikler, karbon yüzdesine bağlı olarak düşük karbonlu çelikler (<%0,25 C), orta karbonlu çelikler (%0,25-0,70 C) ve yüksek karbonlu çelikler (%0,70-1,05 C) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Karbon içeriğinin

değişmesi, mukavemet, süneklik, sertlik vb. farklı mekanik özelliklerin elde edilmesini sağlar. Karbon içeriğine bağlı çelik özelliklerine dayanarak, sade karbonlu çelikler, şekillendirme için iyi olan ve iyi sünekliğe sahip olan 1008 kalite (ağırlıkça %0,08 C); genel uygulama için yararlı ve kaynak için iyi olan 1018 kalite (ağırlıkça %0,18 C); düşük sertleşebilirliğe sahip 1030 kalite (ağırlıkça %0,30 C); güç aktarımı ve şaft uygulamalarına sahip 1045 kalite (ağırlıkça %0,45 C) ve dikişsiz bir kalite olan ve kaynaklanabilir X-65 gibi belirli sınıflara ayrılmaktadır (Dwivedi, Lepkova and Becker, 2017).

Pas oluşumu, karbon çeliği gibi demir içeren çelik malzemelerde yaygın olarak gözlenen korozyonun en yaygın bilinen durumlarından biridir ve orijinal metalin kırmızımsı kahverengi renkte farklı fazlara (oksitler, oksid-hidroksitler) sahip bir tuzu olarak görülebilmektedir. Pas tabakasının oluşması, yapıların işlevsel mühendislik özelliklerini, malzemelerin görünüşünü, mukavemetini ve sıvı, gaz geçirgenliğini (gözenekler yoluyla) etkilemektedir (Maniam and Paul, 2021).

Düşük karbonlu çelikler (DKP) ve diğer düşük alaşımlı çeliklerin korozyondan korunması uzun yıllardır ilgi çeken bir konu olmuş ve geleneksel zehirli kadmiyum kaplamalara uygun bir alternatifin belirlenmesine yönelik çalışmalar artmıştır (Sriraman vd., 2012). Bu kaplamalar, çelik yapıları fiziksel bir bariyer veya kurban kaplama görevi görerek korumaktadırlar. Kaplamanın altlık yüzeyine yapışmasını etkileyen iç gerilimler ile titreşim, sürtünme vb. gibi kullanıldığı yerdeki mekanik gerilimler, üstesinden gelmek üzere optimize edilmesi gereken iki önemli parametredir. İdeal bir kaplama yüksek korozyon direncine sahip olmalı ve minimum çevresel tehdit oluşturmalıdır. İdeal bir metalik koruyucu kaplama seçmek için, amaçlanan uygulamayı ve maruz kalma ortamını dikkate almak önemlidir (Can ve Akyalçın, 2022).

Sert krom kaplamalar yüksek sertlik, iyi korozyon direnci, iyi parlaklık ve düşük maliyet özelliklerine sahip olmaları nedeni ile sıklıkla mekanik parçalara uygulanmıştır. Özellikle altı değerlikli sert krom kaplamaların zehirli ve kanserojen olması nedeniyle yasaklanması sonrasında alternatif koruyucu kaplama geliştirilmesi gerekmiştir.

Korozyonun metal yüzeylerinde neden olduğu zararları azaltmak veya önlemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler, metalin dayanıklılığını artırarak yapısal bütünlüğünü koruma amacı taşır.

Metal yüzeylerin organik ve/veya inorganik malzemelerle kaplanması metali çevresel etkenlerden koruyarak korozyon direncini artırmaktadır. Kaplama malzemeleri, metal yüzeyine uygulanarak oksijen, su ve diğer korozyon ajanlarına karşı engel oluşturmaktadır.

Boya ve epoksi reçineler gibi organik kaplamalar, metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak çevresel etkenlerle doğrudan temasını önler (Schweitzer, 2021).

Seramik ve metal gibi inorganik kaplamalar ise yüksek sıcaklık ve aşındırıcı koşullara karşı dayanıklıdır. Örneğin, galvanizleme yöntemiyle çinko kaplama, çeliği korozyondan korur (Jones, 1996).

Kaplamaların yanı sıra, korozyonu önlemede kullanılan çeşitli alternatif yöntemler de vardır. Korozyon inhibitörleri, metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak korozyon süreçlerini yavaşlatan kimyasallardır. İnhibitörler, su sistemleri ve petrol-gaz endüstrisinde yaygın olarak kullanılır (Revie, 2011).

Katodik koruma metalin katot olarak işlev görmesini sağlamak için dış bir akım kaynağı veya daha aktif bir metal kullanılarak uygulanır. Bu sayede metal yüzeyinin elektron kaybı engellenir ve korozyon süreci durdurulur. Katodik koruma, boru hatları, depolama tankları ve gemi gövdelerinde sıkça uygulanır (Bardal, 2004).

Metal alaşımlarının korozyon direnci, belirli elementlerin eklenmesiyle artırılabilir. Alaşım bileşimi, metalin kimyasal ve mekanik özelliklerini etkiler. Demir, krom ve nikelden oluşan paslanmaz çelik, kromun oksitlenmesiyle yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturur. Bu tabaka, metalin oksijen ve diğer korozyon ajanlarıyla etkileşimini önler. Otomotiv sanayisinin kullandığı çelik malzemeler, korozyon performanslarını artırmak için çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni) ve demir (Fe) ile alaşımlandırılmakta ve sertlik, homojenlik, şekil değiştirebilirlik, kaynaklanabilirlik, boyanabilirlik, korozyon ve aşınma direnci gibi işlevsel özelliklerine ve endüstrinin gereksinimlerine uygun ilave katkı sağlamak için kullanılmaktadır (Can ve Akyalçın, 2022).

Alüminyum, hafifliği ve korozyon direnci ile bilinir. Bakır, magnezyum ve silisyum gibi elementlerin eklenmesiyle alüminyum alaşımlarının mekanik ve korozyon direnç özellikleri artırılabilir (Davis, 2000).

Çelik, dayanıklılığı ve uygun maliyetli olması nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Ancak çelik, zamanla yapısal hasara yol açabilen

korozyona karşı da hassastır. Nikel alaşımları ile galvanik kaplama, çelik levhaların korozyona karşı korumasını sağlamak için kanıtlanmış bir yöntemdir.

Periyodik tabloda dördüncü periyotta yer alan metallere Fe, Co ve Ni beklenenden farklı eş depolama davranışı sergilemektedir. Beklenenden farklı eş depolama, iki veya daha fazla malzemenin aynı anda bir alt katman yüzeyine biriktirilmesiyle oluşan ancak sonuçta oluşan filmin, her malzemenin ayrı ayrı yerleştirilme hızlarına dayalı olarak beklenen bileşimden farklı olduğu bir süreci ifade eder. Bu, malzemelerin yüzey difüzyon hızlarındaki farklılıklar, bir malzemenin diğerinden daha fazla tercih edilerek yapışması veya iki malzeme arasında ara bileşiklerin oluşması gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak ortaya çıkabilir.

Beklenenden farklı eş depolama, özellikle elektronik, optik veya manyetik cihazlar için ince film depolama bağlamında, oluşan filmin özellikleri ve performansı için önemli sonuçlar doğurabilir. Örneğin, benzersiz elektronik veya manyetik özelliklere sahip yeni fazların oluşmasına veya mekanik, termal veya kimyasal özellikleri özelleştirilmiş kompozit malzemelerin oluşturulmasına neden olabilir. Demir grubu metallerin beklenenden farklı eş depolama mekanizması üzerinde araştırmalar mevcuttur. Beklenenden farklı eş depolama en asal metal olan nikelin reaksiyon hızını engellemediği gibi en az asal olan demirin oranını da arttırmaktadır. En asal ve en az asal olan bu elementlerin arasında yer alan kobaltın eş depolanma hızı, her iki özelliği de sergilemektedir. Co'un elektrokaplaması, potansiyel aralığı ve derişime bağlı olarak hem katalitik hem de inhibe edici özellik göstermektedir. Ni'nin katalitik etkisi baskın olduğunda Co oranı artarken, Fe'nin inhibe edici etkisi baskın olduğunda da azalabilmektedir. Bu durum sülfat elektrolitler ile hazırlanan demir grubu ikili alaşım birlikte biriktirme çalışmalarıyla desteklenmektedir. Elektrokaplama, kaplama bileşimini kontrol etme yeteneği, biriktirme hızının kontrolü ve uygun kaplama maliyeti gibi avantajlar nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Abou-Krishna vd.,2012).

Bu çalışmada, yüksek korozyon direncine sahip NiFeCo alaşımlı kaplama elde etmek için sabit pH, sıcaklık ve katot akım yoğunluklarında, farklı $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve H_3PO_3 çözelti derişimlerinin kaplama bileşimi üzerindeki etkisini incelemek amaçlanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçılım x-ışını spektroskopisi (EDX) kaplanan metal miktarını ve kaplama yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. Son olarak, NiFeCo alaşım kaplamaların korozyon direnci, Tafel eğrileri kullanılarak incelenmiştir.

2. KAPLAMA YÖNTEMLERİ VE ALAŞIM KAPLAMALAR

Metal kaplamalar daldırma, elektrokaplama, ısıl püskürtme, sementasyon ve difüzyon yoluyla uygulanmaktadır. Belirli bir uygulama için kaplama işleminin seçimi, gerekli korozyon direnci, kaplanan malzemenin öngörülen ömrü, üretilen parça sayısı, gerekli üretim hızı ve çevresel hususlar dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır (Revie and Uhlig, 2008).

2.1. Sıcak Daldırma Kaplama

Sıcak daldırma, kaplamanın uygulanacağı metalin, genellikle çeliğin, kaplamayı oluşturacak erimiş metal banyosuna, çoğunlukla çinko, aynı zamanda alüminyum ve alüminyum-çinko alaşımlarına daldırılmasıyla gerçekleştirilir. Sıcak daldırma, çelik sacın galvanizlenmesinde olduğu gibi sürekli bir işlem olabileceği gibi, örneğin fabrikasyon parçaların, somunların, cıvataların ve bağlantı elemanlarının galvanizlenmesi gibi toplu bir işlem de olabilir (Revie and Uhlig, 2008).

Sıcak daldırma kaplama, metal parçaların korozyona karşı korunması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, metal parça önce temizlenir ve ardından eritilmiş bir metal alaşımı (genellikle çinko) içinde daldırılır. Metal parça, eritilmiş metal alaşımının yüzeyine çıkarıldığında, kaplama işlemi tamamlanmış olur (Pierre, 2012).

Sıcak daldırma kaplama, kaplanan metal parçanın yüzeyine homojen ve koruyucu bir kaplama tabakası oluşturur. Bu tabaka, çevresel etkenlere karşı dayanıklıdır ve korozyona karşı etkili bir koruma sağlar. Ayrıca, sıcak daldırma kaplama işlemi, kaplama malzemesinin metal parçanın tüm yüzeyine eşit şekilde dağılmasını sağlar, böylece kaplama daha etkili bir şekilde yapılır (Davis, 2000).

Sıcak daldırma kaplama işlemi genellikle çelik ve demir parçaların korunmasında kullanılır. Özellikle, otomotiv endüstrisinde, çelik boru hatlarında ve metal konstrüksiyonlarda sıcak daldırma kaplama sıkça tercih edilen bir koruma yöntemidir (Schweitzer, 2021).

2.2. Elektrokaplama

Elektrokaplama, alt tabaka veya baz metal, kaplamanın biriktirildiği sulu bir elektrolit içinde katot haline getirilir. Elektrokaplama birincil amacı korozyon direnci

elde etmek olsa da bu kaplamalar parlatma sonrasında metalik bir parlaklık ile dekoratif de olabilir. Elektrokaplama ile çok çeşitli kaplamalar uygulanabilir- örneğin, çinko, kadmiyum, krom, bakır, altın, nikel, kalay ve gümüşün yanı sıra kalay-çinko, çinko-nikel, pirinç, bronz, altın alaşımları ve nikel alaşımları gibi alaşımlardır. Elektrogalvanizleme, demir veya çelik üzerine çinkonun elektrokaplanmasıdır. Elektrolizle çinko kaplanmış sac, sıcak daldırma çinko kaplamaya kıyasla düzgün kaplama kalınlığı ve yüzey özellikleri nedeniyle açıkta kalan otomobil gövde panelleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplamaların kalınlığı 4 ila 14µm arasında değişmektedir (Revie and Uhlig, 2008).

Elektrokaplama, metal yüzeylerin koruyucu veya dekoratif bir metal tabaka ile kaplanmasını sağlayan bir elektrokimyasal işlemdir. Bu yöntem, genellikle bir elektrolit çözeltisi içerisinde, elektrik akımı kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrokaplama, endüstriyel ve ticari uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Bockris, Reddy and Gamboa-Aldeco, 2002).

2.3. Akımsız Kaplama

Kaplamalar aynı zamanda elektriksiz kaplamayla, yani metal-tuz çözeltilerinin kimyasal olarak indirgenmesiyle, çökeltile metalin ana metal üzerinde yapışkan bir kaplama oluşturmasıyla da üretilir. Bu tür nikel kaplamalar akımsız nikel plaka olarak adlandırılır (Revie and Uhlig, 2008).

2.4. Termal Püskürtmeyle Kaplama

Püskürtme kaplama, metal veya seramik parçaların yüzeylerine koruyucu veya fonksiyonel bir kaplama uygulamak için kullanılan bir tekniktir. Bu işlem, kaplama malzemesinin yüksek hızda püskürtülerek hedef yüzeye yapışmasını ve bir kaplama tabakası oluşturmasını içerir. Püskürtme kaplama, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır ve yüksek performanslı kaplamalar üretir (Herman and Sampath, 1996).

Püskürtme kaplama işlemi genellikle dört ana adımı içerir: kaplama malzemesinin hazırlanması, malzemenin püskürtülmesi, kaplamanın yüzeye yapışması ve kaplamanın son işlemlerinin yapılması. Kaplama malzemesi genellikle toz veya tel formunda olur ve bu malzeme bir ısı kaynağı (örneğin, plazma, alev veya elektrik arkı) kullanılarak eritilir.

Eritilen malzeme, yüksek hızda bir gaz akımı ile püskürtülerek kaplanacak yüzeye taşınır ve burada katılarak bir kaplama tabakası oluşturur (Fauchais and Vardelle, 1994).

Metal kaplamaların termal püskürtülmesinde, küçük metal damlacıklarını kaplanacak yüzeye aynı anda eriten ve iten bir tabanca kullanılır. Termal püskürtmenin çeşitli türleri vardır ve her türdeki üç ana değişken tabancanın sıcaklığı, kaplamayı oluşturmak için alt tabakaya püskürtülen parçacıkların hızı ve kaplamayı oluşturacak malzemenin doğasıdır (yani toz, çubuk, tel veya sıvı). Kaplamayı oluşturacak malzemeye “hammadde” denir. Her durumda, hammadde hızla ısıtılır ve alt tabakaya doğru itilir, burada çarpma üzerine birleşerek yapışkan bir kaplama oluşturur. Alevli toz püskürtmede, toz hammadde eritilir ve alev tarafından iş parçası üzerine taşınır. Alev-tel püskürtmede, alev teli eritir ve hava akımı erimiş malzemeyi iş parçası üzerine iter. Plazma püskürtmede, yaklaşık 12000 °C sıcaklıkta bir plazma oluşur ve plazma akımı toz hammaddeyi iş parçasına taşır. Termal olarak püskürtülen kaplamalar gözenekli olma eğilimindedir, ancak gözeneklilik işlem değişkenlerini optimize ederek kontrol edilebilir. Bu kaplamalar yapışkan ve neredeyse istenilen kalınlıkta yapılabilir ve önceden imal edilmiş yapılara uygulanabilir. Bazen, korozyon korumasını artırmak için gözenekler termoplastik bir reçine ile doldurulur (Revie and Uhlig, 2008).

2.5. Sementasyon ve Difüzyon ile Kaplama

Sementasyon kaplanacak malzemenin, kaplama metal tozu ve eritken karışımı içinde yüksek sıcaklıklarda yuvarlanması ve metalin kaplanacak metale yayılmasına izin verilmesinden oluşur. Alüminyum ve çinko kaplamalar bu şekilde hazırlanabilir.

Krom, nikel, titanyum, alüminyum ve benzerlerinin difüzyon kaplamaları, metal parçaların inert bir atmosfer altında, kaplama metalinin bir kısmını çözelti halinde bulunan erimiş kalsiyum banyosuna daldırılmasıyla da hazırlanabilir (Revie and Uhlig, 2008).

2.6. Kaplamaların Sınıflandırılması

Tüm kaplamalar bariyer koruması sağlar; yani, korozif ortam ile metal alt tabaka arasında bir bariyer sağlarlar; ancak, ticari olarak hazırlanan tüm metal kaplamalar bir dereceye kadar gözeneklidir. Ayrıca, kaplamalar nakliye veya kullanım sırasında hasar

görme eğilimindedir. Bu nedenle, bir gözenek veya çiziğin tabanındaki galvanik etki, kaplama performansının belirlenmesinde önemli bir faktör haline gelir. Korozyon açısından metal kaplamalar, sadece bariyer koruması sağlayan asil kaplamalar ve bariyer korumasına ek olarak katodik koruma da sağlayan kurban kaplamalar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

İsimlerinden de anlaşılacağı üzere, çelik üzerindeki asil kaplamalar (örneğin nikel, gümüş, bakır, kurşun veya krom) ana metale göre Galvanik Seride asildir. Açıkta kalan gözeneklerde, galvanik akımın yönü ana metalin saldırısını hızlandırır ve sonunda kaplamanın altını oyar. Sonuç olarak, suyun alttaki metale erişimini geciktirmek için asil kaplamaların her zaman minimum sayıda gözenekle hazırlanması ve mevcut gözeneklerin mümkün olduğunca küçük olması önemlidir. Bu genellikle kaplama kalınlığının artırılması anlamına gelir. Bazen gözenekler organik bir cila ile doldurulur veya daha düşük erime noktasına sahip ikinci bir metal, yüksek sıcaklıklarda kaplamanın içine difüze edilir (örneğin, nikel içine çinko veya kalay).

Kurban kaplamalar (örneğin çinko, kadmiyum) ve belirli ortamlarda çelik üzerindeki alüminyum ve kalay için, elektrolit boyunca galvanik akımın yönü kaplamadan ana metale doğrudur; sonuç olarak ana metal katodik olarak korunur. Yeterli akım aktığı ve kaplama elektriksel temas halinde kaldığı sürece, ana metalde korozyon meydana gelmez. Bu nedenle, kurban kaplamaların gözeneklilik derecesi, asil kaplamalardaki durumun aksine, büyük önem taşımaz. Genel olarak, elbette, kaplama ne kadar kalın olursa, katodik koruma o kadar uzun süre devam eder (Revie and Uhlig, 2008).

Katodik korumanın uzandığı ana metal alanı ortamın iletkenliğine bağlıdır. Damıtılmış veya yumuşak sular gibi düşük iletkenliğe sahip sularda çelik üzerindeki çinko kaplamalar için, yaklaşık 3 mm (1/8 inç) genişliğinde bir kaplama hatası merkezde pas göstermeye başlayabilir. Ancak, iyi bir iletken olan deniz suyunda çinko, çinkodan birkaç desimetre veya fit uzakta çeliği korur. Davranıştaki bu farklılık, yüksek iletkenliğe sahip sularda katodik koruma için yeterli akım yoğunluklarının önemli bir mesafeye uzanmasından kaynaklanırken, düşük iletkenliğe sahip sulardaki katodik akım yoğunlukları anottan uzaklaştıkça hızla düşer (Revie and Uhlig, 2008)

3. ELEKTROKAPLAMAMANIN TEMELLERİ

Bir M metali, bu metalin iyonları olan M^{z+} (örneğin MA tuzu) içeren sulu bir çözeltiye daldırıldığında, metal ve çözelti olmak üzere iki faz arasında M^{z+} metal iyonlarının değişimi olacaktır. Kristal kafesteki bazı M^{z+} iyonları çözeltiye girer ve çözeltideki bazı iyonlar kristal kafese girer. Başlangıçta bu reaksiyonlardan biri diğerinden daha hızlı gerçekleşebilir. Koşulların, kristal kafese girenden daha fazla M^{z+} iyonunun çıkacağı şekilde olduğunu varsayalım. Bu durumda metal üzerinde fazla elektron vardır ve metal negatif yük, q_M^- (birim alan başına metal üzerindeki yük) kazanır. Ara fazın metal tarafının yüklenmesine yanıt olarak, ara fazın çözelti tarafında da yüklerin yeniden düzenlenmesi söz konusudur. Metal üzerindeki negatif yük, çözeltiden pozitif yüklü M^{z+} iyonlarını çeker ve negatif yüklü A^{z-} iyonlarını iter. Bunun sonucunda, metal ara fazının yakınındaki çözeltide fazla miktarda pozitif M^{z+} iyonu oluşur. Bu durumda, ara fazın çözelti tarafı zıt ve eşit yük, q_S^+ (ara fazın çözelti tarafındaki birim alan başına yük) kazanır. Ara fazın çözelti tarafındaki bu pozitif yük, kristal kafesi terk eden M^{z+} iyonlarının hızını yavaşlatır (itme nedeniyle) ve kristal kafese giren iyonların hızını artırır.

Belirli bir süre sonra M metali ve çözeltideki iyonları arasında dinamik bir denge oluşacaktır:



burada z reaksiyona katılan elektron sayısıdır. Soldan sağa doğru olan reaksiyon elektron tüketir ve indirgeme olarak adlandırılır. Sağdan sola doğru gerçekleşen reaksiyon elektronları serbest bırakır ve oksidasyon olarak adlandırılır. Dinamik dengede kristal kafese aynı sayıda M^{z+} iyonu girer, $\vec{n}$ ve aynı sayıda M^{z+} iyonu çıkar, $\vec{n}$ (Bkz. Şekil 3.1):

$$\vec{n} = \vec{n} \quad (3.2)$$

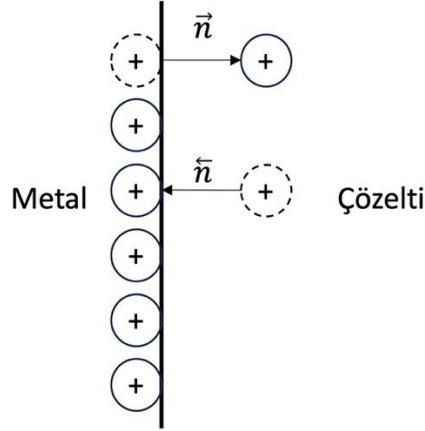
Fazlar arası bölge dengede nötrdür:

$$q_M = -q_S \quad (3.3)$$

Ara fazın yüklenmesinin sonucu, metalin ϕ_M ve çözeltinin ϕ_S potansiyelleri arasındaki $\Delta\phi(M, S)$ potansiyel farkıdır:

$$\Delta\phi(M, S) = \phi_M - \phi_S \quad (3.4)$$

Bir ara fazın potansiyel farkını ölçmek için, onu bir diğerine bağlamak ve böylece bir elektrokimyasal hücre oluşturmak gerekir. Bu elektrokimyasal hücre boyunca potansiyel fark ölçülebilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).



Şekil 3.1. Metal-çözelti ara yüz oluşumu: denge hali, $\vec{n} = \vec{n}$

M^{z+}/M elektrodunun E potansiyeli, Nernst denklemine göre çözeltideki metal iyonlarının aktivitesinin (Bkz. Eşitlik 3.5) bir fonksiyonudur.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte R , T , z ve F sırasıyla, ideal gaz sabiti, mutlak sıcaklık, reaksiyondaki elektron sayısı ve Faraday sabiti (96500 C mol^{-1}) dir. İyon aktivitesi $a(M^{z+})$ ise;

$$a(M^{z+}) = \gamma c(M^{z+}) \quad (3.6)$$

$c(M^{z+})$, M^{z+} 'nin molar derişimi ve γ , M^{z+} 'nin aktivite katsayısıdır. Bir çözeltinin konsantrasyonu $0.001M$ veya daha düşük olduğunda, aktivite litre başına mol cinsinden konsantrasyon ile değiştirilebilir. Aktivite katsayısı γ , çözeltide bulunan tüm iyonların konsantrasyonuna (iyonik kuvvet) bağlı olan boyutsuz bir niceliktir. Belirli iyonik türlerin bireysel aktivite katsayıları deneysel olarak ölçülemez, ancak hesaplanabilir. Deneysel olarak ölçülebilen miktar ortalama toplam iyonik aktivite $\gamma_{\pm}$ 'dir ve bu da her bir iyonun aktivite katsayılarının geometrik ortalamasıdır (Eşitlik 3.7):

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (3.7)$$

Alaşımlarla kaplamada metal iyonlarının kompleks haline getirilmesi sıklıkla gereklidir. Bu durumda çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonu veya aktivitesi ve tersinir elektrot potansiyeli kompleksin kararlılık sabiti kullanılarak hesaplanmaktadır (Schlesinger and Paunovic, 2011).

3.1. Elektrokaplamanın Kinetiği ve Mekanizması

3.1.1. Akım ve potansiyel arasındaki ilişki

Bir elektrot, içinden akım geçen bir elektrokimyasal hücrenin parçası haline getirildiğinde, potansiyeli denge potansiyelinden farklı olacaktır. Eğer elektrotun denge potansiyeli (harici akımın olmadığı durumdaki potansiyel) E ise ve aynı elektrotun harici akım akması sonucu oluşan potansiyeli $E(I)$ ise, bu iki potansiyel arasındaki fark aşırı potansiyel, η 'dir.

$$\eta = E(I) - E \quad (3.8)$$

Aşırı potansiyel η , genellikle bir dizi kısmi reaksiyondan oluşan genel elektrot reaksiyonunun engellenmesinin üstesinden gelmek için gereklidir. Dört olası kısmi reaksiyon ve dolayısıyla dört tür hız kontrolü vardır. Bunlar yük transferi, difüzyon, kimyasal reaksiyon ve kristalleşmedir.

Yük transferi reaksiyonu, çift katman boyunca yük taşıyıcılarının, iyonların veya elektronların transferini içerir. Bu aktarım elektrot ile bir iyon ya da molekül arasında gerçekleşir. Yük transferi reaksiyonu, elektrot potansiyelinden doğrudan etkilenen tek kısmi reaksiyondur. Bu nedenle, yük transferi reaksiyonunun hızı elektrot potansiyeli tarafından belirlenir. Saf yük transferi aşırı potansiyeli η_{ct} yalnızca yük transferi reaksiyonu engellenmişse ve diğer kısmi engellemelerden hiçbiri engellenmemişse mevcuttur. Bu durumda yük transferi reaksiyonu hız belirleyici adımdır.

Kütle aktarım süreçleri genel reaksiyonda yer alır. Bu süreçlerde, elektrot reaksiyonu sırasında tüketilen veya oluşan maddeler toplu çözeltiden ara faza (elektrot yüzeyi) ve ara fazdan toplu çözeltiye taşınır. Bu kütle taşınımı difüzyon yoluyla gerçekleşir. Saf difüzyon aşırı potansiyeli η_d , kütle taşınımı genel elektrot reaksiyonunda yer alan kısmi süreçler

arasında en yavaş süreç ise meydana gelir. Bu durumda difüzyon hız belirleyici adımdır (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Kimyasal reaksiyonlar genel elektrot sürecine dahil olabilir. Bunlar çözeltideki homojen reaksiyonlar ve yüzeydeki heterojen reaksiyonlar olabilir. Kimyasal reaksiyonların hız sabiti potansiyelden bağımsızdır. Bununla birlikte, kimyasal reaksiyonlar engellenebilir ve bu nedenle reaksiyon aşırı potansiyeli η_r akım akışını engelleyebilir. Metal/metal-iyon elektrotlardaki süreçler, kristalleşme kısmi reaksiyonlarını içerir. Bunlar, atomların kristal kafese dahil edildiği veya kristal kafesten çıkarıldığı süreçlerdir. Bu süreçlerin engellenmesi, potansiyel η_c üzerinde kristalleşmeye neden olur. En yavaş kısmi reaksiyon, toplam genel reaksiyon için hız belirleyicidir. Bununla birlikte, birkaç kısmi reaksiyon düşük reaksiyon hızlarına sahip olabilir ve hız belirleyici olabilir.

Böylece, dört farklı aşırı potansiyel türü ayırt edilir ve toplam aşırı potansiyel η 'nin dört bileşenden oluştuğu düşünülebilir.

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_c \quad (3.9)$$

Burada η_{ct} , η_d , η_r ve η_c yukarıda tanımlandığı gibi sırasıyla yük transferi, difüzyon, reaksiyon ve kristalleşme aşırı potansiyelleridir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Aşırı potansiyellerin büyük negatif değerleri için ($\eta \geq 100\text{mV}$) akım yoğunluğu i ($i=I/S$, burada S elektrotun yüzey alanıdır) aşağıda verilen denkleme göre aşırı potansiyel η ile üstel olarak artar.

$$i = -i_0 e^{-\alpha z f \eta} \quad (3.10)$$

ve aşağıda verilen denkleme göre aşırı potansiyelin (anodik süreçler) büyük pozitif değerleri için

$$i = -i_0 e^{(1-\alpha) z f \eta} \quad (3.11)$$

burada i_0 değişim akımı yoğunluğu ($\eta=0$ olduğunda $i_0=i$), α transfer katsayısı (0-1 arasında değişir ve genellikle 0,5 alınır), F Faraday sabiti (96487 C mol^{-1}), R gaz sabiti ($8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (K) ve f değeri de Eşitlik 3.12'den hesaplanmaktadır.

$$f = \frac{F}{RT} \quad (3.12)$$

Bu üstel ilişkiler, η 'deki küçük değişikliklerin bile akım yoğunluğunda büyük değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir. Yukarıda verilen eşitliklerin logaritması alınarak ve elde edilen denklemler η için çözülerek Tafel denklemi (Eşitlik 3.13) elde edilir.

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (3.13)$$

Burada a ve b sabitlerdir ve $|i|$ akım yoğunluğunun mutlak değeridir. Yukarıdaki denklemde verilen $\pm$ işareti sırasıyla anodik ve katodik süreçler için geçerlidir. Katodik süreç için a sabitinin teorik değeri, a_c , Eşitlik 3.14 ile

$$a_c = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log i_0 \quad (3.14)$$

katodik süreç için b sabitinin teorik değeri, b_c , ise Eşitlik 3.15 kullanılarak hesaplanabilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

$$b_c = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \quad (3.15)$$

3.1.2. Elektrot kinetiğinde kütle aktarımının etkisi

Yukarıdaki eşitliklerle tanımlanan akım-potansiyel ilişkisi, yük transferinin yavaş (hız belirleyici adım) olduğu durum için geçerlidir. Bu ilişki, birikme reaksiyonu hızının M^{z+} iyonlarının taşınması ile sınırlandığı bir limite sahiptir. Sınırlayıcı veya maksimum akım yoğunluğu Eşitlik 3.16 ile verilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

$$i_L = \frac{nFD}{\delta} c_b \quad (3.16)$$

Burada D , M^{z+} kaplanan maddenin difüzyon katsayısı, c_b çözeltideki M^{z+} metal iyonlarının yığın konsantrasyonu, δ difüzyon katmanı kalınlığı, n reaksiyona katılan elektron sayısı ve F Faraday sabitidir.

Difüzyon tabakası kalınlığı δ , Nernst difüzyon tabakası modeli ile tanımlanır. Bu model, M^{z+} iyonlarının konsantrasyonunun elektrot yüzeyinden δ mesafesine kadar c_b yığın konsantrasyonuna sahip olduğunu ve daha sonra elektrot yüzeyinde doğrusal olarak $c_{x=0}$ 'a düştüğünü varsayar. Bu modelde δ kalınlığındaki sıvı tabakasının pratikte durağan olduğu varsayılmaktadır. Yüzeyden δ 'dan daha büyük bir mesafede, reaktan M^{z+} konsantrasyonunun

kütledeki konsantrasyona eşit olduğu varsayılır. Bu mesafelerde, $x > \delta$, karıştırma etkilidir. M^{z+} metal iyonları elektrot yüzeyine ulaşmak için difüzyon katmanından geçmelidir. Sınırlayıcı (maksimum) akım yoğunluğu değerlerinde M^{z+} metal iyonları elektroda ulaşır ulaşmaz indirgenir. Bu koşullarda, elektrottaki reaktif M^{z+} konsantrasyonu sıfırdır ve birikim reaksiyonunun hızı, reaktif M^{z+} 'nin elektroda taşınma hızı tarafından kontrol edilir. Sınırlayıcı akım i_L 'den daha büyük bir harici akım elektrottan geçmeye zorlanırsa, çift katman daha fazla yüklenir ve elektrotun potansiyeli M^{z+} 'nin indirgenmesi dışında başka bir işlem gerçekleşene kadar değişir. Metal birikimlerinin türü ve kalitesi birikim akımı ve sınırlayıcı akımın göreceli değerlerine bağlı olduğundan, sınırlayıcı akım yoğunluğunun metal birikiminde büyük pratik öneme sahiptir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

3.2. Faraday Yasası

Faraday yasası, bir elektrotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon miktarının, bir elektrokimyasal hücreden geçen Q elektrik yükü miktarı ile orantılı olduğunu belirtir. Dolayısıyla, bir elektroliz ürününün ağırlığı w ise, Faraday yasasına göre Eşitlik 3.17'den hesaplanabilir.

$$w = ZQ \quad (3.17)$$

Burada Z elektrokimyasal eşdeğerdir, orantı sabitidir. Q , amper cinsinden akım I ile saniye cinsinden geçen zaman t 'nin çarpımı olduğundan,

$$Q = It \quad (3.18)$$

$$w = ZIt \quad (3.19)$$

Faraday yasasına göre, bir hücredeki elektrot w_{eq} 'de bir eşdeğer gram ürün üretimi için 96487 C gerekir. 96487 C mol^{-1} sabiti Faraday sabiti F olarak adlandırılır. Coulomb (C), bir saniye boyunca bir amperlik akışla taşınan elektrik miktarıdır. Bir eşdeğer gram, w_{eq} , bir elektron transferine karşılık gelen bir molar (atomik) reaksiyon biriminin kesridir.

$$w_{eq} = \frac{A_{wt}}{n} \quad (3.19)$$

Burada A_{wt} katot üzerinde biriken metalin atomik ağırlığı ve n birikim reaksiyonuna katılan elektron sayısıdır (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Eğer $Q=1$ ise o zaman

$$w_{Q=1} = Z \quad (3.20)$$

$$w = w_{Q=1} Q \quad (3.21)$$

Ayrıca

$$w_{eq} = 96487Z \quad (3.22)$$

$$Z = \frac{w_{eq}}{F} \quad (3.23)$$

$$w_{eq} = \frac{A_{wt}}{n} \quad (3.24)$$

$$Z = \frac{A_{wt}}{nF} \quad (3.24)$$

hesaplanabilir. Sonuç olarak

$$w = \frac{A_{wt}}{nF} Q \quad (3.25)$$

ifade edilebilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

4. NİKEL, DEMİR, KOBALT VE ALAŞIM KAPLAMALAR

4.1. Nikel Kaplama

Nikel elektrokaplama uygulamaları dekoratif, fonksiyonel ve elektroform olmak üzere üç ana kategoriye ayrılır.

Dekoratif uygulamalarda, elektrokaplanmış nikel çoğunlukla krom ile birlikte uygulanır. İnce krom tabakası ilk olarak nikelin kararmasını önlemek için tercih edilmektedir. Dekoratif, elektrolizle kaplanmış nikel ile birlikte krom kaplamaların korozyon performansı, kromun gözenekliliğinin mikroskobik ölçekte (mikro süreksiz krom) değiştirilebildiği ve kontrol edilebildiği süreçlerin geliştirilmesiyle daha da iyileştirilmiştir. Mikro süreksiz krom ile birlikte modern çok katmanlı nikel kaplamalar çelik, çinko, bakır, alüminyum ve diğer birçok malzemeyi uzun süreler boyunca korozyondan koruyabilmektedir.

Dekorasyonun söz konusu olmadığı birçok işlevsel uygulama vardır. Bunun yerine, mat veya donuk yüzeyli nikel ve nikel alaşımları, korozyon ve aşınma direncini artırmak veya manyetik ve diğer özellikleri değiştirmek için yüzeylerde biriktirilir. Farklı çalışma koşulları altında üretilen nikel elektrokaplamaların özellikleri bu bağlamda özellikle ilgi çekicidir.

Elektroform, çeşitli ürünlerin imalatına uygulanan elektrokaplama türüdür. Nikel bir mandrel üzerine biriktirilir ve daha sonra tamamen nikelden yapılmış bir parça oluşturmak için ondan çıkarılır. Bunun bir türü, kaplamanın alt tabakadan ayrılmadığı ve imalatın geleneksel mandrellerin kullanımı yerine maskeler aracılığıyla elektrokaplamasını içerebileceği elektro üretimdir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Nikel elektrokaplama, çözünebilir metal anotlar kullanan diğer elektrokaplama işlemlerine benzer; yani, iletken, sulu bir nikel tuzları çözeltisine daldırılmış iki elektrot arasında doğru akım akışı sağlanır. Doğru akım akışı elektrotlardan birinin (anot) çözünmesine ve diğer elektrotun (katot) nikel ile kaplanmasına neden olur. Çözeltideki nikel iki değerlikli, pozitif yüklü iyonlar (Ni^{2+}) şeklinde bulunur. Akım aktığında, pozitif iyonlar iki elektronla ($2e^-$) reaksiyona girer ve katot yüzeyinde metalik nikel (Ni^0) dönüşür. Bunun tersi, metalik nikelin çözünerek çözeltiye giren iki değerlikli, pozitif yüklü iyonlar oluşturduğu anotta gerçekleşir. Katotta boşalan nikel iyonları böylece anotta oluşanlar

tarafından yenilenir. Tipik bir Ni kaplama banyosunun bileşenleri ve çalışma koşulları Tablo 4.1’de verilmiştir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Tablo 4.1. *Nikel elektrokaplama banyosu bileşenleri ve çalışma koşulları*

	Elektrolit Bileşimi (gL ⁻¹)		
	Watts	Nikel Sülfamat	Basit Yarı Parlak Banyo
Nikel sülfat, NiSO ₄ ·6H ₂ O,	225-400	-	300
Nikel sülfamat, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	-	30-45	-
Nikel klorür, NiCl ₂ ·6H ₂ O	30-60	300-450	35
Borik asit, H ₃ BO ₃	30-45	0-30	45
Çalışma koşulları			
Sıcaklık (°C)	44-66	32-60	54
Karıştırma	Hava veya mekanik	Hava veya mekanik	Hava veya mekanik
Katot akım yoğunluğu (Adm ⁻²)	3-11	0.5-30	3-10
Anot malzemesi	Nikel	Nikel	Nikel
pH	2-4,5	3,5-5,0	3,5-4,5

Elektrokaplanan nikel kaplamalar korozyon direnci, sertlik, aşınma, manyetik ve diğer özellikleri değiştirmek veya iyileştirmek için fonksiyonel uygulamalarda kullanılır. Kaplamanın görünümü önemli olmasına ve kaplanan yüzeyin hatasız olması gerekmesine rağmen, ayna benzeri kaplamalar için gerekli değildir. Fonksiyonel uygulamalar için en popüler iki çözelti olan Watts ve sülfamat çözeltileri için tipik formülasyonlar ve önerilen çalışma koşulları Tablo 4.1’de verilmiştir. Çizelgede Watts çözeltisinden nikel biriktirmek için maksimum akım yoğunluğunun 11 Adm⁻² olduğu belirtilmesine rağmen, artan karıştırma ve çözelti akış hızları ile daha yüksek biriktirme oranları elde edilebilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Watts çözeltilerindeki ana bileşenler elektrokaplama nikelin özelliklerini etkiler. Nikel sülfat iletkenliği ve metal dağılımını iyileştirir ve sağlam nikel yatakları üretmek için sınırlayıcı katot akım yoğunluğunu belirler. Nikel klorür anot korozyonunu iyileştirir ancak

aynı zamanda iletkenliği, fırlatma gücünü ve kaplama kalınlığı dağılımasının homojenliğini artırır. Buna ek olarak klorürler kaplamanın iç gerilimini artırır ve tane boyutunu inceltme ve nodül ve ağaç oluşumunu en aza indirme eğilimindedirler. Nikel elektrokaplama banyosuna eklenen borik asit tamponlama amacıyla eklenir ve kaplamanın görünümünü etkiler. Düşük borik asit konsantrasyonlarında kaplamalar çatlayabilir ve yanabilir. Hava ve hidrojen kabarcıklarının kaplanan parçalara yapışmaması için kaplama çözeltisinin yüzey gerilimini düşüren anyonik ıslatıcı maddeler veya yüzey aktif maddeler neredeyse her zaman çukurlaşmayı kontrol etmek için eklenir ve gözenekliliği ortadan kaldırarak korozyon performansı üzerinde dolaylı bir etkiye sahiptir.

pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve klorür içeriği gibi çalışma koşulları Watts çözeltilerinden elde edilen tortuların özelliklerini etkiler. Bir Watts çözeltisinde, sertlik, çekme mukavemeti ve iç gerilme pH 5,0'ın üzerinde artarken uzama yüzdesi azalır. Sertlik, akım yoğunluğunun düşük değerlerinde hızla artar. Kaplama çözeltisinin sıcaklığının artırılması, sertlik ve çekme mukavemetinin yaklaşık 55 °C'de minimum değerlere ulaşmasına neden olurken, uzama yüzdesi bu sıcaklıkta maksimumdur. Klorür iyonu konsantrasyonunun artırılması Watts çözeltilerinden elde edilen kaplamaların özelliklerini etkiler; örneğin, çözelti ağırlıkça %25 nikel klorür içerdiğinde uzama yüzdesi maksimum, sertlik ve gerilme mukavemeti minimum değerlerdedir. Genel olarak, bir nikel kaplamanın sertliğini artıran koşullar, gerilme mukavemetini artıracak ve sünekliğini azaltacaktır. Bu nedenle, tutarlı ve bilinen özelliklere sahip nikel elektrokaplama yapabilmek için ana bileşenlerin ve çalışma koşullarının yakından kontrol edilmesi gerekir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

4.2. Demir Kaplama

Demir kaplamaya yönelik ilginin birkaç nedeni vardır. Demir ucuz ve bol miktarda bulunmaktadır. Isıl işlemle yumuşak ve dövülebilir hale getirilebilen sert ve kırılğan bir metal olarak veya karbonlama, siyanürleme ve nitrürleme ile yüzey sertliği kazandırılabilen yumuşak ve sünek bir metal olarak biriktirilebilir. Elektrokaplama demirin sertleştirilmesiyle hazırlanan yüzeylerin yorulma dayanımının en iyi ticari haddeleme elemanı içeren malzemelere eşit olduğu bildirilmiştir (Kepple vd., 1970). Elektrokaplanmış demir kolayca

kaynaklanabilir, üzerine diğer metaller kolayca kaplanabilir ve yumuşak durumda üstün çekme özelliklerine sahiptir (Schlesinger and Paunovic, 2011). Elektrokaplama demir, yüksek saflığından bekleneceği gibi korozyona karşı nispeten dirençlidir; literatürde belirtilen aksi görüş, muhtemelen kaplamaların elektrolit izlerinden tamamen arındırılmamasından kaynaklanmaktadır. Demir banyolarının fırlatma gücü nikel banyolarınıninkiyle kıyaslanabilir ölçüdedir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Çeşitli demir alaşımlı kaplama türlerinin üretimi, metal kaplama endüstrisinde son yirmi yılın en önemli gelişmelerinden biri olmuştur. Demir-nikel alaşımı kaplama, dekoratif kaplama, çelik üretim endüstrisinde sürekli döküm kalıplarının yüzey kaplaması ve manyetik cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir-çinko alaşımı kaplama, çelik endüstrisinde demir bazlı malzemelerin korozyona karşı korunması için raf veya varil işleminde ve sürekli kaplama işleminde kullanılmıştır. Son on yılda demir oksitlerin üretiminde gelişmeler olmuş, tıp ve elektronik endüstrilerinde bazı uygulamalar bulunmuştur (Schlesinger and Paunovic, 2011).

Demir ve demir alaşımı kaplamanın kullanımını özel veya yüksek hacimli uygulamalarla sınırlandıran önemli bir sorun, anotlar ve çözeltiler için genellikle daha düşük maliyetlere rağmen, demir kaplama banyosu için ekipman yatırımı ve bakım harcamalarının daha yaygın olarak kullanılan diğer kaplama banyolarına göre daha yüksek olabilmesidir. Demir kaplama banyosunu ısıtmak, çalkalamak, filtrelemek veya havalandırmak için yüksek sıcaklık veya korozyona dayanıklı özel ekipman gerekebilir. Ayrıca, düzenli olarak kullanılmadığı takdirde, çözelti giderek oksitlenecektir. Elektroliti çalışabilir duruma getirmek için gereken zaman ve çaba, daha düşük maliyetli bir metal biriktirmenin ekonomik faydasından daha ağır basabilir (Schlesinger and Paunovic, 2011).

4.3. Kobalt Kaplama

Kobalt (Co) ve kobalt alaşımları mühendislikte önemli malzemeler olarak kabul edilir ve birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılır. Bunun nedeni, iyi mukavemet ve termal kararlılık, ısı iletkenlik, yüksek sertlik, korozyon direnci, iyi aşınma direnci, güçlü yapışma, optik özellikler ve yüksek katalitik özellikler gibi özellikleridir (Omar, Emran and Aziz, 2006). Ayrıca, Co ve alaşımları nanoteller ve nanotüpler gibi nanoyapı malzemelerinin

üretiminde ve çeşitli depolama ve manyetik cihazlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, Co ve alaşımları, bilgisayar endüstrisinde sensörlerin, aktüatörlerin, mikro rölelerin, indüktörlerin ve manyetik cihazların üretimi için mikrosistem teknolojisinde kullanılmaktadır (Omar, Emran and Aziz, 2006). Ayrıca, modern akülerde ve gelişmiş bataryalarda ve yarı iletken endüstrisi için mikroelektronik bileşenlerde kullanılmaktadır (Omar, Emran and Aziz, 2006).

Çeşitli çalışmalar, Co'nun çeşitli alt tabakalara elektrokaplanmasında katkı maddeleri de dahil olmak üzere özel koşulları ve banyo bileşimlerini ayrıntılı olarak göstermiştir.

Abd El Rehim, Ibrahim and Dankeria (2002) sodyum glukonat içeren asidik sülfat çözeltilerinden çelik alt tabakalar üzerine Co elektrokaplamasını araştırmışlardır. Katodik akım verimliliği yüksektir ($\sim 95\%$) ve çalışma koşullarına bağlıdır. Yüzey morfolojisi, optimum koşullar altında biriktirilen Co'nun tüm alt tabaka yüzeyini kaplayan kompakt, mikro çatlaklı, ince tanelerden oluştuğunu göstermiştir. Mevcut banyoda biriktirilen Co'nun mikrosertliği genel olarak yüksektir. Bakır alt tabakalar üzerinde asidik glisin kompleksleştirme banyosundan yüksek oranda yapışık, parlak gri Co filmi başarılı bir şekilde kaplanabilmiştir. Potansiyodinamik katodik polarizasyon, döngüsel voltametri ve kronoamperometri gibi voltametrik ölçümler incelenmiştir. Glisin banyoya dahil edildiğinde katodik potansiyelin daha negatif bir yöne doğru kaydığı bildirilmiştir. Bu bulgu, Co iyonları ile glisin komplekslerinin inhibitör olarak hareket ettiğini göstermiştir. Glisin içeren banyolarda, glisin içermeyen banyolara kıyasla daha yüksek sertlikte kaplamalar elde edilmiştir. Çalışmada bildirilen SEM görüntüleri, glisin içeren banyolardan küçük mikro çatlaklı Co kaplamalarıyla daha ince tane boyutu olan kaplamaların üretildiğini ortaya koymuştur. Co kaplama kristal değildir ve kristal olmama derecesi artan glisin konsantrasyonu ile artar (Ibrahim and Al Radadi, 2015).

Bir başka çalışmada kumarin içeren bir banyodan altın altlıklar üzerine Co filmlerinin elektrokaplaması ve sıyrılması çalışılmıştır. Hem katodik biriktirme hem de anodik sıyırma uygun koşullar altında incelenmiştir. Katodik potansiyel basamakları, potansiyostatik elektrokaplama ve potansiyostatik olarak önceden elektrokaplanmış Co katmanlarının potansiyostatik sıyrılması gibi birçok elektrokimyasal polarizasyon türü dikkate alınmıştır. Ölçülen potansiyele bağlı spektrumlar, kumarin ve indirgeme ve hidroliz ürünlerinin spektral olarak belirlenmesine izin veren bantları tanımlamıştır. Ayrıca, yüzey geliştirme derecesi tipik olarak elektrokaplama süresi ile artmıştır. Spektral desenler elektrokaplama

potansiyeline ve kaplama süresine bağlıdır. Büyük spektral kalite ve büyütülen Co filminin moduna karşı dikkate değer hassasiyet, sıyırma analizinden araştırılmıştır (Bozzini and D'Urzo, 2009).

Co'nun elektrokaplaması üzerinde ilave maddeler olarak kumarin ve tiyoürenin (TU) etkileri bir amid tipi iyonik sıvı olan 1-bütül-1-metilpirolidinyum bis(triflorometilsülfonil)amid (BMPTFSA) içinde araştırılmıştır. Her iki katkı durumunda da Co biriktirme potansiyeli daha az negatif bir yöne doğru kaymıştır. Birikintilerin yüzey morfolojileri, daha ince taneler ve daha fazla yapışma birikintileri ile daha düzgün olacak şekilde geliştirilmiştir. Bu bulgu, her iki katkı maddesinin katot yüzeyindeki spesifik adsorpsiyonundan kaynaklanmıştır. Öte yandan, kumarin varlığında Co^{2+} koordinasyon ortamında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Buna karşılık, TU durumunda, çözünmüş Co türleri $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ 'den $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ 'ye değişmiştir. $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ 'dan Co biriktirme potansiyeli $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ 'den daha pozitif ve $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ 'dan elde edilen birikintinin yüzey morfolojisi daha yüksek bir gelişme gösterdi (Fukui, Katayama and Miura, 2011).

Santos vd., potansiyostatik teknikler ve akım-zaman geçişi ile birleştirilmiş EQCM kullanarak borik asit içeren sülfat çözeltilerinden kobalt elektrokaplamasını araştırmışlardır. Co elektrokaplama mekanizması, banyo sıcaklığı arttığında önemli ölçüde etkilenmiştir. 25°C'de sadece doğrudan Co indirgenmesi gözlenirken, 48°C'de $\text{Co}(\text{OH})_2$ hesaplanan görünür M/z değerlerinden gözlenebilmektedir. Bu sonuçlar $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin Co çökeltileriyle eş zamanlı olarak oluşabileceğini ve borik asidin tampon katkısının 48°C'de etkisiz olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklar için adsorpsiyon mekanizması daha büyüktür. Bu, HER için mevcut aktif yüzey alanında bir artışa yol açar ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ oluşabilir (Santos vd., 2007).

Manhabosco vd., silikon üzerine Co ince filmlerin elektrokaplamasında katkı maddesi olarak sakarinin etkisini incelemiştir. Co indirgenmesi, kinetiği ve hidrojen evrimi, sakarin molekülleri ve bir kompleksleşme süreci yoluyla etkilenmiştir. Katkı maddesi metalik filmlerin görünümünü ve parlaklığını iyileştirir. Katkı maddesi konsantrasyonu arttıkça parlaklık da artmaktadır (Manhabosco and Müller, 2008).

Barrera vd., KNO_3 'ün sulu bir çözeltiden paslanmaz çelik bir altlık üzerine Co elektrokaplamasında bir katkı maddesi olarak etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan kaplama banyosu 1,17 M $\text{Co}(\text{II})$, 0,98 M H_2SO_4 , 0,56 M KCl ve 0,2 M H_3BO_3 içermektedir. Kaplanan yüzeydeki Co analizi AFM ve SEM analizi ile belirlenmiş ve siyah Co filminin

daha dağınık ve beyaz Co'dan daha yüksek bir pürüzlülüğe sahip olduğu bildirilmiştir. Beyaz Co elektrokaplama mekanizmasının çoklu 3D yoluyla gerçekleştiği ve çekirdeklenmenin Co atomlarının büyüme merkezlerine kafes birleşimi ile sınırlı olduğu gösterilmiştir (Barrera vd., 2000).

Birçok kalınlığa sahip Co-Pt ince filmler, kontrollü koşullar altında sulu bir heksakloroplatinat çözeltisinden (katkı maddesi olarak sakarin, pH 5,5, kontrollü potansiyel) püskürtülmüş bir Ru substrat üzerine elektrokaplama ile elde edilmiştir. XRD ölçümleri Co-Pt filmlerinin hcp fazında kristalleştiğini ortaya koymuştur. Filmlerin bileşim analizi, film kalınlığının sabit bir değere ulaşana kadar (> 110 nm kalınlıklar için) Co konsantrasyonu ile birlikte arttığını gösteren bir “bileşim gradyanı” gösterdiği bildirilmiştir. Manyetik alanların yapısını ve genişliğini analiz etmek için MFM (Manyetik Güç Mikroskopisi) ölçümleri kullanılmış ve sonuçlar kalınlığın 20-250 nm aralığında bağımlı olduğunu göstermiştir (Dragos-Pinzaru vd., 2017).

4.4. Alaşım Kaplamalar

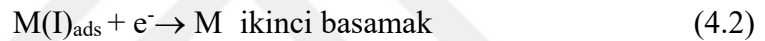
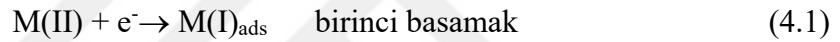
Alaşım kaplamalar, metal yüzeylerin korozyon direncini, aşınma direncini ve genel performansını artırmak amacıyla uygulanan kaplamalardır. Bu kaplamalar, iki veya daha fazla metalin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen alaşımlardan oluşur. Alaşım kaplamalar, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır ve genellikle elektrokaplama veya püskürtme kaplama yöntemleri ile uygulanır (Schweitzer, 2021).

4.4.1. NiFe alaşım kaplama

Ni kaplama, endüstride aşınma ve korozyon direncini artırmak, aşınmış metalleri onarmak, küçük boyutlu parçaların boyutlarını değiştirmek, manyetik özellikleri iyileştirmek, alt tabaka yüzeyini sırlama veya organik kaplama üretimi için hazırlamak ve diğer amaçlar için kullanılır (Davis, 2000). Saf Ni kaplamaya ek olarak, bir elektrokaplama işlemi ile Ni bazlı bir alaşım kaplama üretmek mümkündür. Ni-Fe alaşımlı kaplama, üretim maliyetini düşürmek ve aynı zamanda yumuşak manyetik özellikler, iyi elektrik iletkenliği, uygun korozyon direnci ve özel optik özellikler sağlamak için kullanılır (Liu, Yu and Zhang,

2012). Bu tür kaplamalar elektronik, sensörler, iletişim ve optik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Torabinejad vd., 2017).

Bir elektrolitten Ni ve Fe'nin birlikte kaplanması, birikintideki daha aktif elementin içeriğinin daha yüksek olduğu, ancak elektrolitteki iyonların soy element için aktif elemente kıyasla oranının daha yüksek olduğu anormal birikim olarak kabul edilir. Ni'den daha aktif bir element olan Fe'nin biriktirme hızı, Ni-Fe elektrokaplama banyosunda Ni'ninkinden daha yüksektir. Ni ve Fe'nin birlikte kaplanmasında gözlemlenen bu anomalinin açıklanabilmesi için pek çok model önerilmiştir. Matlosz (1993) tarafından önerilen bir modelde söz konusu anomalinin açıklanmasında kimyasal reaksiyondan ziyade kinetik reaksiyon vurgulanmaktadır. Bu nedenle hem Ni hem de Fe iyonlarının indirgenme reaksiyonunun aşağıdaki gibi iki adımda gerçekleştiği varsayılmaktadır:



İlk adımda, Fe^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sırasıyla Fe^+ ve Ni^+ 'ye indirgenmesi gerçekleşir ve bu ara ürünler elektrot yüzeyinde adsorblanır. İyonların birikme hızı, ara iyonların indirgenme işleminin gerçekleştirildiği ikinci adım tarafından kontrol edilir (Hu and Bai, 2002; Llavona vd., 2013). Bu adımda, Fe^+ iyonlarının indirgenme hızı Ni^+ iyonlarının indirgenme hızına göre daha yüksektir ve bu nedenle yüzeyin birçok alanı Fe iyonları ile kaplanır. Elektrot yüzeyinin Fe^+ ile kaplanması Ni iyonlarının birikmesini engeller. Bu modele göre, elektrot yakınındaki hidrojen oluşumu ve pH değerlerindeki artış anormal biriktirme sürecinde önemli değildir. Bu model elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile doğrulanmıştır (Baker and West, 1997).

Sülfat ve klorür bazlı banyolar endüstride ve bilimsel araştırmalarda en yaygın kullanılan banyolardır. Ekonomik açıdan bakıldığında, sülfat ve klorür banyoları elektrokaplama işlemi için en iyi seçeneklerdir. Sülfat banyosunda sülfat bileşiklerinin yanı sıra, Ni klorür de kullanılır. Elektrolite Ni klorür eklenmesinden kaynaklanan Cl^- varlığı Ni anotların çözünmesine neden olur ve çözeltinin iletkenliğini artırır (Gezerman and Corbacioglu, 2010; Schlesinger and Paunovic, 2011). Fe klorür ve Ni klorür genellikle Ni-Fe elektrokaplamanın sülfat banyolarında kullanılır. Elektrolitte klorürlerin bulunmaması kaplamanın iç gerilmelerinde azalmaya yol açabilir. Tüketilebilir anotların kullanılmadığı

elektrokaplama banyosunda klorürlerin olmaması olumlu olacaktır. Buna karşılık, tüketilebilir anotların varlığında, elektrokaplama banyosunda klorürler ve diğer reaktif maddeler kullanılır (Ispas vd., 2011; Ramazani vd., 2015). Klorür banyolarında üretilen kaplamalar, sülfat banyolarında hazırlananlara kıyasla daha serttir ve yapısında daha fazla gerilime sahiptir. Bu etkinin nedeni, elektrokaplamanın iç gerilimi ile ilgili birçok çalışmada açıklığa kavuşturulmamıştır (Horkans, 1981; Tabakovic vd., 2010; Vincenzo, 2013). Ayrıca, bu kaplamaların korozyon direnci düşüktür ve korozyon saldırılarından korunmak için bazı özel iyileştirmeler önerilmektedir (Zhang vd., 2006). Hem klorür hem de sülfat banyolarında, akım verimlerinin Fe^{2+} derişiminden bağımsız olduğu, ancak klorür banyolarındaki değerlerinin yaklaşık %20 daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Sülfat banyolarında üretilen elektrokaplamalar, klorür banyosuna göre daha büyük tanelere ve daha az iç gerilime sahiptir; ancak anot pasifleşir ve metal iyonu konsantrasyonunun ve çözelti pH'ının değişmesine neden olur (Myung and Nobe, 2001).

Borik asit, Fe grubu metallerin elektrokaplamasında kullanılan klorür ve sülfat banyolarına eklenir. Fe grubu metallerin elektrokaplamasında, elektrik akımının bir kısmı hidrojen oluşturmak için tüketilir. Bu reaksiyon akım verimliliğini düşürür ve katot yüzeyinin pH değerinin artmasına neden olur ve böylece metalik iyonlar için indirgeme reaksiyonlarının kinetiğini etkiler. Borik asit, elektrokaplama işlemi için gerekli akım yoğunluğu aralığını iyileştirir. Ayrıca, bir elektrokaplama banyosunda borik asit bulunması kaplamanın görünümünü iyileştirir ve kaplamanın kırılgenliğini azaltır (Tsuru, Nomura and Foulkes., 2002; Wu vd., 2003). Birçok araştırmacı borik asidin tamponlayıcı bir madde olarak hareket ettiğine ve katot yüzeyinde pH artışını önlediğine inanmaktadır (Dolati, Ghorbani and Afshar, 2003; Saedi and Ghorbani, 2005). Bazı araştırmacılar borik asidin Ni ile bazı kompleksler oluşturarak metalik iyonların indirgenme reaksiyonu için bir katalizör görevi görebileceğine inanmaktadır (Oriňáková vd., 2006). Bu mekanizma klorür banyolarında Fe için kanıtlanmıştır (Gadad and Harris, 1998). Elektrokaplama banyosunda borik asit bulunması pH yükselmesini engeller ve ayrıca hidroksit birikimi olmadan elektrokaplama işlemi için gerekli potansiyel aralığını genişletir.

Doğru akım (DC) elektrokaplama işleminde, elektrik akımı kesintisiz bir şekilde sisteme sürekli olarak uygulanır. Bu yöntem, metallerin ve alaşımların elektrokaplama için kullanılan geleneksel ve eski bir yöntemdir.

Bugüne kadar Ni-Fe alaşımların kaplamaların manyetik ve elektriksel özellikleri dikkat çekmiş olsa da Ni-Fe kaplamanın korozyon ve aşınma direnci hala yeterli değildir. Söz konusu alaşımların kaplamanın çeşitli endüstrilerde kullanılmasının korozyon ve aşınma direncinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyduğu açıktır. Örneğin, bu alaşım elektrovalflerde, röle parçalarında ve yazıcılarda kaplama veya elektroform malzeme olarak kullanılmıştır. Bu durumlarda, aşınma ve korozyona karşı gösterdiği direnç bu kaplama için kritik öneme sahiptir. Ni-Fe kaplamanın çeşitli koşullarda aşınma ve korozyon davranışı söz konusu olduğunda, sadece birkaç çalışma dikkate alınmakla kalmamış, aynı zamanda bu özelliklerin iyileştirilmesi için çok az çaba sarf edilmiştir. Aşınma ve korozyon direncinin artırılması, diğer alaşım elementlerinin eklenmesi, seramik partiküllerin eklenmesi ve elektrokaplama parametrelerinin optimizasyonu gibi farklı yaklaşımlarla yapılabilecektir (Torabinejad vd., 2017).

4.4.2. NiCo alaşımların kaplama

Saf Ni kaplamalar, termal oksidasyona karşı üstün direnç ile ilişkili yüksek korozyon direnci nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Bununla birlikte, Ni'nin Co ile alaşımlandırılması kaplamanın kristal yapısını, morfolojisini ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. NiCo alaşımlı kaplamaların üretimi sırasında Ni'nin Co ile eş kaplaması, daha az asal bileşen olan Co'nun Ni'ye tercihen katot yüzey biriktirme bölgelerini işgal ettiği anormal bir eş kaplama işlemidir. NiCo alaşımların kaplama üretmek için Co'nun büyüyen bir Ni kaplamasına dahil edilmesine yönelik yaygın yaklaşımlar (i) kobalt tuzlarının elektrolite dahil edilmesi ve (ii) çözünür kobalt anotların kullanılmasıdır. NiCo alaşımların kaplamaları, saf Ni ve Co kaplamalarına göre gelişmiş tribolojik, mekanik ve korozyon özellikleri, uygun manyetik özellikler ve gelişmiş elektrokatalitik aktivite gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Farklı Ni:Co derişim oranlarına sahip Ni-Co çözeltilerinin hazırlanabilmesi, çok çeşitli bileşime sahip alaşımların kaplamaların yapılabilmesine fırsat verir. NiCo alaşımların kaplamaları, manyetik özellikleri, katalitik yapıları ve elektrokimyasal enerji depolama kabiliyetleri, yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı dirençleri, aşınma ve korozyona karşı dirençleri ve uygun mekanik özellikleri nedeniyle birçok çalışmaya konu olmuştur. Buna göre, bu tür kaplamalar

sensörlerde, otomobillerde, aktüatörlerde, indüktörlerde, havacılıkta ve süper kapasitörlerde kullanılmaktadır (Safavi vd., 2020).

Bu kaplamaların tüm faydalarından yararlanmak için, çözünmeyen metalik ve metalik olmayan malzemelerin Ni-Co elektrolitine dahil edilmesi umut verici bir seçenek haline gelmiştir. Kaplamaların mikro yapısına oksitler, karbürler, nitrürler, farklı karbon formları, polimerler ve metalik bileşikler dahil olmak üzere çeşitli türde partiküller dahil edilebilir (Safavi vd., 2020).

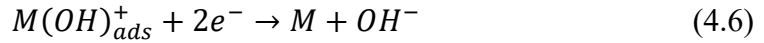
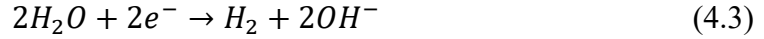
Nanopartiküllerin alaşım kaplamalara dahil edilmesi, tribomekanik ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesiyle sonuçlanır. Artan maliyetler bu nanokompozitlerin endüstride kullanımını kısıtlamıştır. Bir kaplama üretmenin ekonomik yönleri daha önemli hale geldiğinde, yüksek maliyetli parçacıkları dahil etmek yerine, akım tipi ve kaplama banyosu koşulları gibi operasyonel parametreleri değiştirerek nihai özellikleri Ni-Co alaşım kaplamalarını iyileştirmek gerekecektir.

Ni bazlı kompozit kaplamaların ortaya çıkışı sırasında, çalışmaların iki temel amacı vardır: (i) dahil edilen parçacıkların ve katkı maddelerinin kimyasal bileşimi ve boyutu dahil olmak üzere optimum elektrolitin tasarlanması; (ii) bu tür kaplamaların mühendislik bileşenleri olarak kapasitesinin gerçekleştirilmesi. Elektrokaplama Ni matrisli kompozit kaplamalar alanında yapılan çalışmalar, Ni matrisine Co, P ve W gibi bir alaşım elementi eklenmesinin kaplamaların mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebileceğini ortaya koymuştur.

Kompozit kaplamaların faydalarına ve genişleyen uygulamalarına rağmen, rapor edilen çalışmaların büyük çoğunluğu küçük, laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir; kompozit/nanokompozit elektrokaplamanın ölçeğinin büyütülmesi çok az ilgi görmüştür. Bununla birlikte, elektrokaplama kompozit kaplamaların endüstriyel ölçekte üretimi ve kullanımı, bu birikintilerin tatmin edici korozyon direncini kanıtlamıştır.

Ni, Co ve Fe dahil olmak üzere demir grubu metallerinin birlikte depolanması, kaplamadaki daha az soylu olanın hacim oranının kaplama banyosundaki derişimini aştığı anormal bir birikim olarak kabul edilir. Hidrojen gazı çıkışına atfedilen bu ilginç davranış, hidroksil iyonlarının yerel derişiminin artmasına yol açmakta ve böylece metal hidroksit iyonlarının, örneğin $M(OH)^+$, alt tabakaya yerleşmesi için güçlü bir adsorpsiyon kuvveti

sağlamaktadır. Co, bu hidroksit iyonlarının yardımıyla Ni matrisine dahil olur. Bu tür bir eş kaplama için önerilen mekanizma:



Burada M, Fe, Ni ve Co'dur.

Genel olarak, elektrolitteki metal iyonu derişiminin Ni-Co bazlı kaplamaların kimyasal bileşimi üzerindeki etkileri depolanan metallerin kısmi hacmiyle ile sınırlı değildir ve bu metal parçacıkları Co için heterojen çekirdeklenme alanları sağlayabileceğinden Co içeriğindeki değişim de dikkate alınmalıdır. Özet olarak, kaplama banyosundaki metal iyonlarının derişimi bu tür kaplamaların kimyasal bileşimi üzerindeki etkileri (i) depolanan metal içeriği ve (ii) Co içeriğinin bir fonksiyonu olarak değerlendirilmektedir. Bu iki faktör, yapılan kaplamaların nihai özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Ni-Co bazlı kaplamaların korozyon performansı oldukça dikkat çekicidir. Ni-Co alaşımlı kaplamalar arzu edilen korozyon performansını sergilemektedir, ilave madde eklenmesi bu performansı artırabilir ve endüstriyel sektörlerde yeni uygulamalara pencere açabilir. Kaplamada optimum parçacık yüklemesi sağlanırsa, bu kaplamaların korozyon özelliklerinde bir iyileşme elde edilebilir. Kaplama matrisinin özellikleri, depolanan parçacıkların özellikleri ve kaplama/alt tabaka ara yüzeyinin kalitesi, Ni-Co alaşımlı matris kompozit kaplamaların korozyon özelliklerini belirleyen üç ana parametredir (Safavi vd., 2020).

4.4.3. NiCoFe alaşım kaplama

NiCoFe alaşımı, olağanüstü manyetizma performansı, süper fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle dikkat çeken önemli bir geçiş metal alaşımıdır. NiCoFe alaşımı, mekanik alaşımlama, DC ark plazması, şablon, elektrokaplama gibi birçok yolla hazırlanabilir. NiCoFe 'nin elektrokaplaması genellikle diğer yöntemlerden çok daha ucuz ve basit olduğundan, araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Elektrokaplama ile hazırlanan

NiCoFe üçlü alaşımı yüksek doyunluk indüksiyon yoğunluğuna (Bs), düşük zorlayıcı kuvvete (Hc) sahiptir. Sertliği, korozyon direnci ve yüzeysel parlaklığı sert krom kaplamalara yakındır. Belirli bir dereceye kadar yaygın olarak kullanılan sert krom kaplamanın yerini alabilir. Bununla birlikte, NiCoFe alaşım film elektrokaplama ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır.

Elektrokaplama NiCoFe'nin endüstriyel uygulamalarına ek olarak, ikili ve üçlü NiCoFe alaşımlarının elektrokaplama, Fe grubu metallerin “anormal birikimi” olarak adlandırılan kendine özgü davranışları nedeniyle akademik ilgi alanıdır. NiCoFe'nin anormal birikimi, daha az asil bir metalin (yani Fe, Co) daha asil bir metalden (Ni) daha hızlı birikmesi fenomeni ile karakterize edilir. Başka bir deyişle, Ni'nin ökeltmesi Co ve/veya Fe'nin ökeltmesiyle büyük ölçüde engellenir. Benzer bir olgu Co ve Fe arasında da mevcuttur (Abou-Krishna vd., 2012).

Bu yüksek lisans tezi kapsamında düşük karbonlu elik üzerine NiCoFe alaşım kaplama elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiş ve banyo çözeltisini oluşturan kimyasalların çözeltideki derişimlerinin kaplamanın korozyon direnci üzerindeki etkisi incelenerek en iyi kaplama banyosu çözeltisi bulunmuştur.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Malzemeler

Deneylerde kaplama altlığı olarak otomotiv ve beyaz eşya üretiminde yaygın olarak kullanılan düşük karbonlu çelik (DKP) levhalar tercih edilmiştir. DKP sac levhalar, kimyasal olarak %0,08 C, %0,65 Mn, %0,01 P, %0,006 S, %0,01 Si ve %0,05 Al içermektedirler. Kalınlığı 1,18 mm olan levhalar 48 x 22 mm boyutlarında kesilmiş olarak temin edilmiştir.

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar trikloroetilen (Stein Chemicals), aseton (Zag Kimya, %98), sodyum hidroksit (Kimya Lab granül %98), sodyum karbonat (Kimya Lab %99,6), sodyum lauril sülfat (SLS) (Zag Kimya, %100), sülfürik asit (Merck, %95-98), nikel sülfat heksahidrat (Zag Kimya, >%99), nikel klorür heksahidrat (Zag Kimya, %99), demir II sülfat heptahidrat (Zag Kimya %95-97), kobalt sülfat heptahidrat (Zag Kimya, %100), borik asit (Zag Kimya, %99,8) ve fosforik asit (Reidel-deHaen, %85)'dir.

5.2. Yöntem

5.2.1. Kaplama ön hazırlığı

Kaplamalardan önce DKP levhalar polisajla yüzeyleri ayna gibi olacak şekilde parlatılmıştır. Parlatılmış levhalar yağ alma aşamasında ultrasonik banyoda 70°C'de trikloroetilen içerisinde 15 dakika süreyle temizlenmiştir. Yağı alınan levhalar deiyonize suda (18 MOhm) durulanmıştır. Durulanan levhalar 35 g/L NaOH, 25 g/L Na₂CO₃ ve 5 g/L SLS içeren yağ alma banyosuna daldırılmıştır. Yağ alma banyosu 70°C'de ultrasonik banyoda 20 dakika süreyle bekletilmiştir. Sıcak yağ alma banyosundan çıkarılan levhalar ultra saf suda durulandıktan sonra elektrokimyasal yağ alma banyosuna daldırılmıştır. Elektrokimyasal yağ alma banyosu 35 g/L NaOH ve 25 g/L Na₂CO₃ içermektedir. Bu aşamada levhalar katoda, paslanmaz çelik bir levha da anoda bağlanmış ve 0,5 A akımda ve 60 °C'de 10 dakika süreyle yıkanmıştır. Elektrokimyasal yağ alma banyosundan çıkarılan levhalar deiyonize suyla durulanmıştır. Durulanan levhalar hacimce %10'luk sülfürik asit çözeltisine daldırılıp çıkarılarak pasivize edilmiştir. Pasivizasyondan sonra deiyonize suyla durulanan levhaların üzerindeki su kurularak kaplama işleminde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

5.2.2. Kaplama

Kaplama işlemi için kullanılan banyo bileşimi Taguchi deney tasarım yöntemine göre yapılan deney planlamasına göre hazırlanmıştır. Söz konusu deney planında altı adet parametre ve bunların beş seviyesi ele alınmıştır (Bkz. Tablo 5.1). Buna göre oluşturulan deney tasarım planı L_{25} ortogonal dizinine karşılık gelmektedir. Deney tasarım planı Tablo 5.2’de verilmiştir. Deneyler Tablo 5.2’de verilen sırada değil kontrol edilemeyen etkilere uzaklaşmak için rassallaştırılmış olarak yürütülmüştür. Parametre ve seviyelerine karşılık gelen çözeltilerin derişimleri de Tablo 5.3’de yer almaktadır. Örneğin $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ parametresinin üçüncü seviyesi 0,050 M’dir.

Tablo 5.1. Deney tasarımını oluşturmada kullanılan parametre ve seviyeleri

Çözelti	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	H_3PO_4
NiCoFe	1	1	1	1	1	1
NiCoFe	2	2	2	2	2	2
NiCoFe	3	3	3	3	3	3
NiCoFe	4	4	4	4	4	4
NiCoFe	5	5	5	5	5	5

Tablo 5.2. Deney tasarımını oluşturmada kullanılan parametre ve seviyelerine karşılık gelen derişim değerleri

Çözelti	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, M	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, M	H_3BO_3 , M	H_3PO_4 , M
NiCoFe	0,400	0,100	0,040	0,050	0,005	0,200
NiCoFe	0,450	0,150	0,045	0,075	0,075	0,300
NiCoFe	0,500	0,200	0,050	0,100	0,010	0,400
NiCoFe	0,550	0,250	0,055	0,125	0,013	0,500
NiCoFe	0,600	0,300	0,060	0,150	0,015	0,600

Tablo 5.3. *L₂₅ ortogonal dizininde oluşturulan deney planlaması*

Deney No.	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ BO ₃	H ₃ PO ₄
1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4	4
5	1	5	5	5	5	5
6	2	1	2	3	4	5
7	2	2	3	4	5	1
8	2	3	4	5	1	2
9	2	4	5	1	2	3
10	2	5	1	2	3	4
11	3	1	3	5	2	4
12	3	2	4	1	3	5
13	3	3	5	2	4	1
14	3	4	1	3	5	2
15	3	5	2	4	1	3
16	4	1	4	2	5	3
17	4	2	5	3	1	4
18	4	3	1	4	2	5
19	4	4	2	5	3	1
20	4	5	3	1	4	2
21	5	1	5	4	3	2
22	5	2	1	5	4	3
23	5	3	2	1	5	4
24	5	4	3	2	1	5
25	5	5	4	3	2	1

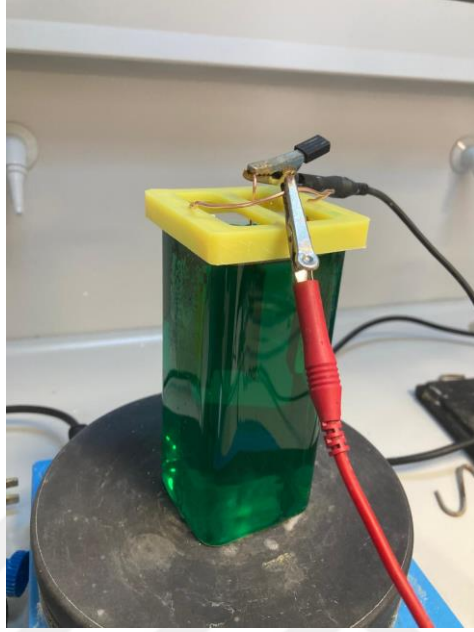
Levhaların kaplanması 300 mL hacminde 5 x 5 cm ölçülerinde borosilikat cam reaktör kullanılmıştır. Cam reaktörün üzerine yerleştirilen kestamit kapaktaki uygun yerlere anot ve katot bağlantıları yapılmıştır. Anot olarak iki adet saf döküm nikel plakalar asılmış olup, ortaya katot olarak kaplanacak levha yerleştirilmiştir (Bkz. Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Elektrokimyasal kaplama reaktörü ve bileşenleri

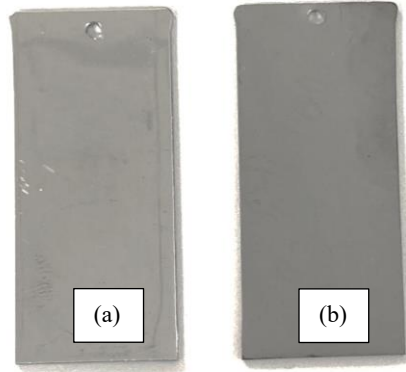
Deney planına göre hazırlanan banyo çözeltileri reaktöre konulmuş ve manyetik olarak karıştırılan çözeltinin sıcaklığının 60°C'e gelmesi beklenmiştir. Deneyler sırasında kaplama banyosunun sıcaklığının 60°C olarak seçilmesinde Li vd. tarafından yapılan çalışma dikkate alınmıştır (Li vd., 2022). Kaplama sıcaklığına ulaşıldıktan sonra çözelti pH'ı ölçülmüştür. Deneyler sırasındaki çözelti pH'ı 2,5-3 arasında sabit tutulmuştur (Li vd., 2022). Çözelti pH'ı hacimce %10'luk sülfürik asit çözeltisiyle ayarlanmıştır. Kaplama süresince sıcaklık ve pH belirli aralıklarla ölçülerek kontrol edilmiştir.

İstenilen çözelti sıcaklığına ulaşıldıktan sonra Agilent E3633A güç kaynağı kullanılarak, 2 A sabit akım altında 90 dakika süreyle kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 5.2).



Şekil 5.2. *Kaplama işlemi*

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra kaplanmış levha deiyonize suyla durulandıktan sonra 40°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kurutulmuş ve EDX analizi ve korozyon testleri için plastik kilitli bir torbada muhafaza edilmiştir (Bkz. Şekil 5.3).



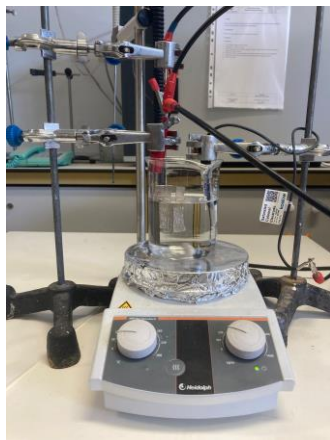
Şekil 5.3. *(a) Kaplamadan önceki ve (b) kaplamadan sonraki levhalar*

5.2.3. SEM-EDX analizi

Kaplanan levhalardaki kaplama bileşimi Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yer alan EDX Mikroanalizörü (INCA Energy; Oxford Instruments) bulunan Geri Saçılımlı Elektron SEM (FEG-SEM; Zeiss Supra 50 VP) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmalarda 15 kilovolt (kV) voltaj kullanmıştır. Tüm numunelere çift taraflı karbon bant yapıştırılmış ve SEM'e yerleştirilerek elementel bileşiminin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bileşen ölçümleri kaplanan levhanın üst, orta ve alt kısımları taranarak gerçekleştirilmiş olup, korozyon testlerinde bu üç bölgedeki bileşimin aritmetik ortalaması esas alınmıştır.

5.2.4. Korozyon testleri

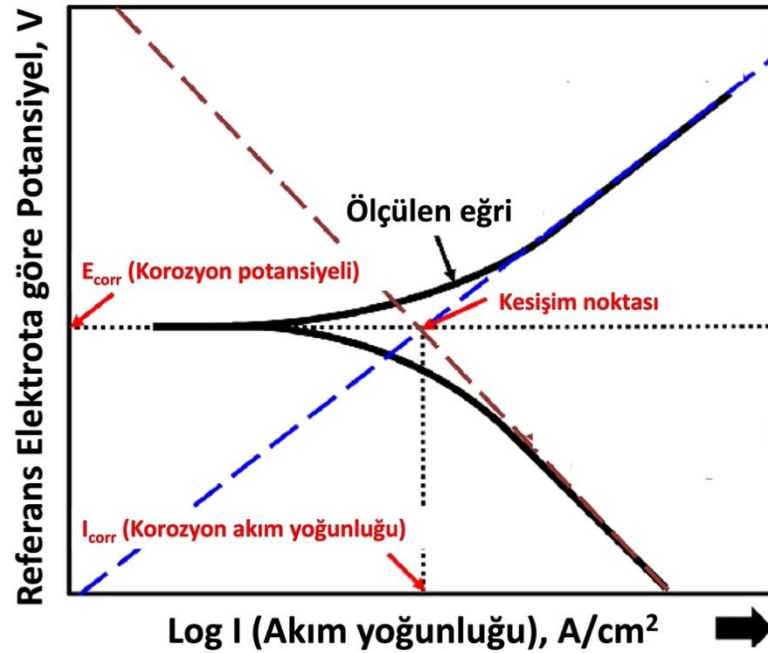
EDX analiziyle bileşimi belirlenen kaplamaların korozyon dayanımları Solartron Tam Elektrokimyasal ölçüm sistemi yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümler sırasında ağırlıkça %3,5 NaCl içeren ve deiyonize suyla hazırlanan 350 mL hacminde bir çözelti kullanılmıştır. Korozyon testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, çözelti manyetik olarak 250 rpm hızla karıştırılmıştır. Korozyon testlerinde çalışan elektrot (working electrode) olarak kaplanmış levha, karşıt elektrot (counter electrode) olarak platin kafes ve referans elektrodu (reference electrode) olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır (Bkz. Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Korozyon ölçüm hücresi ve deney düzeneği

Ölçümler açık devre potansiyeline göre -0.25 - 0.25 mV aralığında potansiyodinamik olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçları yarı logaritmik olarak potansiyele karşı akım yoğunluğunu içeren Tafel eğrileri olarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikler kullanılarak korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) Corrview yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalardan elde edilen sonuca göre en iyi korozyon dayanımına sahip kaplamalar tespit edilmiştir.

Tafel ekstrapolasyon analizi, korozyon testleri sırasında meydana gelen yükseltgeme-indirgeme reaksiyonu hakkında ayrıntılı bilgi edinmemize yardımcı olması açısından önemlidir. Tafel ekstrapolasyonunda (Bkz. Şekil 5.5) korozyon hızlarının katodik çizgisi ile anodik çizginin kesişiminden hesaplanabileceğini bildirmiştir (Subramanian vd., 2009). Bu kesişim noktasına karşılık gelen potansiyel, korozyon potansiyeli, akım yoğunluğu ise korozyon akım yoğunluğu olarak adlandırılmaktadır. Korozyon akım yoğunluğu ne kadar küçükse kaplamanın korozyon direnci de o mertebede yüksektir. Bu bakımdan yüksek bir korozyon direncinin düşük korozyon akım yoğunluğu ile ilişki olduğu söylenebilir.

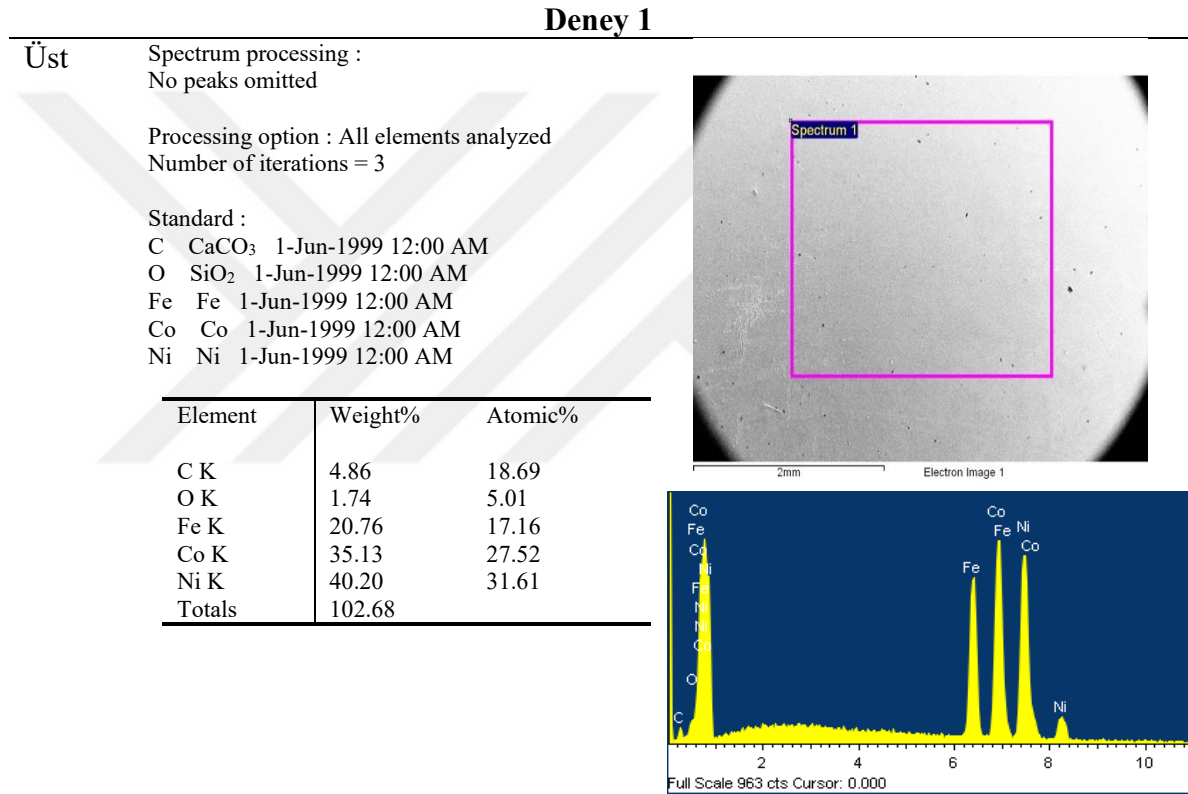


Şekil 5.5. Genel olarak Tafel ekstrapolasyon grafiği

6. SONUÇLAR

6.1. EDX Ölçümleri

Deney planına göre üretilen kaplamaların EDX analiz sonuçları Tablo 6.1’de özetlenmiştir. Ayrıca üç farklı deney sonucunda elde edilen EDX ölçüm sonuçları da örnek olarak Şekil 6.1-6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.1. Deney 1'e ait EDX ölçüm sonuçları

Deney 10

Orta Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.275 keV

Processing option : All elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 3

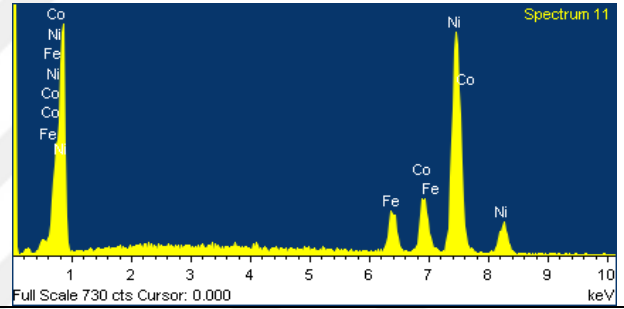
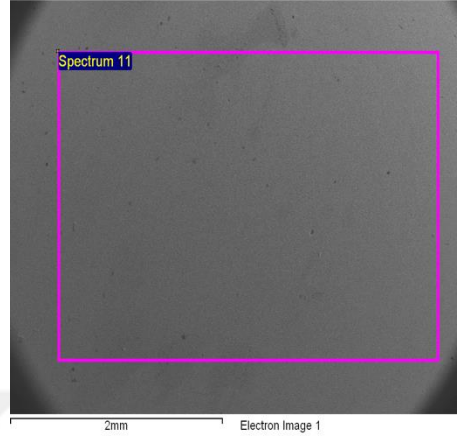
Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

EElement	Weight%	Atomic%
Fe K	8.20	8.59
Co K	15.22	15.11
Ni K	76.58	76.30
Totals	100.00	



Şekil 6.2. Deney10'a EDX ölçüm sonuçları

Deney 20

Alt

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements
analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

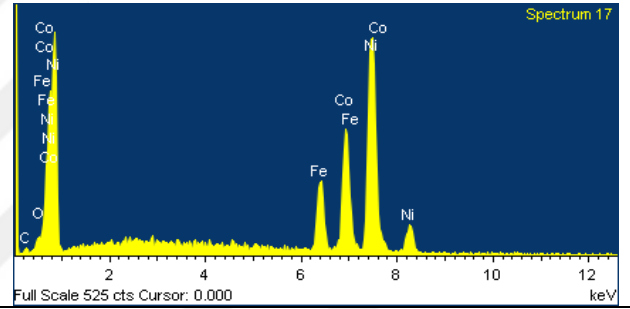
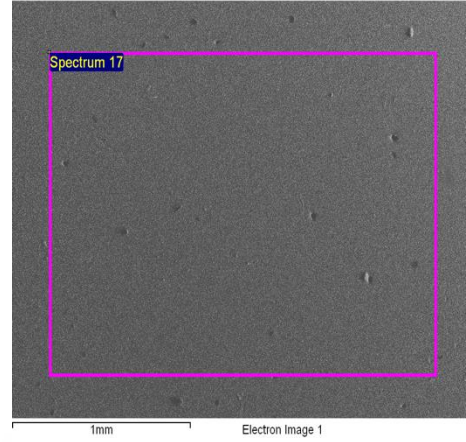
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	1.91	8.39
O K	1.25	4.11
Fe K	10.85	10.26
Co K	26.29	23.55
Ni K	59.70	53.69
Totals	100.00	



Şekil 6.3. Deney 20'e ait EDX ölçüm sonuçları

Tablo 6.1. Deney numaralarına göre yapılan kaplamaların EDX analiz sonuçları

Deney No.	Konum	C, %ağır.	O, %ağır.	Fe, %ağır.	Co, %ağır.	Ni, %ağır.	Toplam, %
1	Üst	4,86	1,74	20,76	35,13	40,20	102,69
	Orta	2,49	0,94	19,31	31,48	38,13	92,35
	Alt	6,38	1,08	20,14	30,78	34,31	92,69
2	Üst	3,58	1,52	6,09	10,53	73,73	95,45
	Orta	3,29	1,04	6,96	16,83	64,57	92,69
	Alt	3,37	0,87	7,16	18,37	63,46	93,23
3	Üst	4,39	0,98	11,58	24,54	66,27	107,76
	Orta	3,24	0,89	11,27	22,31	66,97	104,68
	Alt	1,85	1,24	13,92	25,89	59,78	102,68
4	Üst	3,38	1,01	12,85	25,61	77,26	120,11
	Orta	4,95	1,48	14,48	27,63	69,55	118,09
	Alt	3,06	0,99	16,26	30,58	64,82	115,71
5	Üst	3,68	1,31	13,92	25,16	69,52	113,59
	Orta	2,72	1,25	13,69	24,75	68,95	111,36
	Alt	4,59	1,92	16,78	27,30	63,59	114,18
6	Üst	6,64	2,53	29,05	31,54	46,63	116,39
	Orta	6,31	1,75	27,88	31,81	49,83	117,58
	Alt	7,09	1,85	31,44	29,18	47,16	116,72
7	Üst	0,00	0,00	18,59	30,55	50,86	100,00
	Orta	0,00	0,00	19,64	30,42	49,94	100,00
	Alt	0,00	0,00	21,77	32,00	46,23	100,00
8	Üst	0,00	0,00	11,15	24,84	64,01	100,00
	Orta	0,00	0,00	9,17	22,08	68,75	100,00
	Alt	0,00	0,00	11,91	28,82	59,28	100,01
9	Üst	0,00	0,00	6,32	27,57	66,11	100,00
	Orta	0,00	0,00	6,79	27,36	65,84	99,99
	Alt	0,00	0,00	6,90	29,12	63,98	100,00
10	Üst	0,00	0,00	7,80	14,77	77,44	100,01
	Orta	0,00	0,00	8,20	15,22	76,58	100,00
	Alt	0,00	0,00	8,31	14,99	76,70	100,00
11	Üst	0,00	0,00	16,80	31,91	51,29	100,00
	Orta	0,00	0,00	16,67	34,55	48,78	100,00
	Alt	0,00	0,00	17,04	34,70	48,26	100,00
12	Üst	0,00	0,00	9,66	32,29	58,05	100,00
	Orta	0,00	0,00	9,69	30,82	59,49	100,00
	Alt	0,00	0,00	10,85	31,83	57,32	100,00
13	Üst	0,00	0,00	10,36	25,53	64,10	99,99
	Orta	0,00	0,00	12,17	29,81	58,02	100,00
	Alt	0,00	0,00	12,69	32,07	55,23	99,99
14	Üst	0,00	0,00	9,43	13,60	76,97	100,00
	Orta	0,00	0,00	11,25	16,50	72,25	100,00
	Alt	0,00	0,00	12,24	18,38	69,38	100,00

Tablo 6.1. (Devam) Deney numaralarına göre yapılan kaplamaların EDX analiz sonuçları

Deney No.	Konum	C, %ağır.	O, %ağır.	Fe, %ağır.	Co, %ağır.	Ni, %ağır.	Toplam, %
15	Üst	0,00	0,00	10,93	15,52	73,55	100,00
	Orta	0,00	0,00	10,87	15,39	73,74	100,00
	Alt	0,00	0,00	11,84	18,57	69,58	99,99
16	Üst	0,00	1,37	10,23	27,21	61,19	100,00
	Orta	3,14	1,45	10,75	30,11	54,55	100,00
	Alt	2,65	0,47	12,94	35,01	48,92	99,99
17	Üst	3,96	0,86	14,90	32,67	47,61	100,00
	Orta	1,43	1,46	15,33	32,98	48,80	100,00
	Alt	2,62	1,37	17,29	33,96	44,76	100,00
18	Üst	2,21	1,90	14,05	18,30	63,55	100,01
	Orta	2,42	1,42	13,27	17,19	65,70	100,00
	Alt	2,20	1,14	13,71	17,94	65,01	100,00
19	Üst	2,69	0,65	11,39	15,19	70,08	100,00
	Orta	3,35	1,22	11,86	16,48	67,09	100,00
	Alt	5,67	1,42	13,86	18,62	60,43	100,00
20	Üst	2,81	0,87	8,81	23,10	64,41	100,00
	Orta	3,41	1,30	9,50	22,67	63,12	100,00
	Alt	1,91	1,25	10,85	26,29	59,70	100,00
21	Üst	2,29	1,00	8,71	9,93	78,07	100,00
	Orta	2,44	1,35	8,23	14,15	73,83	100,00
	Alt	3,63	1,05	9,28	15,86	70,17	99,99
22	Üst	2,54	1,46	8,49	6,34	81,18	100,01
	Orta	2,36	1,04	9,35	9,42	77,82	99,99
	Alt	2,55	0,86	10,31	10,52	75,76	100,00
23	Üst	2,64	0,81	11,73	23,81	61,01	100,00
	Orta	1,87	1,26	12,31	24,89	59,67	100,00
	Alt	4,09	2,09	12,85	23,81	57,16	100,00
24	Üst	3,74	2,16	10,38	20,75	62,97	100,00
	Orta	2,67	1,16	8,94	20,06	67,17	100,00
	Alt	3,08	1,72	10,09	19,71	65,40	100,00
25	Üst	2,80	1,36	9,83	15,21	70,81	100,00
	Orta	2,34	1,20	9,71	17,13	69,62	100,00
	Alt	3,34	1,43	10,63	17,48	67,12	100,00

Tablo 6.1’de verilen EDX sonuçları, kaplamalardaki Fe miktarının yaklaşık olarak ağırlıkça %6-30, Co miktarının ağırlıkça %6-35 ve Ni miktarının ağırlıkça % 40-80 aralığında değiştiğini göstermektedir. Her bir kaplamadaki her bir bileşenin böylesine geniş bir aralıkta değişmesi hem kaplama banyosundaki çözelti derişimlerinden hem de Fe grubu elementlerin elektrokimyasal olarak kaplanması sırasındaki anomalilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu anormal davranış kaplamaların korozyon testlerinin yürütülmesi sonucunda elde edilen verilerdeki değişimi de açıklamaktadır.

EDX ölçümlerinden elde edilen sonuçlar eşdeğer ağırlık (EW) ve alaşım yoğunluk (ρ_a) hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu değerler, korozyon ölçümleri sonucunda elde edilen Tafel eğrilerinden E_{corr} ve I_{corr} değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Metal alaşımlar için eşdeğer ağırlık hesaplamasında Eşitlik 6.1 kullanılmıştır.

$$EW = \frac{1}{\sum(n_i f_i / W_i)} \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte f_i , alaşımdaki i elementinin kütle kesri, W_i , alaşımdaki i elementinin atom ağırlığı ve n_i , alaşımdaki i elementinin valansıdır. EDX ölçümlerinde üç bölgeden alınan kütle kesirleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen bağımsız eşdeğer ağırlıklarının aritmetik ortalaması, ortalama eşdeğer ağırlık olarak korozyon testlerinde kullanılmıştır.

Kaplamaların yoğunlukları ise EDX analizindeki kütle kesirleri ve elementlerin saf haldeki yoğunlukları temel alınarak Eşitlik 6.2'den hesaplanmıştır.

$$\rho_a = \sum \rho_i f_i \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte ρ_a , alaşımın yoğunluğu, ρ_i alaşımı oluşturan i elementin yoğunluğudur. EDX ölçümlerinde üç bölgeden alınan kütle kesirleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen bağımsız yoğunluk değerlerinin aritmetik ortalaması, ortalama yoğunluk olarak korozyon testlerinde kullanılmıştır.

Yapılan ölçüm ve hesaplamalardan elde edilen eşdeğer ağırlıklar ve yoğunluklar Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. Eşdeğer ağırlık ve yoğunluklar

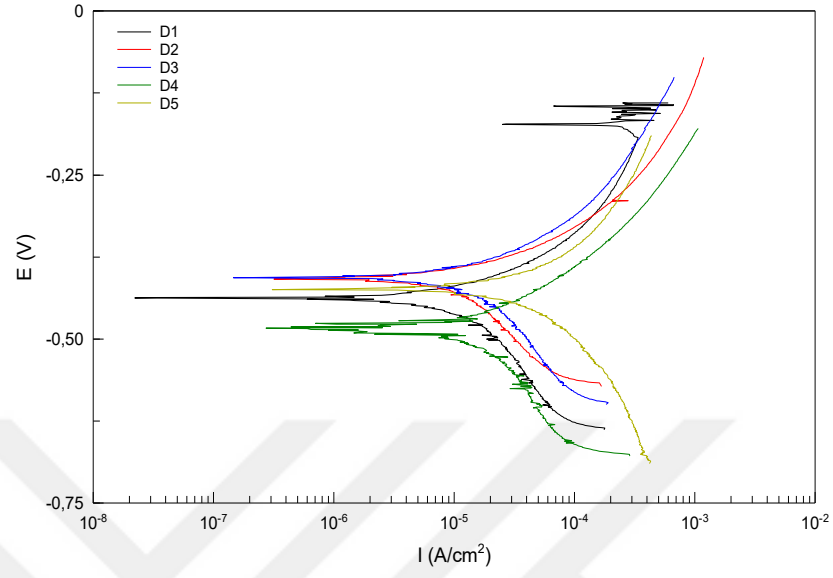
Deney No.		Eşdeğer Ağırlık (g/mol)	Ortalama Eşdeğer Ağırlık (g/mol)	Yoğunluk (g/cm³)	Ortalama Yoğunluk (g/cm³)
1	Üst	19,97	20,28	8,22	8,24
	Orta	23,05		8,41	
	Alt	17,84		8,11	
2	Üst	21,35	21,66	8,45	8,48
	Orta	21,82		8,49	
	Alt	21,81		8,50	
3	Üst	21,16	22,76	8,44	8,49
	Orta	22,59		8,51	
	Alt	24,53		8,53	
4	Üst	23,03	22,39	8,53	8,47
	Orta	20,86		8,38	
	Alt	23,27		8,50	
5	Üst	22,22	22,20	8,46	8,43
	Orta	23,48		8,51	
	Alt	20,90		8,33	
6	Üst	18,68	18,81	8,07	8,10
	Orta	19,28		8,16	
	Alt	18,47		8,07	
7	Üst	29,11	29,09	8,70	8,69
	Orta	29,09		8,69	
	Alt	29,06		8,67	
8	Üst	29,21	29,22	8,78	8,79
	Orta	29,23		8,81	
	Alt	29,20		8,77	
9	Üst	29,28	29,28	8,83	8,83
	Orta	29,28		8,83	
	Alt	29,28		8,83	
10	Üst	29,25	29,24	8,82	8,82
	Orta	29,24		8,82	
	Alt	29,24		8,82	
11	Üst	29,13	29,14	8,72	8,72
	Orta	29,14		8,72	
	Alt	29,13		8,72	
12	Üst	29,24	29,23	8,79	8,79
	Orta	29,24		8,80	
	Alt	29,22		8,78	
13	Üst	29,22	29,21	8,79	8,77
	Orta	29,20		8,77	
	Alt	29,19		8,76	
14	Üst	29,22	29,20	8,81	8,79
	Orta	29,20		8,79	
	Alt	29,19		8,78	
15	Üst	29,20	29,20	8,79	8,79
	Orta	29,20		8,79	
	Alt	29,19		8,78	
16	Üst	28,20	24,64	8,67	8,55
	Orta	22,25		8,45	
	Alt	23,47		8,54	

Tablo 6.2. (Devam) Eşdeğer ağırlık ve yoğunluklar

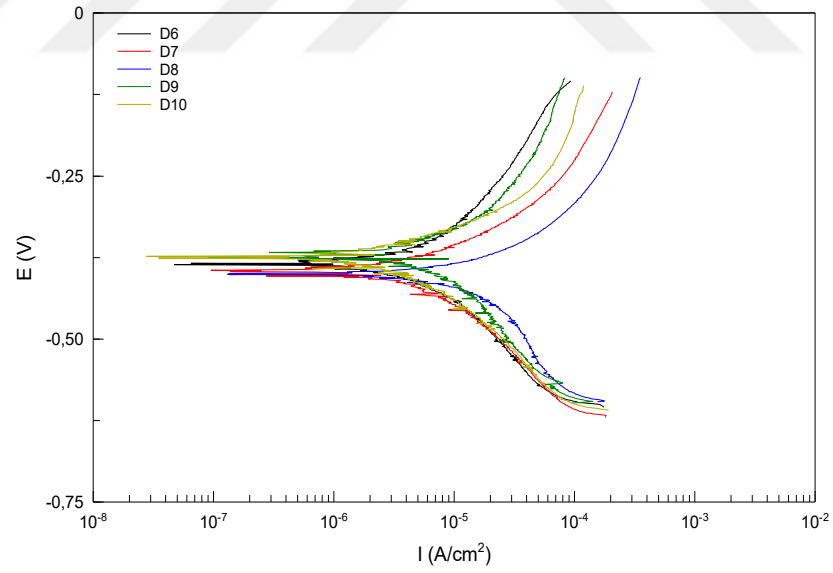
Deney No.		Eşdeğer Ağırlık (g/mol)	Ortalama Eşdeğer Ağırlık (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Yoğunluk (g/cm ³)
17	Üst	21,31	23,13	8,40	8,44
	Orta	25,06		8,51	
	Alt	23,03		8,42	
18	Üst	23,45	23,56	8,44	8,48
	Orta	23,36		8,48	
	Alt	23,86		8,51	
19	Üst	23,31	21,46	8,55	8,42
	Orta	22,03		8,45	
	Alt	19,03		8,26	
20	Üst	23,04	23,11	8,54	8,52
	Orta	21,93		8,46	
	Alt	24,34		8,55	
21	Üst	23,82	22,98	8,58	8,53
	Orta	23,40		8,54	
	Alt	21,72		8,47	
22	Üst	23,18	23,43	8,52	8,55
	Orta	23,68		8,56	
	Alt	23,44		8,55	
23	Üst	23,32	22,79	8,53	8,46
	Orta	24,39		8,53	
	Alt	20,66		8,31	
24	Üst	21,10	22,15	8,35	8,44
	Orta	23,12		8,53	
	Alt	22,22		8,44	
25	Üst	22,81	22,80	8,49	8,49
	Orta	23,64		8,54	
	Alt	21,97		8,44	

6.2. Korozyon Testleri

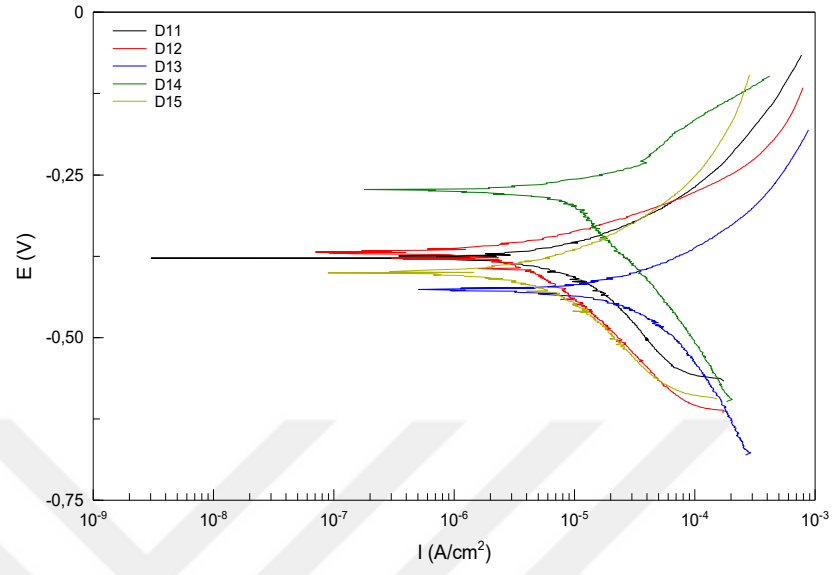
Tablo 5.3’de verilen deney planlamasına göre hazırlanan kaplamaların korozyon testlerinden elde edilen Tafel eğrileri Şekil 6.4-6.8’de verilmiştir.



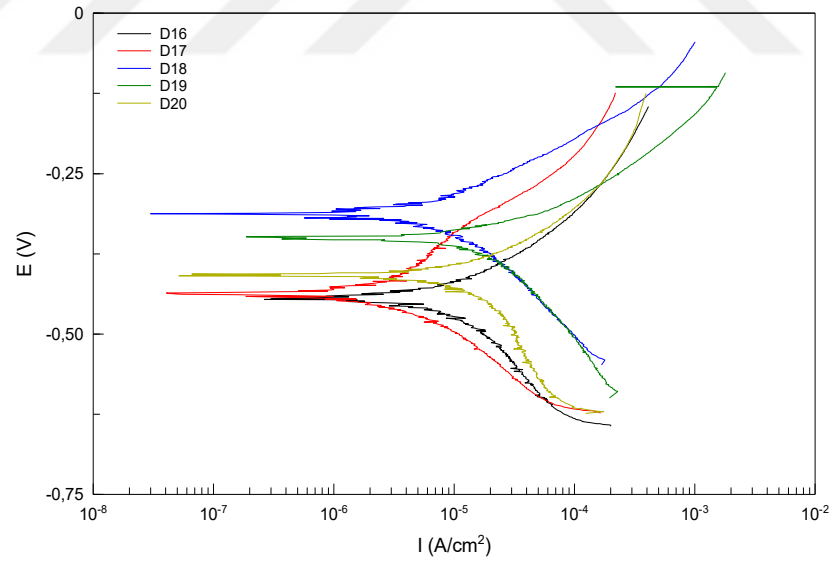
Şekil 6.4. Deney1-Deney5’de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri



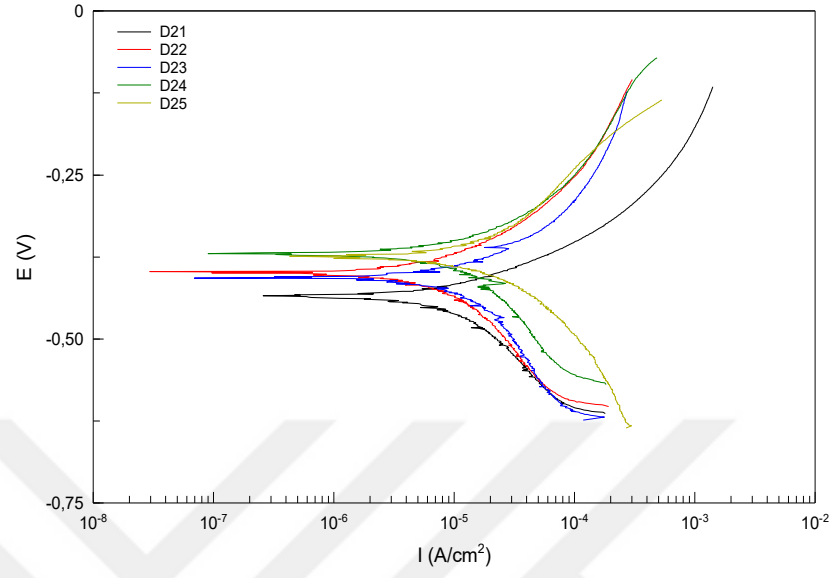
Şekil 6.5. Deney6-Deney10’da yapılan kaplamaların Tafel grafikleri



Şekil 6.6. Deney11-Deney15’de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri



Şekil 6.7. Deney16-Deney20’de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri



Şekil 6.8. Deney21-Deney25’de yapılan kaplamaların Tafel grafikleri

Tablo 5.3’de belirtilen deney koşullarına göre hazırlanan kaplamalar için yapılan korozyon testlerinden elde edilen E_{corr} , I_{corr} , B_a , B_c ve korozyon hızı değerleri Tablo 6.3’de özetlenmiştir.

Tablo 6.3. Korozyon testlerinden elde edilen sonuçların özeti

Deney No.	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²) x 10 ⁵	Ba(mV)	Bc(mV)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
1	-0,43736	1,722	131,6	308,1	0,1389
2	-0,4081	2,070	115,9	353,8	0,1733
3	-0,40609	1,463	116,5	202,5	0,1285
4	-0,4838	1,147	104,1	187,7	0,0993
5	-0,42421	9,785	297,8	376,9	0,8443
6	-0,38316	0,195	109,9	110,8	0,0149
7	-0,39507	0,301	91,6	125,4	0,0330
8	-0,40012	3,745	207,6	713,4	0,4080
9	-0,37274	0,283	110,9	125,9	0,0307
10	-0,37382	0,118	75,9	93,7	0,0128
11	-0,37769	1,281	123,1	244,6	0,1403
12	-0,36992	0,119	57,5	98,8	0,0129
13	-0,42604	4,457	143,3	296,6	0,4864
14	-0,27313	1,937	134,3	533,2	0,2108
15	-0,3987	0,663	115,3	195,2	0,0722
16	-0,44518	1,463	157,6	266,8	0,1382
17	-0,43658	0,361	183,7	135,3	0,0324
18	-0,31245	0,392	82,1	116,1	0,0357
19	-0,35014	1,279	84,7	164,0	0,1068
20	-0,40908	0,881	104,8	186,3	0,0783
21	-0,43408	1,395	99,5	242,3	0,1232
22	-0,40021	0,467	102,5	140,7	0,0419
23	-0,40514	0,135	37,1	87,6	0,0119
24	-0,36988	2,182	170,1	361,6	0,1877
25	-0,37394	3,767	288,1	247,2	0,3315

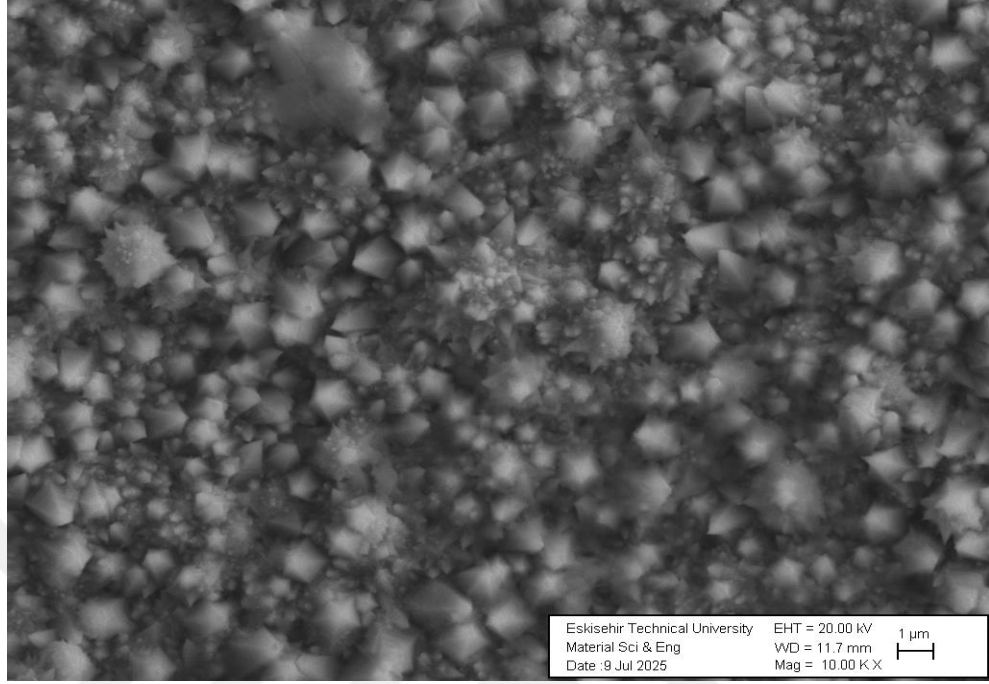
Tafel ekstrapolasyon eğrileri ve bunlardan elde edilen korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) incelendiğinde en yüksek korozyon direnci gösteren kaplamanın Deney 10'da yapılan kaplama olduğu görülmektedir. Ayrıca bu verilerden elde edilen korozyon hızının da 0,0128 mm/yıl olduğu hesaplanmıştır.

6.3 SEM Görüntüleri

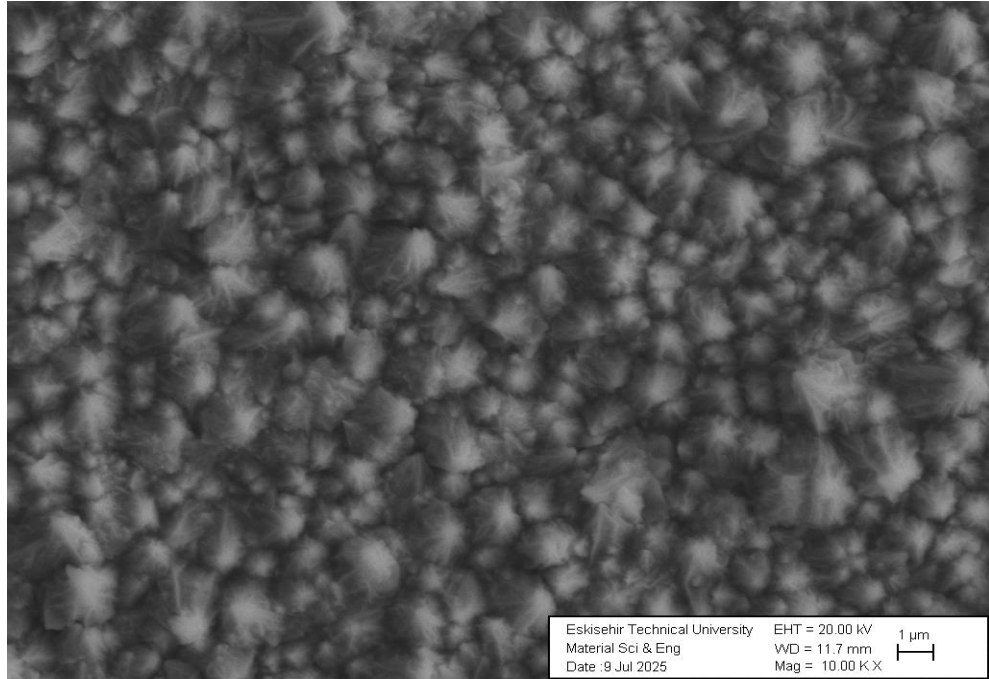
SEM-EDX görüntülemeleri incelendiğinde 6 ve 11 no'lu kaplamalardaki Ni ve Co içeriklerinin birbirine yakın olduğu ancak 6 no'lu kaplamadaki Fe içeriğinin 11 no'lu kaplamadaki Fe içeriğinin yaklaşık olarak iki katı olduğu görülmektedir (Bkz. Tablo 6.4). SEM görüntüsünde bu durumun yüzey morfolojisinde farklılık yarattığı ve 11 no'lu kaplamanın daha küçük parçacıklardan oluşarak daha homojen bir yüzey kaplaması elde edildiği görülmektedir (Bkz. Şekil 6.11). Ancak korozyon hızları göz önüne alındığında 6 no'lu kaplamadaki piramidal morfolojinin ağırlıkta olmasının korozyon hızını azaltmaya yönelik olumlu bir katkı yaptığı da düşünülmektedir (Bkz. 6.9). Benzer durum, yani piramidal yapıya sahip 6, 10 ve 23 no'lu kaplamalar için de geçerlidir (Bkz. Şekil 6.9, 6.10 ve 6.13). Korozyon hızları göz önüne alındığında benzer metal alaşımı miktarına sahip 10 ve 21 no'lu (Şekil 6.12) kaplamalardan 10 no'lu kaplamanın korozyon performansı 21 no'lu kaplamanın korozyon performansına göre yaklaşık olarak 10 kat daha iyidir. Sonuç itibarıyla kaplamaların korozyon performansı sadece kaplamadaki metal alaşım miktarlarıyla değil kaplama banyosu bileşimlerine göre değişen yüzey morfolojisiyle de ilişkili olup kaplama anomalisini destekler nitelikte olduğu düşünülmektedir.

Tablo 6.4. *Değişik kaplama numunelerine ait metal alaşım, I_{corr} ve korozyon hızı değerleri*

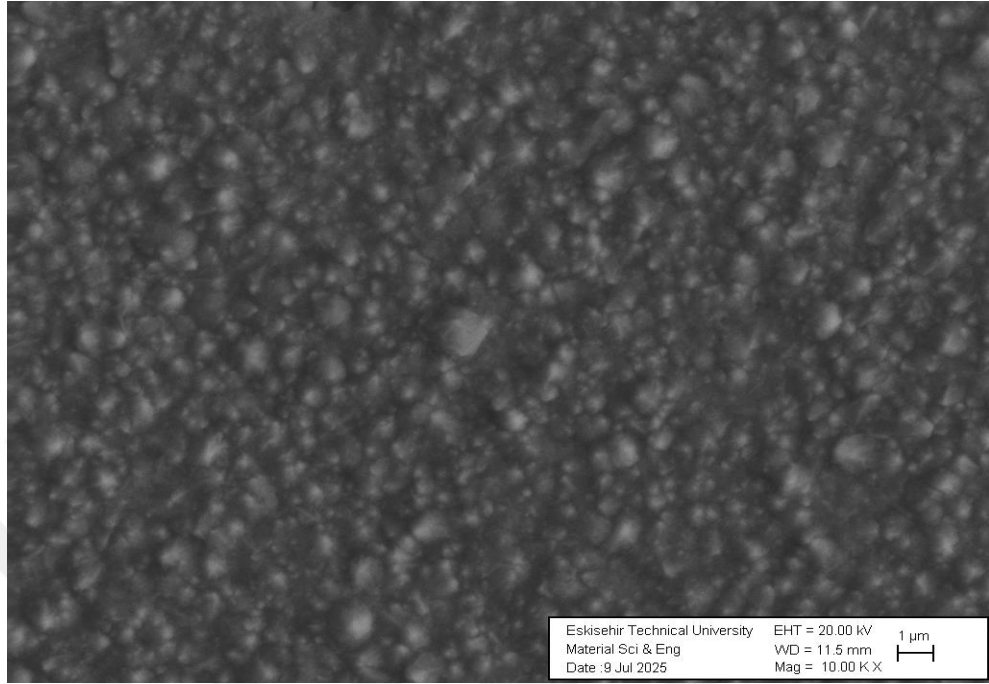
Deney No.	Fe, ortalama ağırlıkça %	Co, ortalama ağırlıkça %	Ni, ortalama ağırlıkça %	I_{corr} , (A/cm ²) x 10 ⁵	Korozyon Hızı, mm/yıl
6	29,46	30,84	47,87	0,195	0,0149
10	8,10	14,99	76,91	0,118	0,0128
11	16,84	33,72	49,44	1,281	0,1403
21	8,74	13,31	74,02	1,395	0,1232
23	12,30	24,17	59,28	0,135	0,0119



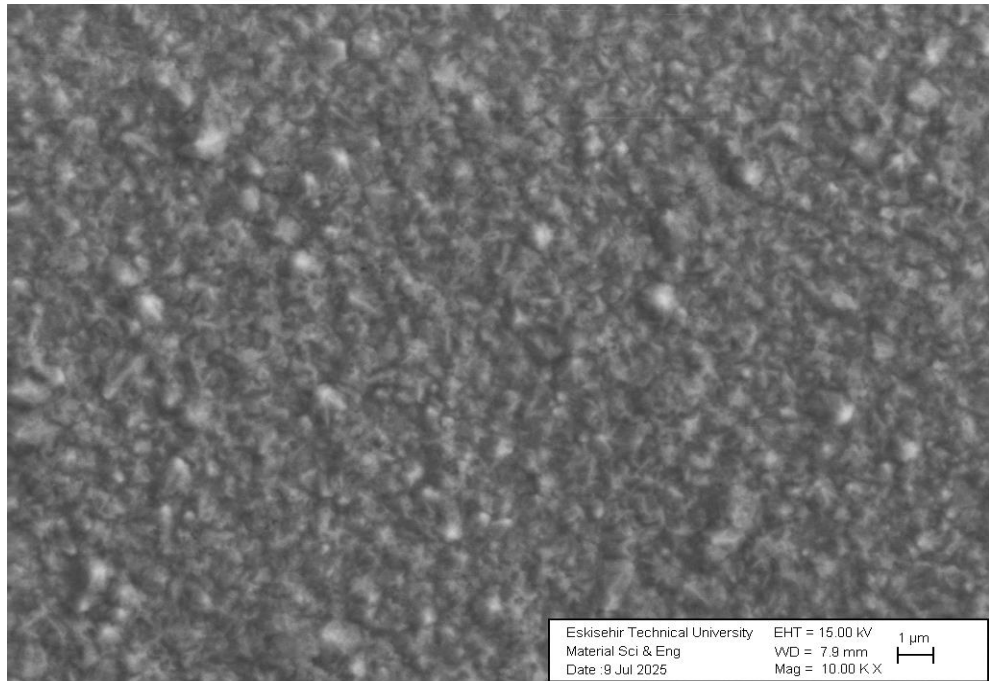
Şekil 6.9. Deney 6'daki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü



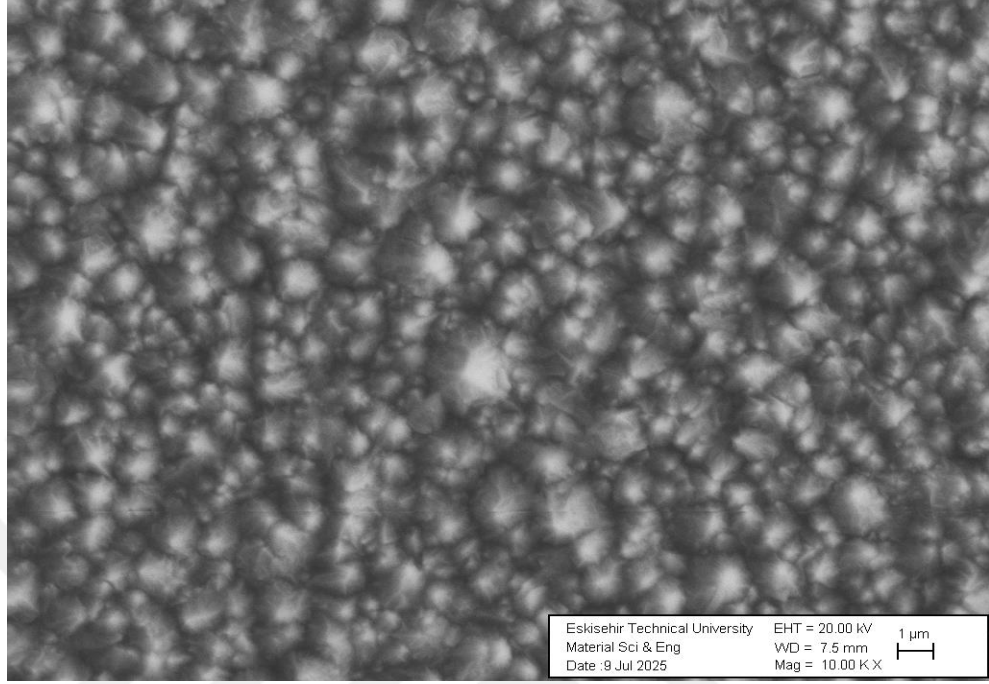
Şekil 6.10. Deney 10'daki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 6.11. *Deney 11'deki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü*



Şekil 6.12. *Deney 21'deki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü*



Şekil 6.13. *Deney 23'daki çözelti banyosunda yapılan kaplamanın SEM görüntüsü*

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek korozyon direncine sahip NiFeCo alaşımlı kaplama elde etmek için sabit pH, sıcaklık ve katot akım yoğunluklarda, farklı $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve H_3PO_4 çözelti derişimlerinin kaplama bileşimi üzerindeki etkisini incelemek amaçlanmıştır.

Deneyler sırasında kaplama banyosunun pH'ı 2,5-3,0 aralığında, kaplama banyosunun sıcaklığı 60°C 'de ve katot akım yoğunluğu ise 2 A'da sabit tutulmuştur.

Deney tasarımına göre planlanan ve yürütülen deneyler sonrasında üretilen elektrokaplama bileşimi EDX analiziyle tespit edilmiş, buradan elde edilen veriler kullanılarak, korozyon testlerinde kullanılan eşdeğer ağırlık ve yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır.

Kaplama banyolarının korozyon testleri oda sıcaklığında, ağırlıkça %3,5 NaCl içeren sulu çözelti içerisinde üç-elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiş ve söz konusu ölçümlerle elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri Corrview yazılımı ile değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda elde edilen sayısal değerlere göre en yüksek korozyon direncine sahip kaplamanın hazırlanmasında kullanılan kaplama banyosunu oluşturan NiSO_4 derişiminin 0,45 M, NiCl_2 derişiminin 0,30 M, CoSO_4 derişiminin 0,04 M, FeSO_4 derişiminin 0,075 M, H_3BO_3 derişiminin 0,03 M ve H_3PO_4 derişiminin ise 0,5M olduğu görülmüştür. Bu kaplama banyosunda yapılan kaplamanın korozyon akım yoğunluğu $1,18 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ olarak ölçülmüş ve bu değer karşılığı olarak 0,0128 mm/yıl korozyon hızı hesaplanmıştır. Abou-Krishna vd. (2012) çelik üzerine uyguladıkları NiCoFe kaplamanın korozyon akım yoğunluğunu $1.72 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, Yu vd. (2024) ise Titanyum plakalar üzerine uyguladıkları NiFeCo kaplamanın minimum korozyon akım yoğunluğunu $19.4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmalar göz önüne alındığında tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların literatürde verilen sonuçlara göre daha iyi olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bundan sonraki çalışmalarda deneyler sırasında sabit tutulan katot akım yoğunluğu değiştirilerek ve elektrokaplama sırasında ultrasonik karıştırma yapılarak korozyon hızının daha da iyileştirilmesi yapılabilir. Kaplama banyosuna eklenecek farklı ilavelerin de korozyon direncine etkisinin incelenmesinden elde edilecek sonuçlar hem ülkemiz endüstrisine hem de küresel akademik çalışmalara katkı sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- Abd El Rehim, S. S., Ibrahim, M. A. M., and Dankeria, M. M. (2002). Electrodeposition of cobalt from gluconate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(9). <https://doi.org/10.1023/A:1020945031502>
- Abou-Krishna, M. M., Assaf, F. H., Khodari, M., and Elkady, E. M. (2012). Corrosion resistance and electrodeposition behavior of electrodeposited nickel-cobalt-iron alloys. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59(4), 170-177. <https://doi.org/10.1108/00035591211241998>
- Baker, B. C., and West, A. C. (1997). Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Nickel-Iron Deposition: I. Experimental Results. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1). <https://doi.org/10.1149/1.1837379>
- Bardal, E. (2004). Corrosion and Protection. in *Corrosion and Protection*. Springer. <https://doi.org/10.1007/b97510>
- Barrera, E., Pardavé, M. P., Batina, N., and González, I. (2000). Formation Mechanisms and Characterization of Black and White Cobalt Electrodeposition onto Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(5). <https://doi.org/10.1149/1.1393435>
- Bockris, J., Reddy, A., and Gamboa-Aldeco, M. (2002). Modern electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrodics. in *Springer Handbooks*.
- Bozzini, B., and D'Urzo, L. (2009). An in-situ SERS study of the interfacial behaviour of coumarin during the electrodeposition of Cobalt. *International Journal of Electrochemical Science*, 4(7). [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)15204-7](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)15204-7)
- Can, A., ve Akyalçın, L. (2022). Alkali Çinko ve Alaşımli Çinko Kaplama Üzerine Çözücü Bazlı Çinko Lamelli Kaplama Uygulaması ile Oluşturulan Çok Katmanlı Kaplamanın Korozyon Önleme Performansı Üzerine Etkisinin İncelenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(2). <https://doi.org/10.31796/ogummf.1074520>
- Davis, J. R. (2000). Nickel, Cobalt, and Their Alloys. in *ASM International: Materials Park, OH*.
- Dolati, A. G., Ghorbani, M., and Afshar, A. (2003). The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00669-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00669-2)
- Dragos-Pinzaru, O., Ghemes, A., Chiriac, H., Lupu, N., Grigoras, M., Riemer, S., and Tabakovic, I. (2017). Magnetic properties of CoPt thin films obtained by electrodeposition from hexachloroplatinate solution. Composition, thickness and substrate dependence. *Journal of Alloys and Compounds*, 718. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.186>

- Dwivedi, D., Lepková, K., and Becker, T. (2017). Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. *RSC Advances*, 7(8), 4580-4610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
- Fauchais, P., and Vardelle, M. (1994). Plasma spraying: Present and future. *Pure and Applied Chemistry*, 66(6). <https://doi.org/10.1351/pac199466061247>
- Fontana, M. G., Greene, N. D., and Klerer, J. (1968). Corrosion Engineering. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(5). <https://doi.org/10.1149/1.2411256>
- Fukui, R., Katayama, Y., and Miura, T. (2011). The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 56(3). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.074>
- Gadad, S., and Harris, T. M. (1998). Oxygen Incorporation during the Electrodeposition of Ni, Fe, and Ni-Fe Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(11). <https://doi.org/10.1149/1.1838861>
- Gezerman, A. O., and Corbacioglu, B. D. (2010). Analysis of the Characteristics of Nickel-Plating Baths. *International Journal of Chemistry*, 2(2). <https://doi.org/10.5539/ijc.v2n2p124>
- Herman H. and Sampath, S. (1996). Thermal spray coatings. In K. H. Stern (Ed.), *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings* (ss. 261-289). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1501-5_10
- Horkans, J. (1981). Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(1). <https://doi.org/10.1149/1.2127385>
- Hu, C.-C., and Bai, A. (2002). The Inhibition of Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys Using Cyclic Voltammetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(11). <https://doi.org/10.1149/1.1511753>
- Ibrahim, M. A. M., and Al Radadi, R. M. (2015). Noncrystalline cobalt coatings on copper substrates by electrodeposition from complexing acidic glycine baths. *Materials Chemistry and Physics*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.058>
- Ispas, A., Matsushima, H., Bund, A., and Bozzini, B. (2011). A study of external magnetic-field effects on nickel-iron alloy electrodeposition, based on linear and non-linear differential AC electrochemical response measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.12.003>
- Jones, D. A. (1996). Principles and prevention of corrosion, Prentice-Hall International, NJ, USA. in *Encephale* (C. 53, Sayı 1).
- Joseph R. Davis. (2000). *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, 2000.

- Kepple, R. K., Mantel, E. R., Klingensmaier, O. J., and Mattson, R. L. (1970). Electrodeposited and hardened iron for rolling contact fatigue applications. *Journal of Tribology*, 92(4). <https://doi.org/10.1115/1.3451471>
- Li, Y., Cai, X., Zhang, G., Xu, C., Guo, W., and An, M. (2022). Optimization of electrodeposition nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings for the replacement of Ni coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 903. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163761>
- Liu, Y., Yu, Y. X., and Zhang, W. De. (2012). Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe₂O₃ thin films prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 59, 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.051>
- Llavona, Á., Pérez, L., Sánchez, M. C., and De Manuel, V. (2013). Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe-Ni alloys in nanopores. *Electrochimica Acta*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.116>
- Manhabosco, T. M., and Müller, I. L. (2008). Influence of saccharin on morphology and properties of cobalt thin films electrodeposited over n-Si(100). *Surface and Coatings Technology*, 202(15). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.042>
- Maniam, K. K., and Paul, S. (2021). Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment. In *Corrosion and Materials Degradation* (C. 2, Sayı 2). <https://doi.org/10.3390/cmd2020010>
- Matlosz, M. (1993). Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(8). <https://doi.org/10.1149/1.2220807>
- Myung, N. V., and Nobe, K. (2001). Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3). <https://doi.org/10.1149/1.1345875>
- Nace, I. (2016). The Global Cost and Impact of Corrosion. in *Inspectioneering*.
- Omar, I. M. A., Emran, K. M., and Aziz, M. (2006). Electrodeposition of Ni-Co Film: A Review. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(1), 1-20. <https://doi.org/10.20964/2021.01.16>
- Oriňáková, R., Turoňová, A., Kladeková, D., Gálová, M., and Smith, R. M. (2006). Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(9). <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9162-7>
- Pierre R. Roberge, Ph. D. (2012). Handbook of Corrosion Engineering, Second Edition. İçinde *Handbook of Corrosion Engineering*.

- Ramazani, A., Asgari, V., Montazer, A. H., and Almasi Kashi, M. (2015). Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter. *Current Applied Physics*, 15(7). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.04.023>
- Revie, R. W. (2011). Uhlig's Corrosion Handbook: Third Edition. in *Uhlig's Corrosion Handbook: Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470872864>
- Revie, R. W., and Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition. in *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470277270>
- Saedi, A., and Ghorbani, M. (2005). Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template. *Materials Chemistry and Physics*, 91(2-3). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.001>
- Safavi, M. S., Tanhaei, M., Ahmadipour, M. F., Ghaffari Adli, R., Mahdavi, S., and Walsh, F. C. (2020). Electrodeposited Ni-Co alloy-particle composite coatings: A comprehensive review. İçinde *Surface and Coatings Technology* (C. 382). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125153>
- Santos, J. S., Matos, R., Trivinho-Strixino, F., and Pereira, E. C. (2007). Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. *Electrochimica Acta*, 53(2). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.025>
- Schlesinger, M., and Paunovic, M. (2011). Modern Electroplating: Fifth Edition. in *Modern Electroplating: Fifth Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470602638>
- Schweitzer, P. A. (2021). Corrosion Resistance Tables. in *Corrosion Resistance Tables*. <https://doi.org/10.1201/9781003200550>
- Sriraman, K. R., Strauss, H. W., Brahimi, S., Chromik, R. R., Szpunar, J. A., Osborne, J. H., and Yue, S. (2012). Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn-Ni, Cd and Cd-Ti coatings on low carbon steel substrates. *Tribology International*, 56. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.06.008>
- Subramanian, B., Govindan, K., Swaminathan, V., and Jayachandran, M. (2009). Materials properties of electrodeposited NiFe and NiCoFe coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87(6), 325-329. <https://doi.org/10.1179/174591909X12554332311546>
- Tabakovic, I., Gong, J., Riemer, S., Venkatasamy, V., and Kief, M. (2010). Stress evolution in $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0.33-0.87$) electrodeposited films. *Electrochimica Acta*, 55(28). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.100>
- Talbot, D. E. J., and Talbot, J. D. R. (2018). *Corrosion Science and Technology Third Edition* (3rd bs). CRC Press.

- Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Assareh, S., Allahyarzadeh, M. H., and Rouhaghdam, A. S. (2017). Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. *Içinde Journal of Alloys and Compounds* (C. 691, ss. 841-859). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>
- Tsuru, Y., Nomura, M., and Foulkes, F. R. (2002). Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(6). <https://doi.org/10.1023/A:1020130205866>
- Vicenzo, A. (2013). Structure and Mechanical Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Fe Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(11), D570. <https://doi.org/10.1149/2.109311jes>
- Wu, Y., Chang, D., Kim, D., and Kwon, S. C. (2003). Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating. *Surface and Coatings Technology*, 173(2-3). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00449-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00449-3)
- Yu, Y., Li, Y., Zhong, Y., Wang, M., and Guo, Z. (2024). Ultrasound-Assisted Electrodeposition of Fe-Ni-Co Ternary Alloy Film: Microstructure, Corrosion Resistance, and Soft Magnetic Property. *JOM*, 76(9), 4987-4997. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06643-x>
- Zhang, Y. Hua, Ding, G. Fu, Cai, Y. Li, Wang, H., and Cai, B. (2006). Electroplating of low stress permalloy for MEMS. *Materials Characterization*, 57(2). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.12.01>

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO : 0009-0008-3484-9316
Ad Soyad : İsmail Hakkı SAYLAN
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2022-2025, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
- 2007-2012, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2024-Halen, Kalite Kontrol Takım Lideri, Döhler Gıda San. A.Ş.
- 2017-2024, Süreç Yöneticisi, Eti Gıda San. A.Ş
- 2017-2017, Kalite Mühendisi, Lande Endüstriyel A.Ş
- 2016-2017, Kalite Mühendisi, Göknur Gıda A.Ş
- 2012-2015, Proses Mühendisi, Lignadecor A.Ş