

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FARKLI SERAMİK PARÇACIKLARIN AISI 304 ÖSTENİTİK
PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEM İLE KAPLANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Makine Mühendisliği Teknolojileri Programı

Konstrüksiyon Ve İmalat Bilim Dalı

TEMMUZ 2022

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Makine Mühendisliği Teknolojileri Programı

Yüksek Lisans Tezi

**FARKLI SERAMİK PARÇACIKLARIN AISI 304 ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİK
ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE KAPLANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

Danışman

Doç. Dr. Faruk KARACA

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TEMMUZ 2022

ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Farklı Seramik Parçacıkların AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik Üzerine Elektrokimyasal Yöntem ile Kaplanabilirliğinin Araştırılması
Yazarı:	Gizem Tuğçe GÜNGÖR
İlk Teslim Tarihi:	27.05.2022
Savunma Tarihi:	30.06.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Faruk KARACA Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Doç. Dr. Engin ÜNAL Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Naim ASLAN Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Farklı Seramik Parçacıkların AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik Üzerine Elektrokimyasal Yöntem İle Kaplanabilirliğinin Araştırılması” Başlıklı Yüksek lisans tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

30.06.2022

Gizem Tuğçe GÜNGÖR



Önsöz

Malzeme biliminin gün geçtikçe önemi artmakta ve bu konuda yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu bağlamda malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi, maliyet ve ömür açısından önemlidir. Özellikle malzemeler üzerine yapılan kaplamalar, malzemenin ömrünü uzatmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek açısından son derece önemlidir. Bu tez çalışmasında elektrokimyasal kompozit kaplama ile malzemelerin özellikleri iyileştirilmesi öngörülmüş olup, malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Faruk KARACA'ya, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı 2. Danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR'e, laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Mücahit OFLAZ ve Hacı Mehmet AYDOĞDU'ya çok teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından **TEKF.21.03** protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. SIVI ORTAMDA ELEKTRO KAPLAMA	4
2.1. Sıvı Ortamda Elektrokimyasal Kompozit Kaplama	6
2.1.1. İyonik Sıvılarda Elektrokimyasal Kaplama.....	8
2.1.2. Derin Ötektik Çözücülerde Elektrokimyasal Kaplama	9
2.2. Nikelin Elektrokimyasal Kaplanması	12
2.2.1. Nikel Metalinin Kullanımı	14
3. PULSE (DARBELİ) AKIM İLE ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA	15
3.1. Pulse Sistemlerinde Elektriksel Çift Tabaka	19
3.2. Pulse Sistemlerinde Kütle Transferi	19
3.3. Pulse Sistemi DeneySEL Kurulumu	20
4. MATERYAL VE METOT	22
4.1. Elektrokimyasal Teknikler	22
4.1.1. İyonik Sıvılarda Referans Elektrot	22
4.1.2. Dönüşümlü Voltmetre	25
4.1.3. Korozyon Çalışmaları	27
4.2. DeneySEL Çalışmalar	35
4.2.1. Numune Malzemesi.....	36
4.2.2. Kaplama Öncesi Numunelere Yapılan Ön İşlemler	37
4.2.3. Kaplama Prosesi.....	38
4.2.4. Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan İşlemler	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
5.1. Kalınlık Ölçüm Sonuçları	46
5.2. SEM-EDS İncelemeleri	51
5.3. Sertlik Ölçüm Sonuçları	60
6. SONUÇLAR.....	66
ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Farklı Seramik Parçacıkların AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik Üzerine Elektrokimyasal Yöntem ile Kaplanabilirliğinin Araştırılması

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2022, Sayfa: xiv +76

Elektrokimyasal kaplama işlem kolaylığı, basitliği, ucuz olması, her parçaya uygulanabilir olması ve etkili bir yöntem olması nedeniyle adından sıklıkla bahsettirir. Elektrokimya kullanılarak yapılan kompozit kaplamalar ise günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle karbür tozlarının malzemelerin sertliğini arttırdığını ve malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirildiği bilinmektedir.

Bu çalışmada farklı oranlarda hazırlanmış olan karbür tozlarından B_4C , SiC ve ZrC tozlarının saf nikel ile birlikte oluşturulan çözeltileri kullanılmıştır. B_4C yüksek sertliği, mekanik, tribolojik, elektronik, optik özelliklerinin yanı sıra yüksek nötron absorblama özelliği ile de dikkat çeken bir malzemedir. Düşük yoğunluğu, yüksek Young modülü, çok yüksek termal ve kimyasal kararlılığı vb. özellikleri olan B_4C , elmas ve c-BN'den sonra bilinen en sert malzemedir. Bu özellikleriyle B_4C ince filmler, kesici takımların, fren balatalarının, sabit disklerin ve çeşitli makine parçalarının kaplanması gibi mekanik, tribolojik uygulamalarda kullanılır. SiC , yalnızca elmas, kübik bor nitrür ve bor karbür ile aşılabilir olağanüstü sertliğe sahip seramik bir malzemedir. Malzeme aşınmaya karşı dirençli ve tüm alkalilere ve asitlere kimyasal olarak inert ve aynı zamanda yüksek ısıya dayanıklıdır. Bu özellikler SiC tozunu aşırı çalışma koşullarında kullanılmak üzere üstün bir aşındırıcı ve seramik malzeme yapar. ZrC ise yüksek sertliğe, yüksek termal iletkenliğe, iyi oksidasyon direncine ve tokluğa sahiptir. Tekstil endüstrisinde naylon, elyaf ve sert alaşımlı termostat tekstil yapımında kullanılır. Polimer nanokompozitler, seramik ve metal matris gibi kompozit malzemelerde de kullanılır. Bu çalışmada seramik tozlar arasında sertliği en iyi olan bu üç farklı seramik tozunun AISI 304 paslanmaz çeliği üzerine kaplanması yapılmıştır. Elde edilen bu veriler ışığında makine kimya endüstrisinde nikel kaplı malzemelerin kullanım sıklığını göz önüne alarak bu malzemelerin tribolojik ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı Derin ötektik çözücü kompozisyonları geliştirilerek elektrokimyasal kaplama yöntemi ile AISI 304 çeliği üzerin kompozit kaplamalar geliştirilmiştir. Aslında AISI 304 kendi başına korozyon dayanımı açısından üstün özelliklere sahiptir ancak elektrokimyasal kaplanması genellikle asidik çözeltiler üzerinde gerçekleştirilebilmektedir ve sertliği uygulama alanlarına göre artırılması için farklı kompozit kaplamalar gerektirmektedir. AISI 304 çeliğinin elektrokimyasal kaplama zorluğu göz önüne alındığında bu yüzey üzerinde elde edilebilecek kaplamalar yumuşak çelik gibi birçok farklı yüzeye uygulanabilecektir. Genel amaç olarak yeşil çözeltiler içinde kompozit nikel kaplamaların elektrokimyasal kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmesi amaçlanmış olup konunun derinlemesine analizi tez boyunca farklı başlıklar altında tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal kaplama, kompozit kaplama, nikel kaplama, AISI 304

ABSTRACT

Investigation of Electrochemical Coating of Different Ceramic Particles on AISI 304 Austenitic Stainless Steel

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

July 2022, Pages: xiv + 76

Electrochemical coating often mentions its name because of its ease of operation, simplicity, cheapness, it is applicable to every part and it is an effective method. Composite coatings made using electrochemistry are widely used today. In particular, it is known that carbide powders increase the hardness of materials and improve the surface properties of materials.

In this study, solutions of B₄C, SiC and ZrC powders prepared from carbide powders prepared in different ratios were used together with pure nickel. B₄C is a material that draws attention with its high hardness, mechanical, tribological, electronic and optical properties as well as its high neutron absorption feature. It has low density, high Young's modulus, very high thermal and chemical stability, etc. It is the hardest material known after B₄C, diamond and c-BN. With these properties, B₄C thin films are used in mechanical and tribological applications such as coating of cutting tools, brake pads, hard disks and various machine parts. SiC is a ceramic material with exceptional hardness surpassed only by diamond, cubic boron nitride and boron carbide. The material is abrasion resistant and chemically inert to all alkalis and acids as well as high temperature resistant. These properties make SiC powder a superior abrasive and ceramic material for use in extreme operating conditions. ZrC, on the other hand, has high hardness, high thermal conductivity, good oxidation resistance and toughness. Nylon in the textile industry, fiber and hard alloy thermostat is used in textile making. It is also used in composite materials such as polymer nanocomposites, ceramics and metal matrix. In this study, these three different ceramic powders with the best hardness among ceramic powders were coated on AISI 304 stainless steel. In the light of the data obtained and considering the frequency of use of the materials in the chemical industry, nickel plated mechanical, tribological and corrosion properties of these materials with improved electrochemical plating method for the improvement of different composite coatings on steel Aisi 304 Des compositions have been developed. In fact, AISI 304 has superior corrosion resistance properties on its own, but its electrochemical coating can usually be performed on acidic solutions and requires different composite coatings to increase the hardness according to the application areas. Given the difficulty of electrochemical coating of AISI 304 steel, the coatings that can be obtained on this surface can be applied to many different surfaces, such as mild steel. As a general aim, it is aimed to perform composite nickel coatings in green solutions by electrochemical coating method and in-depth analysis of the subject has been discussed under different headings throughout the thesis.

Keywords: Electrochemical plating, composite plating, nickel plating, AISI 304

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Darbeli elektrokimyasal kaplama akım yoğunluğu-zaman grafiği.....	15
Şekil 3.2. Farklı darbe modülasyonları türleri.....	16
Şekil 3.3. Darbeli akım için kullanılan farklı dalga formlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.4. Orta etki için elektriksel çift katmanın kapasitans etkisi.....	19
Şekil 3.5. Darbe doğrultucunun kontrol paneli.....	21
Şekil 4.1. Bulguların sunulmasında kullanılabilir bir şekil için örnek ölçeklendirme.....	25
Şekil 4.2. Korozyon için gerekli koşulların diyagramı.....	29
Şekil 4.3. Korozyon oranlarını ölçmek için tipik hücre	31
Şekil 4.4. Harici akım yoğunluğu	33
Şekil 4.5. Korozyonun fiziksel anlamının gösterimi ve ilgili enerji.....	35
Şekil 4.6. Numune kesmede kullanılan giyotin makinesi	36
Şekil 4.7. Kaplama numunesi	37
Şekil 4.8. Wood's nickel strike çözeltisi	38
Şekil 4.9. Asit çözeltisi içindeki numune	38
Şekil 4.10. Bantlanmış numune	39
Şekil 4.11. Tartımlarda kullanılan hassas terazi.....	39
Şekil 4.12. Manyetik karıştırıcı üzerindeki ZrC kaplaması.....	40
Şekil 4.13. Pulse cihazındaki akımın ayarlanması	40
Şekil 4.14. B ₄ C solüsyonu.....	41
Şekil 4.15. Pulse cihazına bağlı kaplama ünitesi.....	41
Şekil 4.16. SiC solüsyonu.....	42
Şekil 4.17. Kalınlık ölçüm cihazı.....	43
Şekil 4.18. SEM-EDS cihazı	44
Şekil 4.19. Sertlik ölçüm cihazı.....	45
Şekil 5.1. AISI 304 numunesi üzerine yapılan saf nikel kaplamanın kalınlık grafiği.....	46
Şekil 5.2. Saf nikel kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü.....	47
Şekil 5.3. AISI 304 numunesi üzerine yapılan B ₄ C kaplamasının kalınlık grafiği.....	47
Şekil 5.4. B ₄ C kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü.....	48

Şekil 5.5.	AISI 304 numunesi üzerine yapılan SiC kaplamasının kalınlık grafiği.....	48
Şekil 5.6.	SiC kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü.....	49
Şekil 5.7.	AISI 304 numunesinin üzerine yapılan ZrC kaplamasının mikron boyut grafiği.....	49
Şekil 5.8.	ZrC kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü.....	50
Şekil 5.9.	B ₄ C ile kaplı numunenin x300 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	51
Şekil 5.10.	B ₄ C ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	52
Şekil 5.11.	B ₄ C ile kaplı numunenin EDS analizi.....	52
Şekil 5.12.	B ₄ C ile kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı.....	53
Şekil 5.13.	B ₄ C kaplamasında kullanılan kimyasalların gösterimi.....	54
Şekil 5.14.	SiC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	54
Şekil 5.15.	SiC ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	55
Şekil 5.16.	SiC ile kaplı numunenin EDS analizi.....	55
Şekil 5.17.	SiC ile kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı.....	56
Şekil 5.18.	SiC kaplamasında kullanılan kimyasalların gösterimi.....	57
Şekil 5.19.	ZrC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	57
Şekil 5.20.	ZrC ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.21.	ZrC ile kaplı numunenin EDS analizi	58
Şekil 5.22.	ZrC kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı.....	59
Şekil 5.23.	ZrC kaplamasında kullanılan kimyasal gösterimi.....	60
Şekil 5.24.	Saf nikel kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi.....	62
Şekil 5.25.	SiC kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi.....	62
Şekil 5.26.	ZrC kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi.....	63
Şekil 5.27.	B ₄ C kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi.....	63
Şekil 5.28.	Saf nikel ve farklı tozlar için ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözeltisi içinde korozyon testi.....	64
Şekil 5.29.	Saf nikel ile elde edilen yüzey morfolojisi mikroskop ile edilen görüntü.....	65

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Derin ötektik çözücüler.....	10
Tablo 4.1. AISI 304 çeliği kimyasal bileşimi.....	36
Tablo 5.1. B ₄ C ile kaplanan numunenin eds analiz tablosu.....	53
Tablo 5.2. SiC ile kaplı numunenin EDS analiz tablosu.....	56
Tablo 5.3. ZrC ile kaplı numunenin EDS analiz tablosu.....	59
Tablo 5.4. AISI 304 çeliği sertlik ölçüm sonuçları.....	60
Tablo 5.5. Saf nikel kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları.....	61
Tablo 5.6. SiC ile kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları.....	61
Tablo 5.7. ZrC ile kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları.....	61
Tablo 5.8. B ₄ C ile kaplı numunenin sertlik ölçüm deneyi sonuçları.....	61
Tablo 5.9. Korozyon ile elde edilen grafiklerin TAFEL fit yapılması sonucu elde edilen veriler.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Elektrot alanı
A	:Metalin molar kütlesi
A_w	:Metalin atom ağırlığı
a_{red}	:İndirgenmiş türlerin aktivitesi
a_{ox}	:Oksitlenmiş türlerin aktivitesi
B	:Stren-Geary katsayısı
cm	:Santimetre
cm ²	:Santimetrekaare
CR	:mm/yıl cinsinden korozyon oranı
e	:Elektron
E	:Korozyon reaksiyonunda yer alan elektromotor potansiyeli
E_{corr}	:Korozyon potansiyeli
EW	:Eşdeğer ağırlık
F	:Faraday sabiti
g	:Gram
I	:Akım
I_a	:Akım yoğunluğu
I_p	:Tepe akımı
I_{pik}	:Pik akım yoğunluğu
$\bar{I}_a$	:DC sistemlerinde ortalama tepe akımı
i_P	:Darbeli sistemlerde ortalama tepe akımı
i_{PL}	:Darbeli sistemlerde sınırlayıcı akım yoğunluğu
i_A	: DC sistemi için sınırlayıcı akım yoğunluğu
i_G	: Sınırlayıcı akım yoğunluğu
i_{app}	:Uygulanan akım yoğunluğu
i_{corr}	:Korozyon akım yoğunluğu
J	: Elektron akışı
J_{corr}	:Korozyon akım yoğunluğu
keV	:Kiloelektro volt
k	:Kimyasal elektron sabiti
m	:Metre
mm	:Milimetre
ml	:Mililitre
mV	:Milivolt
mA	:Miliamper

m^2	:Metrekare
m	:Kaplanmış metalin kütlesi
M	: Molar
N_p	: Boyutsuz sayı
N_m	:Boyutsuz sayı
n	:Redoks reaksiyonunda yer alan elektronların sayısı
n	:Çözülmüş metalin değeri
R	:Evrensel gaz sabiti
R	:Korozyon reaksiyon hızı
R_p	:Polarizasyon direnci
r	:Kaplama oranı
ρ	:Yoğunluk
S	:Yüzey alanı
Sn	:Saniye
t	:Zaman
T	:Sıcaklık
t_{on}	:Akım açık
t_{off}	:Akım kapalı
V	:Hız
z	:Oksidasyon direnci
μm	:Mikron metre
Φ	:Potansiyel fark
ΔE	:Tepe akımları arasındaki potansiyel fark
ΔG	:Gibbs serbest enerjisi
β_{ox}	:Anodik Tafel eğimleri
β_{red}	:Katodik Tafel eğimleri
ρ	:Aşırıncı numunenin yoğunluğu
α	:Simetri faktörü
η	:Aşırı potansiyel

Kısaltmalar

Al ₂ O ₃	:Alüminyum oksit
B ₄ C	:Bor karbür
BQ	:benzokinondur
Cd	:Kadmiyum
ChCl	:Kolin klorür
CeO ₂	:Seryum oksit
CE	:Karşı elektrot
Cp ₂ Fe	:Ferrosen
Cp ₂ Fe ⁺	:Ferrosenyum katyonu
CuSO ₄	:Bakır(II)sülfat
CVD	:Kimyasal buhar çökeltmesi
CoCl ₂	:Kobalt(II)klorür
CrCl ₃	:Krom(III)klorür
CTAB	:Setiltrimetil amonyum bromürün
CV	:Sertlik voltmtere
DES	:Derin ötektik çözücü
EDL	:Elektriksel çift katman
FeCl ₃	:Demir(III)klorür
HBD	:Hidrojen donörü
H ₂ Q	:Hidrokarbon
H ₂ SO ₄	:Sülfirik asit
IF	:Faradik akım
ILS	:İyonik sıvı
IP	:Tepe akımı
LSV	:Lineer süpürme voltmetrisi
LPR	:Doğrusal polarizasyon direnci
Ni-BN	:Nikel-bor nitrür
NiCl ₂	:Nikel(II) klorür (III)
PRC	:Darbe ters akımı
PTE	:Elmas
PTFE	:Polimer
PVD	:Fiziksel buhar çökeltmesi
RE	:Referans elektrot
SiC	:Silisyum Karbür
Si ₃ N ₄	:Silisyum Nİtrür
TiO ₂	:Titanyum oksit
V	:Volt

ZrO_2	:Zirkonyum oksit
ZrC	:Zirkonyum karbür
ZnCl_2	:ÇinkO klorür



1. GİRİŞ

Malzeme biliminde ki gelişmelerin temelini, zamanla gelişmekte olan endüstrinin gereksinimlerini karşılamak için yapılan yeni malzeme arayışları oluşturur. Havacılık, otomotiv, uzay, enerji ve elektronik gibi askeri ve sivil amaçlı sektörlerdeki teknolojik gelişmeler, yeni özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyaç gün geçtikçe arttırmaktadır [1].

Malzemedan istenilen özellikleri tek başına sağlamakta yetersiz kalan, kimyasal veya fiziksel özellikleri birbirinden farklı, birbiri içerisinde çözünmeyen iki veya ikiden fazla malzemeyi, uygun ortamda fiziksel ve kimyasal birleşim sağlamak suretiyle istenilen özellikleri verebilecek duruma getirerek oluşturulan yeni malzemelere kompozit malzemeler denir [1,2]. Kompozit malzemelerin belli başlı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerin eğilme ve çekme dayanımı oldukça yüksektir.
- Kompozit malzemelerin yorulma dayanımı oldukça yüksektir. Çelik ve alüminyum alaşımlarına göre bazı karbon/epoksi kompozitler % 40'lara varan daha iyi yorulma dayanımı değerleri sunabilmektedir.
- Birçok kompozit malzeme korozyona karşı yüksek dayanım gösterir.
- Kompozit malzemeler çevresel etkilerden, hava, atmosfer ve çoğu kimyasallardan etkilenmezler.
- Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler ısı iletim katsayısı düşük malzemelerden seçildiği takdirde, yüksek ısı altında çalışabilen, ısıya dayanıklı kompozitler elde edilebilmektedir.
- Kompozit malzemeler tasarımda ciddi miktarlarda esneklik sağlarlar [3,4].

Kompozit malzemeler üretilirken, elektrokimyasal yöntem, ısıl spre, lazerle giydirme, lazerle alaşımlandırma, kimyasal buhar çökeltmesi (CVD), fiziksel buhar çökeltmesi (PVD), iyon bombardıman ile buharlaştırma, toz metalurjisi tekniği yöntemleri kullanılır [1]. Metal ve metal olmayan bileşenlerden kompozit oluşturmak için en etkili yöntemlerden biri olan elektrokimyasal kaplama basit ve düşük maliyetlidir [5]. Kompozit kaplamada kullanılan elektrokimyasal yöntem ile mikron veya nano boyuttaki partiküller kaplama banyosuna ilave edilerek bu partiküllerin katotta biriktirilmesi sağlanır [6]. Elektrokimyasal kaplama prosesi en az bir anot ve katod daldırılmış elektrolit içerisinde gerçekleştirilen elektrolit içerisindeki metal iyonlarının yükseltgenmiş elektronlarının tekrar bir yüzey üzerinde indirgenmesi sonucu yüzeyde metal biriktirme işlemidir. Elektrokimyasal kaplama bir tek hedef metal için yapılabilirken aynı zamanda iki, üç ve/veya daha fazla metalin aynı anda yüzeyde biriktirilmesine ve hatta inert parçacıkların yüzeyde biriktirme sırasında metal kaplama matrisine gömülmesine olanak sağlamaktadır.

Aktif veya pasif katı nano/mikro parçacıklar kaplanması hedeflenen metal (örneğin nikel) ile eşzamanlı olarak yüzey üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilebilir, metal kafes yapısındaki beklenen hareket kısıtlılığı sonucu olarak elde edilen kompozit malzemesine daha fazla sertlik, dayanım, korozyon direnci vb. özellikler kazandırabilmektedir [7]. Özellikle, metalik bir matris içerisinde homojen dağılmış ve ince parçacıkların elektrokimyasal birikimi bu teknik ile kompozit kaplamalar üretmek için son derece elverişlidir [8].

Elektrokimyasal yöntemle elde edilen kaplamaların diğer kompozit kaplama yöntemlerine göre önemli üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler şu şekildedir; kaplama hızı daha yüksektir, daha homojen bir kaplama üretilir, karmaşık şekilli yüzeylerin kaplamasında daha iyi sonuç elde edilmesi, düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı, düşük seviyede kirliliğin oluşması, kaplama kalınlığı ve morfolojinin elektrokimyasal parametreler (pH, akım yoğunluğu, sıcaklık vb) ile daha kolay kontrol edilmesi, işletim ve kurulum maliyetinin daha düşük olması, daha gelişmiş mekanik ve fiziksel özelliklere sahip kaplama elde edilmesi [9].

Elektrokimyasal kaplamada nikel kaplama teknolojisi dekoratif ve fonksiyonel olarak çok daha verimli son ürün elde etmek için yıllardan beri sürekli gelişim içerisinde. Nikel kaplama her geçen gün artan ve günümüzde Kore, Güneydoğu Asya, Latin Amerika'da yaygın kullanır hale gelmesiyle 80.000 tonun üzerinde bir ticari önem kazanmış kaplama türüdür. Bu yaygın kullanım nikelin üstün özelliklerinin sonucudur ve elektrokimyanın banyo kompozisyonu, kaplama parametrelerinin ayarlanması gibi kendine has özelliklerinde yapılan değişiklikler sonucu, nikel kaplamanın özellikleri ve görünümü gereksinimlere göre ayarlanabilmektedir. Nikel kaplamalar dekoratif amaçla yapılarak, son ürünün görüntü ve değerini artırıcı bir rol oynayabildiği gibi, ürünün yüzey özelliklerinin artırılarak aşınma direnci, korozyona karşı daha dayanıklı bir hale getirilmesi ya da tüm bunların hepsinin birden ihtiva eden kaplamalar olarak karşımıza çıkmaktadırlar [10].

Nikel kaplaması endüstride batarya ve süper kapasitörler ile enerji üretimi ve depolanmasından, estetik görünüm kazandırmaya , parçaların korozyon ve aşınma direncini arttırmaktan, elektrokimyasal reaksiyonların katalizlenmesine kadar birçok alanda kullanılmaktadır [11-14]. Nikel kaplı malzemelerin sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri ayrıca önem arz etmektedir [15,16]. Güçlendirilmiş malzemeler elde etmek için nikel metalinin farklı kompozit (Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Si_3N_4 , elmas ve bor partikül) tozları ile eşzamanlı olarak elektrokimyasal yöntemlerle altlık metal malzeme üzerinde elektrokimyasal yöntem ile kompozit olarak eşzamanlı biriktirilmektedir [17-22].

Nikel kaplama proseslerinin ekseriyeti su içeren çözeltilerde gerçekleştirilmektedir ki bu durum suyun yüksek buhar basıncı dolayısı ile yan reaksiyonlar sonucu ortama buhar olarak salınmasını hızlandırır ve bu salınma yalnızca su olarak değil elektrolit tuzu banyosunu içeren sülfat tabanlı çözeltiler şeklinde de meydana gelmektedir. Bir başka deyişle su ile yapılan oda sıcaklığından nispeten yüksek sıcaklıklarda yürütülen işlemlerde buharlaşma kaçınılmaz ve kimyasallara maruz kalma durumu bir o kadar problem olabilmektedir[23,24].

Bunun yanında yeşil renkli çözeltiler birçok elektrokimyasal prosesi için umut vaat emekte ancak bunların ekseriyeti oldukça külfetli bileşenlerden oluşabilmektedir. Bir diğer taraftan literatüre son yirmi yıldır yoğun bir giriş yapmış derin ötektik sistemler maliyet düşüklüğü ve doğaları ile ilgi çekmekte olup bu çözeltilerde elektrokimyasal parlatma, elektrokimyasal kaplama , polimer sentezleme gibi çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [25-29]. Derin ötektik çözeltiler en yaygın kullanılan türlerden bir tanesi ne basit tanımı ile tavuk yemi ve (kolin klorür) üre (gübre) karışımı ile oluşturulan çözelti olup birçok metal tuzunu çözerek farklı altlık malzemelere kaplayabilmektedir [15]. Bu tür elektrokimyasal reaksiyonlarda çevresel faktörleri de düşünerek su ortamından olabildiğince uzak kalınırken yeşil renkli çözelti içinde kalmak önem arz ettiğinden burada yürütülen çalışmada çoğunluk ile derin ötektik sistemler kullanılmıştır.

2. SIVI ORTAMDA ELEKTRO KAPLAMA

Elektrokimyasal kaplama, bir elektrolit banyosundaki metal iyonlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu gerçekleşen bir baz malzeme üzerine metalik bir kaplamanın oluşmasını sağlayan bir çeşit film büyüme süreci olarak tanımlanabilir [30]. Bir elektrokimyasal kaplama işleminin amacı, alt tabakaya iyi yapışan ve gerekli mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bir tortuyu elde etmektir [31]. Ayrıca, işlemin hem öngörülebilir hem de tekrarlanabilir olması için kaplama özelliklerinin tüm durumlara uygun olması önemlidir. Öte yandan, birçok metal değişken özelliklerle biriktirilebilir ve bu nedenle her bir metalin elektrokimyasal kaplanması için genel bir koşul kümesinin tanımlanması mümkün değildir. Çözelti içindeki akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi koşullar sistemin sonuçlarını etkileyecektir [32]. Metallerin elektrokimyasal kaplanması genellikle, baskı endüstrisinde korozyon direnci, elektrokimyasal kataliz, manyetik uygulamalar ve foto aktif yarı iletkenler (fotovoltaikler) elektrotipleri ve mühendislik bileşenleri için çelik yüzeyin sertleştirilmesi gibi bir işleve sahip yüzeyler sağlamak için kullanılır [33].

Elektrolizle metale yönelik ilk başarılı deney 1805 yılında altın biriktirmek için bir voltanik yığın kullanan Luigi Brugnatelli tarafından yapılmış ve daha sonra John Wright tarafından potasyum siyanür maddesi ile altın ve gümüş elektrolizler için iyileştirmeler yapılmıştır. Zamanla Cr, Ni, Cu, Au, Ag, Zn ve Cd gibi birçok metal galvanik endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır [34]. Başlangıçta sadece dekoratif metallerin çökmesiyle sınırlı olan nikel (Ni) ve krom (Cr) gibi daha işlevsel metaller ise ilk olarak 1837'de Golding Bird tarafından kaplanabilmiştir [35]. Abbott ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarıyla Cr, Zn, Sn, Zn/Sn ve Ni metallerinin elektrokimyasal kaplanmasının mümkün olduğu vurgulanmıştır. Ni kaplama için ilk pratik formülasyon ise Bottger tarafından 1843'de sulu bir Ni ve amonyum sülfat çözeltisinden, ardından 1848'de Junot de Bussey tarafından geliştirilmiştir [36,37]. Wisconsin Üniversitesi'nden Profesör Oliver P. Watts, 1916'da Ni sülfatları, Nikel klorürü ve borik asidi birleştiren ve Ni elektroliz çözeltisinin bileşimini optimize eden bir elektrolit formüle etmiştir [38]. Modern Ni elektrokimyasal kaplamanın gelişimi üzerindeki önemli katkılarından dolayı, Watts'ın banyosu olarak bilinen ün yapmış formülasyon bugün hala yaygın olarak kullanılmaktadır. 1945'te Arthur H. Du Rose, kumarin içeren yarı parlak Ni kaplama solüsyonunu piyasaya sürmüş, bu da daha sonra önemli ölçüde geliştirilmiş korozyon direncine sahip çift ve üç katmanlı Ni kaplamaların geliştirilmesine büyük bir katkı sağlamıştır [39].

Endüstri, suyu bir çözücü olarak kullanmanın getirdiği kısıtlamaların üstesinden gelmeyi farklı yöntemlerle başarmış ve Zn, Ni, Cr, Cu, Ag, Au ve Co, parlaticılar ve katkı maddeleri kullanılarak kaplanabilmiştir. Çok çeşitli yüzeylerin (metal, plastik, cam, seramik vb.) kaplanmasına izin veren plazma veya kimyasal buhar teknikleri kullanılarak daha egzotik metaller yüzey üzerinde biriktirilebilmektedir.

Genel olarak elektrokimyasal teknikler ile alakalı en büyük sorun yüksek sermaye yatırımının yanında toksik içeriklerden uzak kalma amacı ile ortaya çıkan ek işletme maliyetleridir. İdeal elektrokimyasal kaplama işleminin elektrolitleri ucuz ve çevreye zararsız olmalı iken aynı zamanda yanıcı olmamalıdır. Ayrıca, metal tuzlarının seçilen elektrolit içinde çözünme kabiliyeti, seçilen elektrolit çözeltinin elektrik iletme kabiliyeti, düşük ohmik direnci sağlaması, düzensiz şekilli bir katot üzerinde düzgün bir kalınlığa plakalama kabiliyeti sunması, yüksek kütle taşıma oranları ve yüksek elektrokimyasal stabiliteye sahip olması önem arz etmektedir [40]. Stabil bir elektrolit genel olarak hidrojen gevrekleşmesine olabildiğince izin vermez, altlık malzemelerin, kaplamanın pasivasyonuna yol açmaz ve dar potansiyel pencerelerde gaz oluşumuna neden olmaz [41,42].

Hidrojen oluşumu, sulu ortamda elektrokimyasal kaplama işlemi için önemli bir sorundur [43]. Katot elektrotunda oluşan hidrojen kabarcıkları kaçınılmaz bir yan reaksiyondur ve katodun yüzeyine daha çok adsorbe olarak kaplamanın yüzeyinde kusurlara yol açmaktadır. Metallerin Elektrokimyasal kaplanması çeşitli çözücülerin mevcudiyetiyle gerçekleştirilebilir, ancak bu işlem tabiatı itibari ile elektrolitin redoks potansiyel pencereleri ile sınırlı olacaktır. Sulu çözeltilerde, metallerin elektrokimyasal kaplanması genellikle suyunkinden daha yüksek bir redoks potansiyeli sergileyenlerle sınırlı olacaktır. Organik çözücüler aynı zamanda elektrokimyasal kaplama için de çekiciliğini korumaktadır çünkü bunlardan bazıları, yaygın sulu asit elektrolitlerinkinden 1,5-2,5 kat daha geniş bir potansiyel pencere sergiler [44]. Ayrıca, düşük maliyet, yüksek elektrolit çözünürlüğü, yüksek iletkenlikler ve yüksek verim gücü nedeniyle, metal tuzlarının yüksek çözünürlüğü ve yüksek kütle aktarım hızları yakalanabilir ancak su bazlı elektrolitlerin kullanımında aşağıdakiler gibi sınırlamalar vardır [45]:

- Sınırlı potansiyel pencereler,
- Hidrojen gevrekleşmesi,
- Anot veya katotun pasifleştirilmesi
- Siyanür gibi kompleksler ve su akışına dönmeden önce metalleri ve elektrolitleri yok etmek için büyük hacimlerde suyun işlenmesiyle ilgili çevresel sorunlar
- Katkı maddeleri ve genellikle yüksek bertaraf maliyetleri ile ilişkili doğal toksisite [40].

Sulu çözeltilerde sık karşılaşılan bir diğer sorun ise elektrotun yüzeyinde oluşan pasivasyon tabakasıdır (çözünmeyen oksitlerin ve / veya hidroksitlerin oluşumu). Bu da hedef metalin altlık malzemede biriktirilmesini önler ve yüzeyde kalın olara biriktirilmesi hedeflenen kalın metal filmler için sorunlara neden olabilir [41,42]. Bu durum istenen metalin birikmesini engeller ve yoğun metal filmlerin biriktirilmesi gerektiğinde sıklıkla sorunlara neden olur. Al gibi bazı metaller su ile reaksiyona girerek yüzeyde pasifleştirici oksit kaplamalar oluştururlar. Sonuç olarak, metalik bir kaplama uygulanmadan önce oksidin çıkarılması gerekmedikçe, sulu çözeltilerden kaplama çok zor hale gelir.

Endüstriyel açıdan önemli metallerde, sulu ortamda elektrokimyasal kaplama son mevzuatla kısıtlanmaktadır çünkü sulu çözeltilerin yüksek buhar basınçları nedeni ile devamlı ortama salınması söz konusudur [40].

2.1. Sıvı Ortamda Elektrokimyasal Kompozit Kaplama

Elektrokompozit kaplama, iki veya daha fazla farklı malzemenin mikron veya nano ölçekte birleştirilmesiyle oluşturulan yalnızca fiziksel ve mekanik özelliklerle ilgilenen bir kaplama alanıdır. Kompozitler, tek bir malzemede bulunamayan özelliklerin bir kombinasyonuna ihtiyaç duyulduğunda kullanılır. Bir kompozitin özellikleri, sadece kullanılması gereken tek malzeme ile değil, aynı zamanda morfoloji ve ara yüzey fiziksel özellikleri ile de belirlenebilir [46]. Kompozit kaplama alanına ‘inklüzyon kaplama’ da denilebilir, çünkü ‘inklüzyon’ kelimesi geleneksel olarak safsızlığa veya istenmeyen parçacıklara ve elektrolit taşınımına dahil edilen çözünmeyen inorganik malzemelere (örneğin, metal oksitler veya karbür) atıfta bulunmak için kullanılmıştır [47]. Bununla birlikte, Elektrokimyasal kaplamanın (elektroforez ile birlikte), sulu elektrolitlerden metal, polimer, seramik ve hibrit parçacıklar içeren iletken polimer ve seramik matrisleri içeren çeşitli inklüzyon metal matrislerini kaplayabildiğini bilinmektedir [48].

Elektro kompozit kaplamalar, son yıllarda çeşitli mühendislik uygulamaları için yaygın olarak incelenmiş olup yürütülmekte olan araştırmanın büyük bir kısmı metalik tozlar, silisyum karbürler, metal oksitler, polimerler ve elmas gibi mikron büyüklüğündeki parçacıkların birlikte biriktirilmesine odaklanmıştır.

Metalik bir matris malzemesinin özellikleri, farklı tipte bir kompozit malzemenin (seramik, polimer, karbür) eklenmesiyle değiştirilebilir ve bu durum metal matris kompozitleri olarak adlandırılmaktadır [49-54]. Genel olarak, metal elektrokimyasal kompozit kaplamalar, aşınma ve korozyon direnci, kendinden yağlama ve oksidasyon direnci gibi mükemmel özellikleri nedeniyle geniş mühendislik uygulamaları sergiler. Elektrokimyasal kaplama, metal elektrokimyasal kompozit üretmek için uygun ve etkili bir işlemdir [55-57].

Bu işlem sayesinde, inert ve sert parçacıklar uygun bir elektrokimyasal kaplama banyosunda süspansiyon edilir ve kompozit bir kaplama oluşturmak için büyüyen metal tabaka elde edilir. Nikel, bakır, altın ve gümüş, bir dizi kompozit kaplama için yaygın olarak metal matrisler olarak kullanılmıştır. Dağınık fazlı kompozit malzemeler sert oksit (Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2), karbürler (WC , B_4C ve SiC), elmas veya polimer (PTE ve PTFE) olabilir [58-64]. Nikel-bor nitrür (Ni-BN) kompozitleri ise, yüksek sertlikleri ve aşınma önleyici özellikleri nedeniyle potansiyel endüstriyel uygulamalar için büyük ilgi görmektedir [60-64].

Parçacık takviyeli metal matrisli kompozitler, saf metallere veya alaşımlara kıyasla yüksek sertlik, iyi aşınma direnci ve korozyona karşı direnç gösterdikleri için genellikle geniş endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar [65]. Elektrokimyasal kompozit kaplamanın teknolojik olarak ulaşılabilir bir süreç olduğu artık bilinmekte ve bu tür kompozitlerin hazırlanması için ekonomik olarak külfetli teknikler terkedilmektedir [66]. Matris fazları içinde, birlikte biriken parçacıkların miktarı ve dağılımının kompozit kaplamaların özelliklerini belirlediği bilinmekte olup kompozit parçacıkların metal matriste yeterli birleşme seviyesi ve homojen dağılımı, kaplamaların mekanik özelliklerinde önemli değişikliklere yol açar [67].

Kompozit kaplama üretmeyi hedeflerken; substrat uyumluluğu, yapışma, gözeneklilik, onarım veya yeniden kaplama olasılığı, substrat ve kaplama arasındaki interdiffüzyon ve termal döngünün aşınma ve korozyona karşı direnç üzerindeki etkisi gibi dikkate alınması gereken bazı faktörler vardır [68].

Kompozit kaplamanın sulu çözeltilerde Elektrokimyasal kaplanması için iki temel sorun vardır:

- Kaplama banyosundaki parçacıkların zayıf dağılım stabilitesi
- Matris metallerindeki parçacıkların düşük yüzdesel içeriği.

Geleneksel elektrokimyasal kaplama yöntemlerinde, parçacık boyutu küçük olduğunda (örneğin, nano veya mikron altı), parçacık birikimi, nano parçacıkların yüksek yüzey aktivitesi nedeniyle daha kolay gerçekleşebilir. Elektrolitik banyoya metal katyonik hızlandırıcıların ve organik yüzey aktif maddelerin eklenmesinin topaklanmayı önlediği ve birlikte biriken parçacıkların dağılımını iyileştirdiği bildirilmiştir [69]. Katyonik yüzey aktif cismi setiltrimetil amonyum bromürün (CTAB), nano parçacık yüzeyleri üzerinde güçlü adsorpsiyon yeteneğinden dolayı nano teknolojinin uygulanmasında iyi bir potansiyele sahip olduğu kabul edilmektedir [70]. Yüzey aktif madde veya dispersan yokluğunda metal kompozit kaplamada sert partiküllerin muntazam üretimini ve yoğun birikimini sağlamak oldukça zordur.

Elektrolit banyosundaki sert parçacıkların homojen dağılımı, mükemmel özelliklere sahip kompozit kaplamalar üretmek için yüksek öneme sahip olup sert parçacıkların kararlı dağılımını kolaylaştırabilecek uyumlu bir çözücünün hazırlanması oldukça önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. İyonik sıvılar elektrokimyasal kaplama işlemlerinden kullanılan önemli bir çözücüdür. Bu bağlamda iyonik sıvıların (ILs) yüksek viskozitesi, katı parçacıkların çökme oranını etkili bir şekilde azaltabilir ve kaplama işlemi sırasında stabiliteyi artırabilir [71].

2.1.1. İyonik Sıvılarda Elektrokimyasal Kaplama

1800 içinde ve 1900 yıllarının başlarında, çoğu metalin ve alaşımlarının elektrokimyasal kaplanması neredeyse yalnızca sulu sistemden elde edilmekteydi. Cr, Ni, Zn, Cu, Ag ve Au kaplama sistemlerinde genellikle çeşitli teknik uygulamalarda kullanılan ve bazı durumlarda toksik bileşenler (örneğin siyanür) kullanan ve bazı durumlarda nispeten düşük akım verimliliği elde edilmekteydi. Suyun ayrışmasının altında potansiyel bir pencereye sahip bir dizi metal vardır ve bu nedenle sulu banyolardan elektrokimyasal kaplama yüksek elektronegativite yadas oksitlenme eğilimine sahip metaller için (örneğin, Al, magnezyum, tantal) mümkün değildir. İyonik sıvılar, bir organik katyondan (örneğin, pirodinyum, imidazolyum ve amonyum) ve bir inorganik veya organik anyondan (örneğin klorür, bromür, tetrafloroborat veya triflat) oluştuğu için oldukça düşük buhar basıncı ile birlikte geniş elektrokimyasal pencere aralığı sunması sebebiyle elektrokimyasal kaplamada ilgi odağı olmuştur [72].

Son yirmi yılda, iyonik sıvılar, geniş elektrokimyasal potansiyel pencereler sunması, metal tuzlarının yüksek çözünürlüğü, yüksek iyonik iletkenlik, iyi termal kararlılık ve ihmal edilebilir buhar basıncı dahil olmak üzere benzersiz özellikleri nedeniyle elektrokimyasal-kaplama metalleri ve kompozitleri için alternatif elektrolitler olarak kullanılmaktadır. İyonik sıvılar, iyonik etkileşiminin bir sonucu olarak, sulu çözeltilere nispeten daha yüksek viskoziteye, yoğunluğa ve iyonik güce sahiptirler ve böylece metal matrisli kompozitlerin partiküllerini birleştirme işlemi için faydalı özellik taşımaktadırlar ve böylece elektrokaplama işlemi sırasında parçacıkların düzgün bir dağılımını korumak daha olası hale gelebilmektedir [73]. İyonik sıvılar geniş bir çözünürlük ve karışılabilirlik yelpazesine sahiptirler ayrıca reaktif elementlerin kaplanabilmesi için bazı katkı kimyasalları suda çözünmez veya ayrışamaz iken iyonik sıvılar içinde yüksek oranda çözünmektedirler [72,74,75].

Tüm bu pozitif etkilerinin yanında inert katı parçacıkların zayıf etkileşimi, iyonik sıvıların yüksek iyonik mukavemetinden kaynaklanan elektrolit içindeki parçacıkların birikmesini engeller. İyonik sıvıların belirtilen faydalı fiziksel kimyasal özellikleri; reaktif metallerin, yarı iletkenlerin ve sulu ortam tarafından kaplanamayan polimerlerin elektrokimyasal kaplanması için tercih edilmesini sağlar [74,75].

Metal biriktirme için iyonik sıvıları kullanmanın temel nedeni, elektrot yüzeyinde ne oksitlenmeyen ne de indirgenmeyen bir elektrolitin potansiyel aralığı olan geniş potansiyel pencerelere sahip olma yetenekleridir. Sulu ortamdan hidrojen açığa çıkaran potansiyel pencerelerin zararlı olabileceği ve gevrek elektrokimyasal kaplamaya (hidrojen gevrekleşmesi) neden olabileceği iyi bilinmektedir. Neyse ki, iyonik sıvıların geniş potansiyel penceresi, Al, Mg, Ge, ve Si gibi sulu ortamlarda indirgenemeyen düşük redoks potansiyelli Elektrokimyasal kaplama işlemini mümkün kılar [76-80].

Ancak iyonik sıvılar elektrokimyasal işlemler için öncü niteliğinde olmaktan nispeten uzaktırlar çünkü iyonik sıvıların bir çoğu, yüksek nem duyarlılığı, yüksek maliyet, karmaşık hazırlama ve saflaştırma işlemleri nedeniyle büyük ölçekte sınırlı uygulamaya alanına sahip olup birçok formülasyon türü toksik ve çevresel olarak elverişsiz sınıfına girmektedir [81].

2.1.2. Derin Ötektik Çözücülerde Elektrokimyasal Kaplama

Yukarıda son paragrafa kadar iyi yönleri tartışılan iyonik sıvılar, yeşil çözücülerin bir türü olarak özel fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür [82,83]. Bununla birlikte, toksisiteleri, zayıf biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve yüksek maliyetleri, sınırlı kullanımlarıyla sonuçlanmıştır [84]. İyonik sıvıları sınırlamalarının üstesinden gelmek için, yeni bir tür yeşil çözücü olan derin ötektik çözeltiler ortaya çıkmıştır. 2003 yılında Abbott ve ark. yüksek erime noktalarına sahip katılarla karıştırarak sıvılar oluşturma fikrini tasarlayarak “derin ötektik çözücüler” terimini literatüre kazandırmışlardır [83].

Derin ötektik çözücülerin, literatüre kazanmasının ardından günümüze kadar derin ötektik çözümlerin kullanımı hakkında çok sayıda rapor yayınlanmıştır. Birbiriyle ilişkili iki veya üç bileşenin bir hidrojen bağı etkileşimi ile ötektik bir karışım oluşturma yeteneği olan çözeltiler olarak tanımlanabilmektedirler. Genel olarak bir derin ötektik çözeltisi kendisini oluşturan her bir bileşenden çok daha düşük bir erime noktasına sahip bir ötektik oluşturan bir karışımdan oluşan bir tür çözücüdür. En popüler derin ötektik çözücü bileşeni B vitaminine benzeyen biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan bir tuz olan kolin klorürdür. Ucuz ve güvenli olması sebebi ile literatürdeki derin ötektik çözücü ile ilişkili yayınların neredeyse %90’ı temel bileşenini oluşturur [83]. Ayrıca, basit çalışma koşullarında iki veya üç bileşenin karıştırılmasıyla bir derin ötektik çözücü kolayca hazırlanabilir. Bununla birlikte, derin ötektik çözücülerin nispeten düşük iletkenlik, yüksek viskozite, düşük buhar basıncı ve yüksek termal kararlılık gibi bazı özellikleri vardır [85]. Bu nedenle, 2003 yılında ortaya çıktıklarından bu yana popülerliklerini hızla artırmışlardır. Özellikle 2009 ve 2013 yılları arasında derin ötektik çözücüler üzerine yaklaşık 300 makale yayınlanmıştır. Derin ötektik çözücüler, büyük asimetrik iyonları, düşük erime noktalarını artıran düşük kafes enerjisine yol açarak ortaya iyonik tabanlı sıvıları ortaya çıkarmaktadır. Genellikle bir kuaterner amonyum tuzunun bir metal tuzu veya hidrojen bağı donörü (HBD) ile kompleksleştirilmesiyle elde edilirler.

Ayrı ayrı bileşenlerin erime noktalarına göre karışımın erime noktasında bir düşüş, bir halojenür iyonu ile hidrojen verici kısım arasındaki hidrojen bağı yoluyla yükün yer değiştirmesinin bir sonucu olarak meydana gelmektedir [86].

Abbott ve arkadaşları ZnCl_2 ile ısıtılan bir dizi kuaterner amonyum tuzunu araştırmışlar ve amonyum tuzu olarak ChCl kullanıldığında en düşük erime noktasının $23\text{-}25^\circ\text{C}$ arasında olduğunu bulmuşlar [87]. Bu çalışmanın bir uzantısı yapılmış ve ötektik tuz karışımlarından ve hidrojen bağı donörlerinden oluşan bir dizi sıvı geliştirilmiştir [40].

2007 yılında Abbott ve arkadaşları; $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-\text{Y}^-$ genel formülü kullanılarak DES'leri tanımlamışlar [88].

$$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zY} \quad (2.1)$$

Burada Cat^+ , herhangi bir amonyum, fosfonyum veya sülfonyum katyonunun ana maddesidir ve X, genellikle bir halojenür anyonu olan bir lewis bazıdır. Karmaşık anyonik türler, X^- ile bir Lewis veya Brønsted asit Y arasında oluşturulur (z, anyonla etkileşime giren Y moleküllerinin sayısını belirtir). Çoğu çalışma, ChCl [ChCl , $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$] kullanan daha pratik sistemlere özel vurgu yapılarak kuaterner amonyum ve imidazolyum katyonları üzerinde yoğunlaşmıştır [40]. Bu çözücüler Tablo 2.1'de gösterildiği gibi dört türe ayrılabilir.

Tablo 2.1. Derin Ötektik Çözücüler [8,83,86,87,110-115]

Tip	Genel Formül	Şartlar
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn},^{94,96,97} \text{Sn},^{98} \text{Fe}, \text{Al},^8 \text{Ga},^{99}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_{xy}\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr},^{17} \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2,^{91} \text{COOH},^{100} \text{OH}^{101}$
IV	$\text{MCl}_x+\text{RZ}=\text{MCl}_{x-1}+\text{RZ}^+\text{MCl}_{x+1}$	$\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}$ ve $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Bu sıvıların hazırlanması basittir ve suyla nispeten reaksiyona girmez ve çoğu biyolojik olarak parçalanabilir ve makul derecede düşük maliyetlidir. Çok çeşitli hidrojen bağı verilecilerin (HBD) mevcudiyeti, derin ötektik çözeltilerin çeşitlenmelerini son derece uyarlanabilir hale getirir. Belirli uygulamalar için HBD'ler kolayca uyarlanabilir, bu da muhtemel sıvıların fiziksel özelliklerini değiştirir. Potansiyel pencerelerin bazı imidazolyum tuzu-ayrık anyon iyonik sıvıları ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha küçük olmasına rağmen, geniş potansiyel pencereleri ile Zn gibi yüksek akım verimliliğine sahip metallerin elektrokimyasal kaplaması makul ölçüde sağlanabilir.

Çeşitli umut verici uygulamalara sahip DES'lerin çok yönlülüğü çok farklı çalışmalarda gösterilmiş olup örneğin gliserolün biyodizelden uzaklaştırılması, metal oksitlerin işlenmesi, ve selüloz türevlerinin sentezi gibi uygulamalarda ilgi gören çalışmalar ortaya çıkmıştır [89-91].

Genel olarak, düşük erime noktası ötektiklerinde yüksek bir inorganik katyon yük yoğunluğu oluşmayabilir, ancak daha önceki çalışmalar, erime noktaları 150°C'den fazla olan derin ötektik çözeltilerin, metal halojenürlerinin üre ile karıştırılmasıyla elde edilebileceğini ortaya koymuştur [92,93]. Abbott ve arkadaşları bir dizi geçiş metalinin, Tip IV derin ötektik çözelti olarak adlandırılan sistemler ile ortam sıcaklığında birleştirilebileceğini göstermişlerdir [88]. Son yirmi yılda, iyonik sıvılarda elektrokimyasal kaplama işlemleri önemli ilgi görmüştür [71].

Spesifik olarak, sulu çözücülerde zorlukla elde edilen metallerin ve alaşımların elektrokimyasal kaplanması iyonik sıvıda verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir [94,95]. Abbott ve arkadaşları Zn, Sn ve Zn-Sn alaşımlarının, örneğin $\text{CHCl}_3 / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ bazlı bir derin ötektik çözücü ile % 92'ye yakın bir akım verimliliği ile biriktirilen Zn ile başarılı bir şekilde elektrokimyasal kaplanmasının mümkün olduğunu doğrulamışlardır [96]. Atomik kuvvet mikroskobu ve kuvars kristali mikro balansı kullanarak parlatılmış Au kaplı kuvars kristali üzerinde çinkonun elektrokimyasal kaplamasını incelemişlerdir. Aşamalı gelişen bir çekirdeklenme mekanizması öneren yavaş bir kristalit oluşumu ve büyümesi tespit edilmiştir. Ayrıca, asetonitril, etilen diamin ve amonyak gibi katkı maddelerinin Zn elektrodpozisyonu üzerindeki etkisi aynı grup tarafından incelenmiştir [97]. Eklenen katkı kimyasallarına karşın derin ötektik çözeltinin viskozitesi değişmemiş ve elektrokimyasal kaplama prosesi bu katkı maddelerinin varlığından etkilenmiştir. Elektrot yüzeyindeki klorürün adsorpsiyonu, hem amonyak hem de etilendiamin varlığı ile engellenerek daha başarılı sonuçlar (yüksek verimle kaplama, muhtemel H oluşumunun elimine edilmesi, yüzeye eşit dağılmış nano kümecikler vb.) ortaya çıkmıştır. Örneğin bu katkı maddelerinin çözeltiye eklenmesi Zn kaplaması için bir parlaticı görevi görür. Ayrıca, son zamanlarda CHCl_3 'nin üre veya etilen glikol ile ötektik karışımlarının havaya ve neme maruz kaldığında stabil kalan sıvılar oluşturduğu gösterilmiştir [83]. Zn veya Sn halojenürleri gibi çeşitli metal tuzları bu sıvılar içinde çözülebilir [98]. Son zamanlarda başarıyla kullanılan kuaterner amonyum tuzu ile metal halojenür karışımları, Cr, Zn, Ni ve Fe'nin elektrokimyasal kaplamasında elektrolit görevi görür [98-101]. Ek olarak, baz çözelti olarak $\text{CHCl}_3 / \text{üre}$ veya $\text{CHCl}_3 / \text{etilen glikol}$ karışımları toksik değildir, ucuzdur ve yaygın olarak bulunur. Derin ötektik çözücüde bu katkı maddelerinin mevcudiyetinin bir sonucu olarak makrokristal birikintilerin oluşumunun meydana geldiği bilinmektedir. $\text{CHCl}_3 / \text{üre}$ karışımı ile oluşan derin ötektik çözeltinin aksine, ZnCl_2 konsantrasyonunun $\text{CHCl}_3 / \text{etilen glikol}$ derin ötektik çözeltisinin iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi olmadığı da gösterilmiştir [102]. Ayrıca, $\text{CHCl}_3 / \text{etilen glikol}$ ile oluşturulan derin ötektik çözeltisinde, mekanizma $\text{CHCl}_3 / \text{üre}$ ile oluşturulan derin ötektik çözeltisinde gözlenenden farklıdır. Farklı gruplar, Zn-Sn'nin karbon nanotüpler üzerindeki elektrokimyasal olarak kaplamasını yapmışlar [103].

Ortalama 120 nm tanecikli, yüksek yoğunluklu ve iyi dağılmış Zn-Sn küresel nanopartiküller ile verimli bir şekilde elektrokimyasal kaplamayı başarmışlardır. Abbott ve arkadaşları parlak nanoyapılı bir kaplamaya yol açmış olabilecek ilerleyici bir Cu çekirdeklenmesi keşfetmişlerdir.

Derin ötektik çözücündeki Cu konsantrasyonu 0.01 molardan az olduğunda Cu'nun kendiliğinden çekirdeklenmesi gözlenmiş ve bu da siyah bir kaplama oluşmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, 0.01 Molar ile 0.1 Molar arasında bir Cu konsantrasyonu için parlak bir kaplama elde edilmiştir. Böyle bir derin ötektik çözücü kullanan bir sonraki çalışma, Cu ve Al_2O_3 veya SiC kompozitlerinin de üretilip üretilmeyeceği de yine aynı yazarlar tarafından yapılmıştır [104].

Lloyd ve arkadaşları bir $ChCl$ /etilen glikol karışımı ile üretilen derin ötektik çözücü içinde bir Pt elektrotunda $Cu(I)/Cu(II)$ redoks çiftinin elektron transferinin kinetiğini incelemişler, $ChCl$ 'nin ayrışması sonucu derin ötektik çözücünde tespit edilen büyük miktarda serbest Cl 'nin $Cu-Cl$ bazlı komplekslerin oluşumuna yol açabileceğini ortaya koymuşlardır [105]. Metal komplekslerinin düşük oksidasyon durumunun yüksek katodik verimliliği ve kararlılığı gösterilmiş olup bu sistemdeki elektrokimyasal kaplama işleminin verimliliğinin iki katına çıkabildiği görülmüştür. Ag 'nin elektrokimyasal kaplanması, $ChCl$ / etilen glikol bazlı derin ötektik çözücünden bir Cu elektrodu üzerinde de başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir [106]. Ag 'nin, Cu 'yu oksitleme kabiliyetine ek olarak, Cu yüzeyinde aynı anda biriktirilebileceği ve pürüzsüz parlak bir kaplama ile nano kristalli kaplamalar üretebileceği gösterilmiştir. Aynı grup, bir Pt çalışma elektrodu kullanarak Ag 'nin elektrokimyasal kaplamasını bildirmişler [107]. Önceki çalışmalara göre, bu derin ötektik çözücünde $AgCl$ 'nin yüksek çözünürlüğü gözlenmiştir (0.2 mol kg^{-1}). $ChCl$ / etilen glikol içindeki $AgCl$ çözeltisine SiC eklendikten sonra, mikro karıştırma etkilerinden dolayı viskozitenin azaldığı gözlemlenmiştir. SiC varlığının Ag birikintisinin morfolojisi üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı görülmekte ve bu eğilim Al_2O_3 durumunda da gözlenmiştir.

Ayrıca, $ChCl$ -Üre-Pd, $ChCl$ -EG-Pd ve $BMIM-Cl-BF_4$ -Pd bazlı derin ötektik çözücü elektrolitinden paladyum (Pd) kaplamalarının elde edildiği gösterilmiştir [108]. İnce Pd filmleri, ortam havası koşullarında Cu substratları üzerinde sabit doğru akım ile elektrokimyasal olarak kaplanması yapılmış. $ChCl$ -Üre bazlı çözeltiden $Pd(II)$ 'nin indirgeme potansiyeli, $ChCl$ -EG ve $BMIM-Cl-BF_4$ sıvılarındaki $Pd(II)$ 'ninkinden çok daha pozitif olduğu görülmüştür [109].

2.2. Nikelin Elektrokimyasal Kaplanması

Ni ve alaşımları farklı endüstriyel alanlarda uygulanmıştır. Ni kaplamaların korozyon direnci ve spesifik manyetik, elektriksel ve mekanik özellikleri elektrokimyasal kaplamada her zaman cazip olmuştur [109]. Ni'nin elektrokimyasal kaplanması sulu çözeltilerde yaygın olarak çalışılmış ve başarılmıştır. Ni elementinin elektrokimyasal kaplamalarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, elektrolit içindeki farklı metalik safsızlıkların varlığından etkilenir ve sulu çözeltiden iyon elektrokimyasal indirgenmesi sırasında hidrojen oluşumu genellikle kaçınılmazdır [116].

Ni elektrokimyasal kaplanması sırasında istenmeyen bir reaksiyon olan hidrojen oluşumu katodik reaksiyonun mevcut verimliliğini azaltır ve hidrojenin Ni kaplamaları içine tıkanması, iç gerilimde bir artışa ve çukurlu kaplamaların oluşmasına neden olabilir [117]. Ni elementinin ChCl/etilen glikol bazlı derin ötektik çözücülerde elektrokimyasal birikmesi Abbott ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [118]. Derin ötektik çözücüye etilendiamin ve asetil asetamid ilavesiyle potansiyostatik ortamda Ni altında koyu gri bir yüzey kaplamasını elde etmişlerdir.

Ni ayrıca, bakır bir mikro elektrot kullanılarak ChCl/üre bazlı bir derin ötektik çözücü içinde başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak kaplanabilmiştir. ChCl/üre bazlı derin ötektik çözücü elektrolitinin elektrokimyasal potansiyel penceresinin 2.0 V civarında olduğu bulunmuştur [88]. Çözeltiye nikotinik asit eklenmesi, Cu üzerinde biriken Ni^{+2} 'nin redoks davranışını kontrol ettiği ve mikro yapıya sahip morfolojinin etkilenme olasılığının daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ek olarak, çözelti içine karıştırılan nikotinik asit konsantrasyonunun düzenlenmesi, kaplamanın tane büyüklüğünün kontrolünü sağladığı görülmüştür. Abbott ve arkadaşları ayrıca, derin ötektik çözücü sistemlerine etilendiamin ilavesinin (0.2 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ birikimi ile), esas olarak bir $[Ni(etilendiamin)_3]^{+2}$ kompleksinin oluşumu nedeniyle daha küçük parçacık boyutu oluşumuna sahip olma eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, hem nikotinik asit hem de etilendiaminin Ni'nin elektrokimyasal kaplanması üzerindeki etkisini; bir Ni kompleksinin oluşumuna ve yüzeyin aktif bölgesi üzerindeki adsorpsiyonuna bağlı olduğunu; bunun çekirdeklenmeyi ve elektrot yüzeyini bloke ederek partikül büyüme mekanizmasını değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Nikelin elektrokimyasal kaplanması, bir ChCl / EG bazlı derin ötektik çözelti kullanılarak bir Pt elektrodu üzerinde de gösterilmiştir ve kaplama işlemi yarı-geri dönüşümlü bir şekilde yapılmıştır [100]. Ni^{+2} 'nin voltametrik davranışının nikotinik asit mevcudiyetinde incelendiği ve nikotinik asitin Ni birikimini engellediği, bir parlaticı olarak işlev gördüğü ve oldukça düzgün ve pürüzsüz Ni birikintileri oluşturduğu keşfedilmiştir. Ayrıca iki farklı metal birikintisi morfolojisinin, nano kaplamaların ve dökme metalin elde edilebileceği bulunmuştur.

Ni biriktirme işlemi sırasında etilendiamin ve sodyum asetilasetonat ilavesi de katkı maddeleri (parlaticılar) olarak kullanılmıştır. Bu deneyin amaçları ise daha kararlı bir Ni kompleksi oluşturmak, çökelme potansiyelinin yetersizliğini engellemek ve metalin bir çekirdeklenme oluşturmasını azaltmaktır. Birbilis ve diğ. susuz Ni ve Zn klorürler kullanılarak 70 °C'de bir Cu elektrodu üzerinde bir ChCl/üre bazlı derin ötektik çözelti kullanılarak Ni-Zn alaşımlarının Elektrokimyasal kaplanması gerçekleştirilmiştir [119].

Yapılan çalışmalarda Ni-Zn alaşımlarının bileşiminden, yüzey morfolojisinden ve faz yapısından akım yoğunluğu ve çalışma potansiyeli sorumlu olduğu görülmüştür. Ni-Zn alaşımında Ni'nin Zn'den daha yüksek bir miktarda birleştirilmesinden bağımsız olarak, biriktirme potansiyeli daha fazla katodik potansiyele (-0.6'dan -1.2 V'a daha negatif) kaydığında Ni miktarının azaldığı ve akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür.

Gu ve arkadaşları $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi geçiş metal klorürlerini CHCl_3 -etilen glikol veya CHCl_3 -üre içinde çözerek farklı çözeltilerin termokromizm fenomenini incelemiştir. 0.1 Molar $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun geniş bir sıcaklık aralığında termokromik davranışı, bu çözümler arasında en fazla kararlılığı (ısıtma ve soğutmaya tepki olarak renkte tersinir değişim) sergilediğini görmüşlerdir. Derin ötektik çözücü içinde çözünmüş 0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun rengi soluk yeşilden (oda sıcaklığı), bahar yeşiline (70°C), maviye (120°C) dönüştüğünü tespit etmişlerdir [120].

2.2.1. Nikel Metalinin Kullanımı

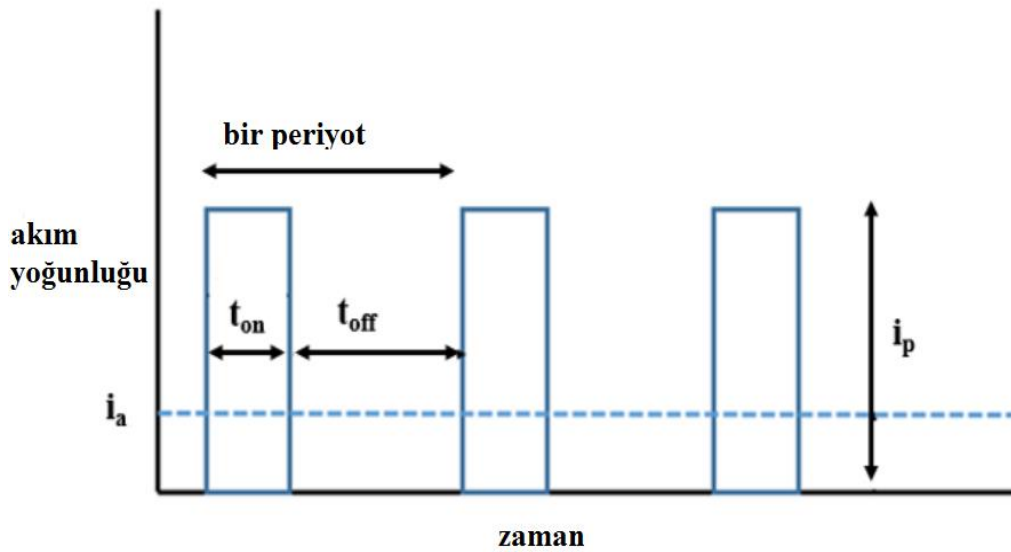
Ni, yerkabuğunda doğal olarak bulunan metalik bir elementtir. Sadece fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, metalik Ni ve bileşikleri modern endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [121]. Üretilen Ni'nin yaklaşık % 65'inin paslanmaz çelik yapımında, % 20'sinin ise havacılık ve askeri uygulamalarda kullanıldığı vurgulanmıştır. Bu nedenle, Ni çok çeşitli üretim ve tüketici uygulamalarında kullanılmıştır. Ni bileşiklerinin diğer önemli uygulamaları arasında elektrokimyasal kaplama, elektrokimyasal formasyon, diğer temel metallerin ve Ni tuzlarının üretimi, akü üretimi ve katalizör çalışmalarında sıklıkla kullanıldığı rapor edilmiştir [122].

3. PULSE (DARBELİ) AKIM İLE ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA

Darbeli akım kullanılarak Elektrokimyasal kaplama ile tek metal veya alaşımların elde edilmesi 1970'lerden itibaren hem bilim adamlarının hem de üreticilerin büyük oranda dikkatini çekmiştir [123]. Bu kaplamalar yarı iletkenlerde, amorf kaplamalarda, kompozit kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [124]. Darbeli akım kullanmanın başlıca amacı; üretilecek kaplamanın süneklilik, sertlik, elektrik iletkenliği, aşınma direnci ve pürüzlülük gibi özelliklerini iyileştirmek, dc akım ile elde edilemeyecek kimyasal bileşim ve mikro yapıdaki alaşım kaplamaları elde etmek ve kaplamanın kalınlık dağılımını daha iyi bir hale getirmektir [123].

Akım, darbeli Elektrokimyasal kaplama durumunda farklı değerler arasında değiştirilerek aktarılır. Darbeler eşdeğer genliğe sahiptir. Her darbenin, akımın uygulandığı (t_{on}) ve akımın uygulanmadığı (t_{off}) zamanı vardır. Akım verildiği ve akımın verilmediği zamanların toplamı ortalama bir dönemdir [123,125]. Darbeli akımın, DC akım ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan en temel farkı darbeli akımda kullanılan t_{off} zamanıdır. Bu kaplama esnasında katot-elektrolit ara yüzeyindeki ortamda oluşan konsantrasyon farklılıklarının kısmen veya tamamen düzelmesine olanak sağlamaktadır. Böylece darbeli akım ile daha homojen özelliklere sahip kaplama filmi elde etmek mümkün olacaktır [126].

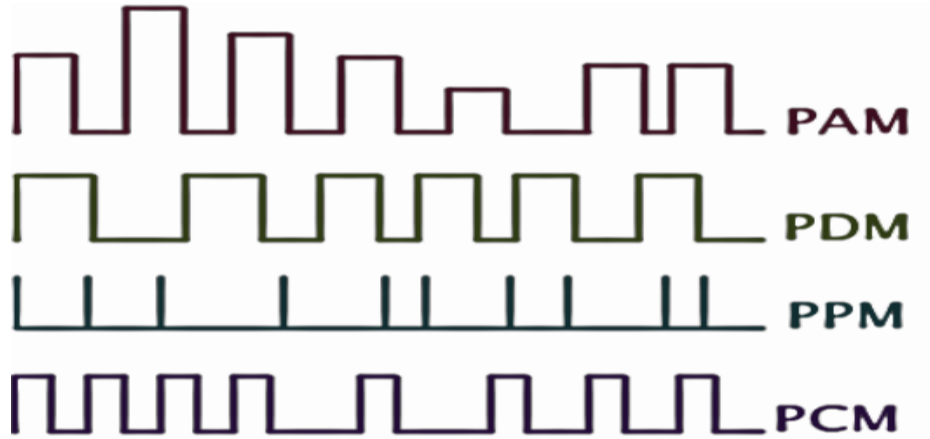
Akımın darbeli olmasıyla oluşan parametreler; ortalama akım yoğunluğu I_a , tepe akım yoğunluğu I_p , akımın verildiği saniye t_{on} ve akımın kesildiği t_{off} Şekil 3.1'de ki grafikteki gibi gösterilir. Ortalama akım yoğunluğu değeri, DC kaplamadaki akım yoğunluğu değeri ile aynı olmasına rağmen uygulanan pik akım yoğunluğu (I_{pik}) değeri daha yüksek olacağı için sistemdeki hidrojen çıkışı engellenecektir ki böylece daha yüksek akım verimi ve daha düşük gözenekli kaplama elde etmek mümkün olacaktır [126].



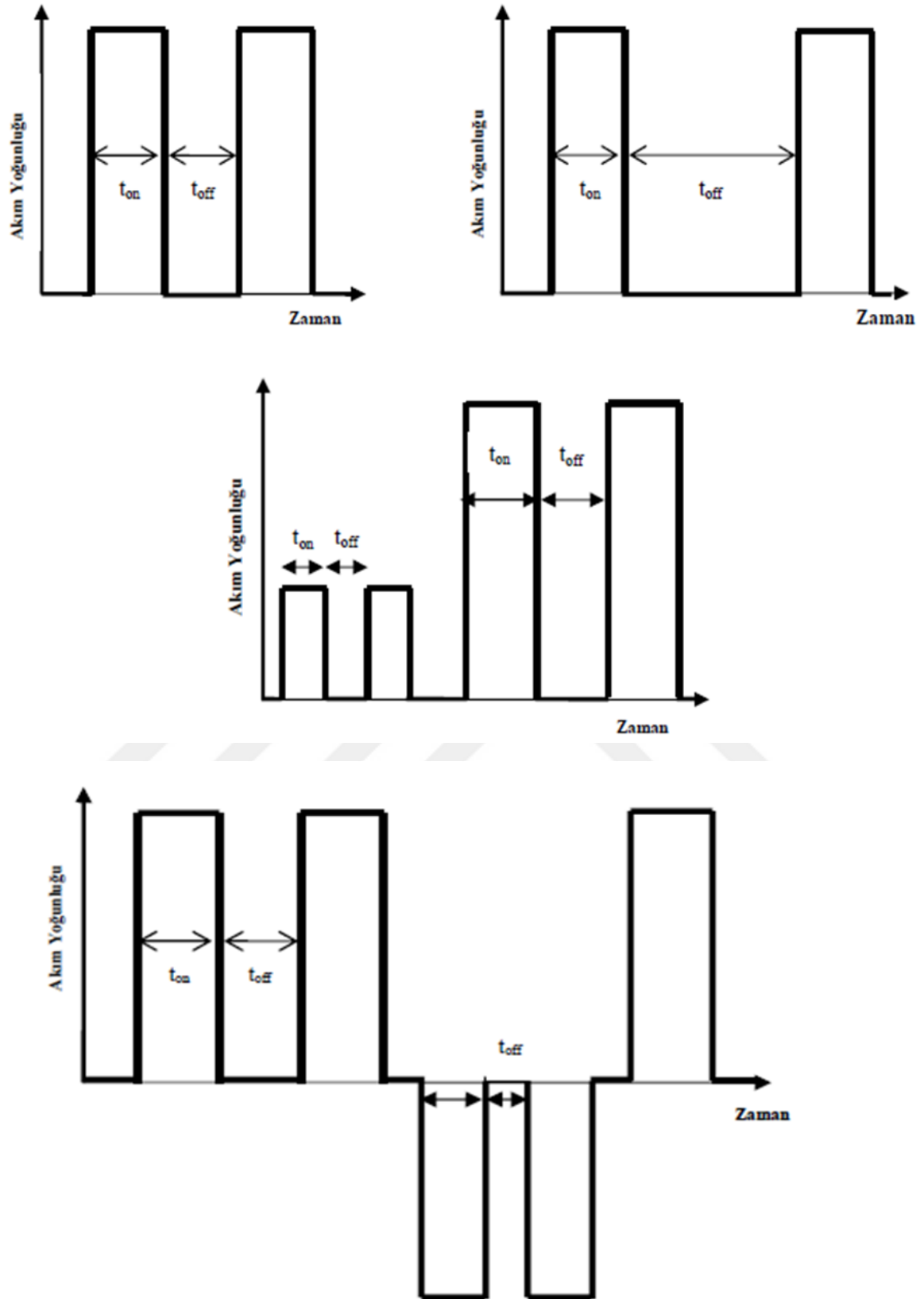
Şekil 3.1. Darbeli elektrokimyasal kaplama akım yoğunluğu ile zaman grafiği [126]

Kaplamada darbe genliğini ve genişliğini değiştirmek mümkündür. Genellikle kare dalga darbeleri, geniş görev döngüsü aralığının avantajına sahip oldukları için kullanılır. Bu değişiklikler, film yapısının ve atomik düzen kalınlığının kontrol edilmesine sağlar Bu tür tane yapılarını DC akım ile kontrol etmek mümkün değildir [127]. DC akım ile Elektrokimyasal kaplama prosesinde kaplama özelliklerini kontrol edebilmek adına değişken parametre sayısı sadece bir iken ($I_{ort} = I_{dc}$), kare formulu darbeleri akım ile Elektrokimyasal kaplama prosesindeki değiştirilebilir. Parametreler I_p , ton, frekans ve görev döngüsü gibi değiştirilebilir. DC kaplamada sadece birbirine bağlı akım ve gerilim değiştirilebilir [126].

Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterildiği gibi darbeleri Elektrokimyasal kaplama üniteleriyle erişilebilen farklı tipte darbe modülasyonları ve farklı dalga formlarının şematik olarak gösterimi vardır. Her modülasyon, belirli bir süre için ayrı ayrı veya her birinin karışık formları olarak uygulanabilir. Bununla birlikte, türlerin karıştırılması karmaşıklığı artırır ve bu nedenle, her bir çalışma için olgunun anlaşılması, sisteme karmaşık varyasyonlarla artan girişler nedeniyle son derece zorlaşır [128].



Şekil 3.2. Farklı darbe modülasyonu türleri: PAM = darbe genlik modülasyonu, PDM = darbe yoğunluk modülasyonu, PPM = darbe konumu modülasyonu, PCM = darbe kodu modülasyonu [128].



Şekil 3.3. Darbeli akım için kullanılan farklı dalga formlarının şematik gösterimi [129]

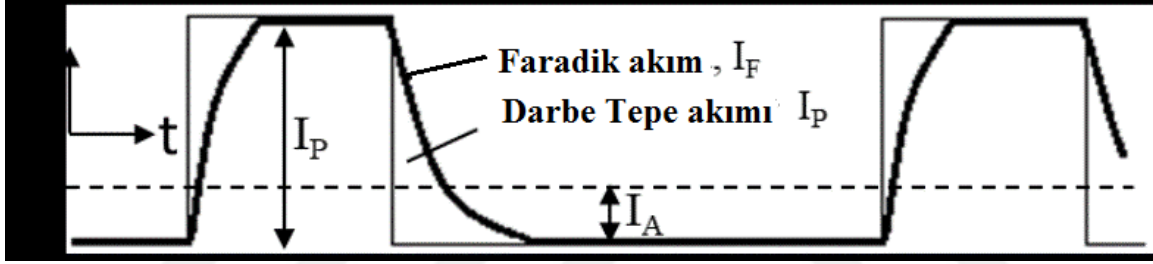
Darbeli elektrokimyasal kaplamada daha fazla parametrenin değiştirilmesinin bazı avantajları vardır [124,130]. Darbeli elektrokimyasal kaplama yapılırken sınırlayıcı akım yoğunluğu artar. Bunun nedeni, darbeli elektrokimyasal kaplamanın kapanma süresi (t_{off}) sırasında difüzyon tabakasına metal iyonlarının yüklenmesidir. Darbeli elektrokimyasal kaplamanın en önemli avantajı, darbe parametrelerini değiştirerek istenen tane büyüklüğünü, bileşimini ve hidrojen içeriğini elde etmektir. Doğru akım kaplaması ile kıyaslandığında, darbeli akımla yapılan elektrokimyasal kaplama durumunda katkı maddelerine olan ihtiyaç büyük ölçüde azdır. Darbeli kaplamalarda yüksek akım yoğunluklu alanlarda oluşan artıklar azaltılabilir.

Darbeli elektrokimyasal kaplamanın bir başka avantajı, t_{off} veya kısa devre sırasında substrat üzerindeki yüklü bir katmanı boşaltabilmek ve elektrokimyasal kaplama sırasında akım akışının yönünün ani değişmesidir. Devam eden bir çökeltme tabakasının sürekli olarak şarj edilmesi, genellikle DC kaplama sistemlerinde türlerin optimum transfer hızına ulaşılmasını önler ve bu nedenle, düşük yoğunlukta tane oluşumunun gözlenmesi muhtemeldir. Hedef kaplama yüzeyinde bir difüzyon olgusu vardır ve metal iyonlarının göçü, bölgenin katot üzerindeki akım yoğunluğu ile ilgilidir. Bu nedenle, normal DC kaplamada, lokal olarak gözlenen yüksek akım yoğunluğuna bağlı olarak iyonlarda azalma meydana gelir ve bu da tane oluşumunun eşit olmayan dağılımına neden olur. Öte yandan, darbeli Elektrokimyasal kaplama ile bu yerel yüksek akım yoğunluklu bölgeler, t_{off} periyodu sırasında gevşetilebilir ve metal iyonları ile doldurulabilir. t_{on} süresine geri döndüğünde, mevcut iyonlar tüm kaplama alanı üzerine yüzey üzerine üniform olarak ayrılacaktır. Böylece DC kaplamanın birçok uygulamasında olduğu gibi, katkı maddeleri karıştırılmadan eşit dağılım, iyi son yüzey ve gerekli gözeneklilik elde edilebilir.

Darbe ters akımı, başka bir darbeli elektrokimyasal kaplama türüdür. PRC, milisaniye zaman ölçeğinde akımın farklı işaretlerini oluşturabilir ve bu nedenle; akım akış yönündeki değişim polarizasyon değişikliği ile gerçekleşir. Bu sistemin Elektrokimyasal kaplamadaki avantajı, kaplama yüzeyindeki çıkıntıların polarizasyon değişimi ile kısa zaman ölçeğinde çözülebilmesidir. Elbette zaman ölçeği, çözümlerin fiziksel özelliklerine bağlı olacaktır. Örneğin, viskoz ortamlar için daha uzun süreler gerektirir. Kaplama yapılan metal üzerinde çözünme süresi çok uzun tutulursa, Ters akım periyodunda kaybedilen parçanın yeniden doldurulması için gereken ekstra süre nedeniyle kaplama işlemi daha düşük verimlilikle yavaşlar [128].

3.1. Pulse Sistemlerinde Elektriksel Çift Tabaka

Elektrot yüzeyindeki yük değişimini dengeleme potansiyelindeki değişimin ardından elektriksel çift katman (EDL) oluşur. Darbe tepe akımı, I_P , iki bileşenden oluşur; kapasitif akım, I_P ve Faradaik akım, I_F . Kapasitif akım çift katmanı şarj ederken, Faradaik akım, I_F , elektron transfer hızına karşılık gelir. Akımın kontrol edildiği darbeli bir deneyde, elektrot şarj olurken Faradaik akımda bir gecikme olacaktır [131]. Bu işlem, 1 M H_2SO_4 çözeltisinde $CuSO_4$ 'ten bakır biriktirme için incelenmiştir. Şekil 3.4; şarj, t_c ve deşarj, t_d periyotları tamamlandıktan sonra tepe akımının asimptotik olarak sıfıra düştüğünü göstermektedir. Akım darbesi kapatıldığında veya polaritede değiştirildiğinde, kapasitif bozulma nedeniyle akım hemen sıfıra düşmez. Akımın tepe değerinin %99'una düşmesi için geçen süre, t_c noktası için tanımlayıcı nokta olarak ayarlanabilir. Şarj ve deşarj süresi değeri, iletkenlik ve viskozite gibi ortam özelliklerine bağlıdır.



Şekil 3.4. Orta etki için elektriksel çift katmanın kapasitansının etkisi [131].

Derin ötektik çözücülerle yapılan deneylerde, artan viskozite nedeniyle standart darbe koşullarının sulu çözeltilerdekinden farklı olduğu, yani şarj ve deşarj sürelerinin suya göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [128,131].

3.2. Pulse Sistemlerinde Kütle Transferi

Metal biriktirme hızında önemli bir sınırlayıcı faktör kütle taşınımıdır. Kütle taşınımı ayrıca yüzeyin kaplanma morfolojisini de etkileyebilir. Bir darbe deneyinde, darbe sınırlayıcı akım, iyonik sıvı, elektrokimyasal aktif türlerin elektrot yüzeyine kütle taşınmasını etkileyecektir. İyonik sıvının değeri, çözelti direncine, sıvı viskozitesine, çift katmanlı kapasitansa ve zamanında uygulanan akıma, tona bağlıdır. t_{on} değeri, sınırlayıcı akımın altındaki akımı besleyecek kadar kısa olmalı, aynı zamanda çift katmanı tamamen şarj etmek ve elektrokimyasal aktif türlerin çalışma elektroduna difüzyonunu başlatmak için yeterince uzun olmalıdır.

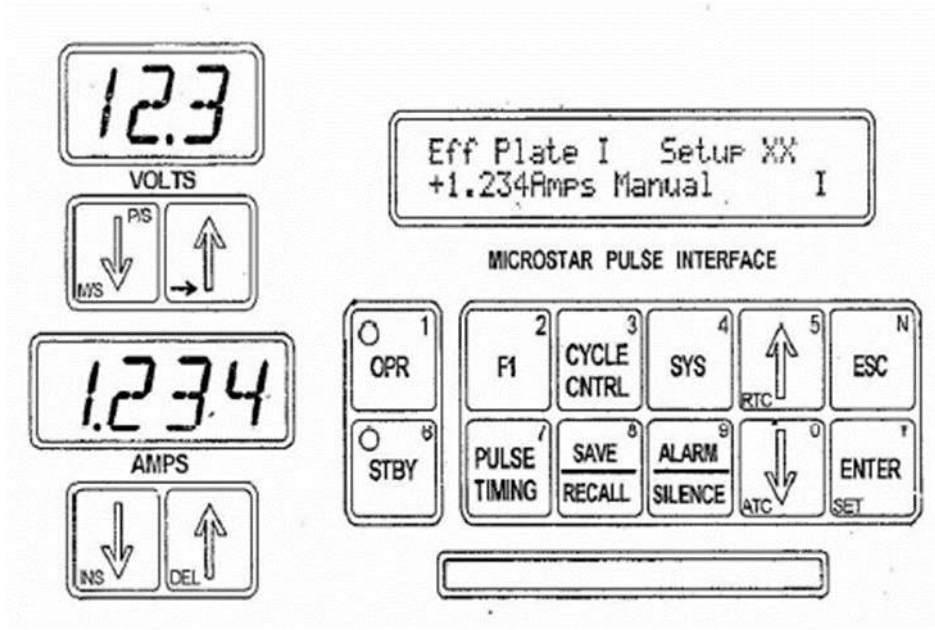
Darbe ve DC kaplamadaki sınırlayıcı akım yoğunluklarını analiz etmek için tamamlanan bir çalışmada; kararlı durum, DC ve geçici darbe ve kütle transferi sınırlamalarını temsil eden iki boyutsuz N_m ve N_p sayısı tanımlanır [132]. $N_p = iA/iG$ ve $N_m = iP/iPL$ burada iA ve iP , DC ve darbe sistemleri için ortalama tepe akımlarıdır, iPL ve iM sırasıyla darbe ve DC sistemleri için sınırlayıcı akım yoğunluklarıdır [133]. Darbe akımı, DC sınırlayıcı akım yoğunluğunu çok aşabilir. Ancak Kompakt dendritik olmayan tortular elde etmenin koşulu $iA / iG < 1$ ve $iP / iL < 1$ olmasıdır [128].

DC kaplamada, uygulanan akım yoğunluğu sınırlayıcı akım yoğunluğuna (iG) yakınsa yüzey kaplaması nispeten toz olabilir. Bu nedenle uygulanan akım yoğunluğunun iG 'nin %10-20'sinde tutulması önerilir.

Bununla birlikte, darbeli Elektrokimyasal kaplamada uygulanan akım yoğunlukları sınırlayıcı akım yoğunluğuna yakın olabilir ve titreşimli difüzyon tabakasını çok küçük tutarak düzgün tortularla sonuçlanabilir. Darbe ters akımında ise katodik darbeler arasında kısa anodik darbeler uygulanarak dendritlerin yeniden çözünmesi gözlemlenir [128].

3.3. Pulse Sistemi Deneysel Kurulumu

Pulse sistemi bir kaplama tankı ve bir darbe doğrultucu ekipmanından oluşur. Darbe doğrultucu, gerçek zamanlı modern bir dönüştürücüdür. Doğrultucular sinyali alternatif akımdan Doğru akıma dönüştürür. Darbeli doğrultucular ile elde edilen kaplama kalitesi nispeten yüksektir. Darbe doğrultucunun pozitif ucu anota bağlanır ve negatif ucu katoda bağlanır. Kaplamanın gerçekleştiği tank ise anot, katot ve elektrokimyasal kaplama banyosundan oluşur. Tank içinde gerçekleşen kaplama işlemini görmek için tank kalın bir camdan oluşur. Darbe üretici hem tek kutuplu hem de iki kutuplu dalga formları üretebilen 4 mikroişlemci içerir. Voltmetre, ünitenin çalıştığı çıkış voltajını gösterir. Darbe kaplaması olduğunda, ortalama ileri voltaj görüntülenir. Ters ekranda ortalama ters voltaj görüntülenir. Benzer şekilde, Ampermetre akımı gösterir. Şekil 3.5’de gösterildiği gibi Kontrol paneli üzerindeki ok tuşları ile voltaj seviyesi artırılabilir veya azaltılabilir aynı zamanda sisteme akan akımı ayarlanabilir. Kaplama döngüsünün açık ve kapalı zamanı milisaniye cinsinden gösterilir [127].



Şekil 3.5. Darbe Doğrultucunun Kontrol Paneli [127]

4. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan altlık malzeme olan AISI 304 östenitik paslanmaz çelik üzerine, elektrokimyasal yöntem ile yapılan çalışmalar ve bu deneysel çalışmaların aşamaları irdelenmiştir.

4.1. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler iVt teknikleridir ve zamana veya birbirine göre potansiyeli ölçerek akımı kontrol etmeye dayanır. Bu çalışmada, döngüsel voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin analizi için sırasıyla GPES2 yazılımı tarafından kontrol edilen bir Autolab PGSTAT20 potansiyostat (Ecochemie, Holland) ve Autolab PGSTAT302N kullanılmıştır. Deneylerde 1 mm çapında platin, altın, bakır ve çinko disk elektrotlar kullanılmıştır. Referans elektrot, bir gümüş telin bir keçe uçlu bir cam tüpe batırılmasıyla oluşturuldu ve elektrot, 1 ChCl: 2EG'de hazırlanan 0.1 Molar Ag / AgCl ile dolduruldu. Karşı elektrot ise platin kaplı 4 cm² alana sahip bir elektrottur. Her deneye başlamadan önce, çalışma elektrodu, bir ayna cilası elde edilene kadar 0.05-0.3 µm alümina tozu ile mekanik olarak temizlendi.

4.1.1. İyonik Sıvılarda Referans Elektrot

Bir reaksiyon için genelleştirilmiş bir elektrot işlemi düşünüldüğünde: $A \pm \rightarrow B$, burada B, A'nın elektrolitik dönüşümü sonucunda oluşan uygun bir elektrot oluşumudur. Reaksiyon hızı, ilgilenilen elektrota uygulanan elektrik potansiyelinin büyüklüğü ile kontrol edilen akımla ilgilidir. Genellikle “çalışma elektrot” olarak adlandırılır. Akım, aktarılan elektron sayısı, elektrot alanı ve malzeme akışı ile doğru orantılıdır [134].

$$I = nFAJ \quad (4.1)$$

F, Faraday sabitidir (96485 C mol⁻¹), A elektrot alanıdır ve J, yüzeyi üzerinde ortalaması alınan elektrota (mol cm⁻² s⁻¹) akışıdır. Uygulanan potansiyel, sabit bir potansiyele sahip, yani içinden ihmal edilebilir akımın geçtiği bir sisteme referans olmalıdır. Buna referans elektrot denir [135].

Elektrot ve elektrolitik çözelti arasındaki potansiyelin sabit kalması ve $Ox + e \leftrightarrow Red$ reaksiyonu için potansiyel farkın olması gerekir ve Denklem 4.2'de verilen Nernst denklemi ile verilir [136].

$$(\phi_M - \phi_S) = A - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (4.2)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir, T Kelvin cinsinden sıcaklıktır ve a_{red} ve a_{ox} sırasıyla indirgenmiş ve oksitlenmiş türlerin aktiviteleridir.

Tüm standart potansiyellerin belirlendiği referans elektrot, isteğe bağlı olarak 0,00 Volt'luk bir referans potansiyeline sahip olan H^+/H_2 redoks çiftine dayanır. 1 Bar basınçta hidrojen gazının kabarcıklandığı 1 mol kg^{-1} kuvvetli asit çözeltisine batırılmış platinize platin elektrot kullanır. Bu redoks elektrodunun kurulması zordur ve bu nedenle gümüş / gümüş klorür ve cıva / cıva klorür redoks çiftleri de kullanılır [134].

$$e^- + H^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2, \quad (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (4.3)$$

$$e^- + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + Cl^-, \quad (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A^I - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4.4)$$

$$e^- + AgCl \rightleftharpoons Ag + Cl^-, \quad (\phi_M - \phi_S)_{ref} = A^{II} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4.5)$$

Uygulamada, devreyi tamamlamak için referans elektrottan akım geçişini ortadan kaldırmak için potansiyostata karşı veya yardımcı olarak bilinen üçüncü bir elektrot bağlanır (yalnızca ihmal edilebilir miktarda akım geçirilir) [134].

Referans elektrot, geleneksel solvent ortamında üç sınıfa ayrılır [137]. Birinci tür elektrotlar, çözeltideki katyonik elektrotlar veya anyonik elektrotlar için atomlar veya moleküller arasındaki $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ veya $1/2 Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-$ gibi potansiyel belirleyici bir dengeye dayanır. İkinci tip elektrotlar, bir metalin az çözünür tuzunun bir tabakası ile kaplandığı ve bu metal tuzunun anyonunu içeren çözeltiye daldırıldığı üç fazdan oluşur. Üçüncü tür elektrotlar, aşağıdaki gibi inert, reaktif olmayan bir metalin bulunduğu redoks elektrotları olarak bilinir.

Elektrolitin redoks çiftine katkıda bulunan her iki türü de içeren bir çözeltiye daldırılır. Örneğin, sudaki benzokinon, $BQ + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Q$, burada BQ benzokinondur ve H₂Q hidrokinondur. $Cp_2Fe^+ + e^- \rightleftharpoons Cp_2Fe$, burada Cp₂Fe ferrosen ve Cp₂Fe⁺ ferrosenyum katyonudur [134].

Butler'ın önerisine göre, tatmin edici bir referans elektrotu aşağıdakilerden verilen özelliklerden birini izlemelidir [138]:

- RE, zamanla potansiyel bir stabiliteye sahip olmalıdır.
- Polarizasyondan sonra yeniden aynı potansiyele dönmelidir.
- RE, elektrolit içindeki bazı türlere göre Nernst denkleminde uymalıdır.
- Re'nin katı fazı, ikinci tür referans elektrot kullanılması durumunda kayda değer şekilde çözünür olmamalıdır.

Zamanla kararlı bir potansiyelin korunması özellikle önemlidir, çünkü bir polarizasyondan sonra kararlı potansiyeli sürdürmek ve çözünmeyen bir katı faza sahip olmak da kritik bir koşuldur. Bu nedenle, tatmin edici bir referans elektrotunun yalnızca zamanla kararlı bir potansiyele sahip olması değil, aynı zamanda potansiyel belirleyici dengeyi oluşturmak için hızlı elektrot kinetiğine sahip olması gerekir. Metal-çözelti ara yüzleri için değişim akımı yoğunlukları 10^{-2} ila 10^{-18} A cm² aralığını kapsarken, referans elektrot aralığı normalde çok daha kısıtlıdır [134].

Yalancı Referans Elektrot

Butler, "Biri çok kritik değilse, birçok metal elektrot, çeşitli elektrolit çözeltilerinde nispeten kararlı potansiyeller gösterir" demiştir [138]. Buna göre, birçok voltametrik çalışmada yaygın olarak "yarı referans elektrotları" olarak da bilinen "sözde referans" elektrotu kullanılmıştır. Temel olarak, genellikle gümüş veya platin olan metal bir tel çözeltiye daldırılır ve voltametrik deney boyunca sabit bir potansiyel sürdürmesi beklenir. Bard ve Faulkner'ın belirttiği gibi, çözeltinin bileşimi deneyler sırasında esasen sabitse, bu beklenti gerçekçi olabilir. Bir sözde referans elektrot kullanıldığında, gerçek potansiyeli, elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü bir çiftin biçimsel potansiyelini ölçerek kalibre edilmelidir [139]. IUPAC tarafından önerilen çiftlerden biri, ferrosen/ferrosenyum, Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺ kullanımıdır [140]. Deneysel uygulamada, sözde referans elektroduna karşı seçilen çift voltamogram, metal tel, aynı ortam içinde ilgili türlerinki kaydedilir.

Referans Elektrot Seçimi

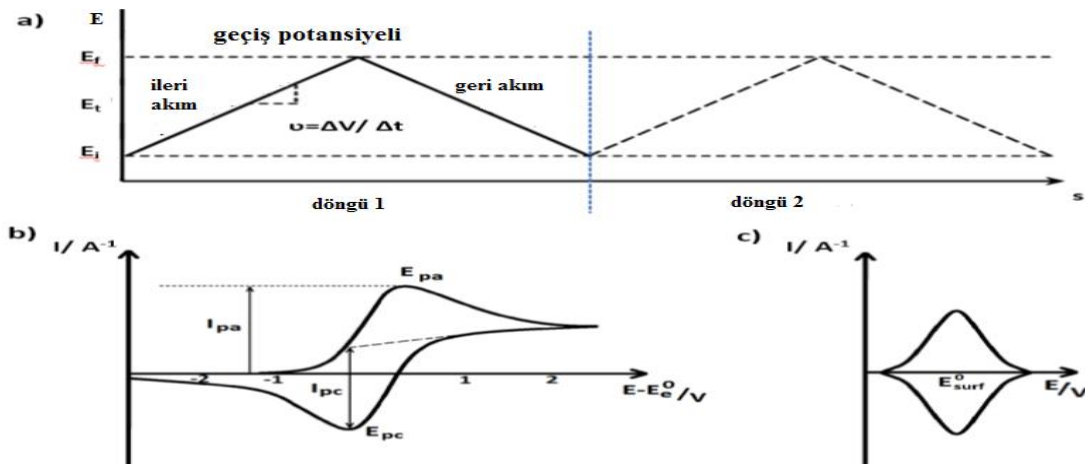
Bu tez çalışmaları süresince 1 ChCl:2EG referans elektrotunda bir Ag/AgCl (0.01M) kullanılmıştır. Bu elektrotun istikrarlı bir potansiyel verdiği bulundu.

Bu referans elektrot ile ilgili tek sorun, cam fritin nispeten yüksek bir dirence sahip olması ve büyük akımlar kullanıldığında dokular üretebilmesidir. Bu deneyde, bir Ag teli sözde referans elektrotu kullanıldı. Bunun Ag / AgCl'den yaklaşık 130 mV daha pozitif bir referans potansiyeline sahip olduğu bulundu. Hartley, Ag/Ag⁺ çiftinin 10⁻⁶ ila 0.1 mol kg⁻¹ konsantrasyon aralığında 1 ChCl:2EG'de Nernstian bir şekilde davrandığını göstermiştir [141].

Gümüşün aktivitesindeki her bir büyüklük mertebesindeki değişikliğin ortam sıcaklığında yaklaşık 60 mV redoks potansiyelindeki bir kaymaya tekabül ettiği göz önüne alındığında bu 10⁻⁴ ila 10⁻⁵ mol kg⁻¹ aralığında etkili bir konsantrasyona karşılık gelir ki bu da uygun görülmüştür.

4.1.2. Dönüşümlü Voltmetre

Döngüsel voltametri, en yaygın olarak uygulanan elektrokimyasal ölçüm tekniklerinden biridir. Standart bir elektrokimyasal hücre, üç elektrot gerektirir; elektrolit çözeltisine yerleştirilmiş bir çalışma elektrotu (WE), karşı elektrot (CE) ve referans elektrot (RE). Standart bir CV ölçümünde potansiyel, başlangıç potansiyelinden üst sınıra, ardından alt sınıra ve genellikle başlangıç potansiyeline geri döndürülür. Bu genellikle sabit bir tarama hızında gerçekleştirilir (v / Vs^{-1}). Şekil 4.1(a)'de şematik olarak gösterilmiştir. Potansiyeli çalışma elektrotuna uygulamak için referans elektrot (RE) ile ilgili olarak bir potansiyostat kullanılır. Potansiyel, WE ve RE arasında sabit bir tarama hızında süpürülürken, WE ve CE arasındaki akım akışı ölçülür. Akım, potansiyel $I(E)$ 'nin bir fonksiyonu olarak sunulur. Bu döngüsel voltamogram olarak adlandırılan reaksiyon mekanizması, reaksiyon hızı ve adsorpsiyon süreci hakkında bilgi sağlayabilir [142,143]. Döngüsel voltametri, iyonların göçünü bastırmak ve difüzyonun kütle taşınımının ana mekanizması olmasını sağlamak için yüksek iyonik kuvvetli bir çözelti içinde gerçekleştirilir. Deneyler ayrıca, difüzyonun kütle taşınımına hakim olmasını sağlamak için genellikle nispeten düşük bir elektroaktif tür konsantrasyonunda gerçekleştirilir.



Şekil 4.1. a) Döngüsel voltamogram için potansiyel-zaman profili, b) Difüzyon kontrolü altındaki tersinir bir işlemin CV'si, c) Difüzyonsuz bir sistemde hareketsizleştirilmiş redoks çiftinin CV'si [144].

Şekil 4.1.b'de kütle taşınımının kontrol edildiği çözünür bir türün tersine çevrilebilir bir elektron transfer işlemi için beklenen CV tepkilerini göstermektedir. Şekil 4.1.c'de Elektrokimyasal aktif türler elektrot yüzeyi ile sınırlı olduğunda bir elektron transfer işlemi için beklenen yanıtı gösterir. İleri tarama, tarama yönü tersine çevrildiğinde önceden programlanmış potansiyel değere kadar devam eder. Döngüler, deneyin niteliğine bağlı olarak kısmi, tam veya tekrarlı olabilir. Tersine çevrilebilir bir işlemin döngüsel voltammogramı Şekil 4.1.b'de gösterilmiştir. E_i , elektrotun ilk potansiyel değeridir ve E^0 'a yaklaşıncaya kadar Faradik olmayan akımların aktığı E^0 'dan daha düşüktür. E_i , E^0 'a yakın olduğunda, reaktifin oksidasyonu elektrotta başlar ve indirgenmiş türlerin konsantrasyonu elektrotta yakın sıfıra yaklaşıncaya kadar akım katlanarak artar. Bunu takiben, indirgenmiş türlerin elektrokimyasal tüketimi kütle transferi ile sınırlı hale gelir ve difüzyon voltammetrik yanıtı yönetir. Ters potansiyel tarama sırasında da benzer bir işlem gerçekleşir. Elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızı, yığın çözelti ile elektrot yüzeyi arasındaki türlerin kütle transfer hızı, homojen/heterojen kimyasal reaksiyonlar ve diğer yüzey prosesleri gibi elektrot reaksiyon hızını ve akımını etkileyen birkaç faktör vardır: elektrodpozisyon, adsorpsiyon/desorpsiyon.

Döngüsel voltammogram yanıtları, redoks işlemlerinin tersine çevrilebilirliğine bağlı olarak farklı olabilir. Tersine çevrilebilir bir elektron transfer sisteminde, Şekil 4.1.b'de verilen voltammogram aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

Tepe akımları arasındaki potansiyel fark Denklem 4.6'da verildiği gibi olmalıdır.

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} \text{ (mV)} \quad (4.6)$$

Pik akımların oranı Denklem 4.7'de verildiği gibi 1'e eşit olmalıdır.

$$\frac{I_{pka}}{I_{pkc}} = 1 \quad (4.7)$$

Tepe akımları, Denklem 4.8'deki tarama hızının karekökü ile orantılı olmalıdır.

$$I_p \propto \sqrt{V} \quad (4.8)$$

Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon tamamen tersine çevrilebilirse, elektron transferi kütle taşıma hızından daha hızlıdır. Dolayısıyla sistemin genel kontrol mekanizması difüzyondur.

Denklem 4.9'da verilen Nernst denklemi, türlerin sıcaklık ve konsantrasyonunu hesaba katarak biçimsel potansiyel ve hücre potansiyeli ilişkisini açıklar.

$$\Delta E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (4.9)$$

Elektron aktarım hızı, kütle aktarım hızından daha yavaşsa, sistem tersinmez hale gelir ve döngüsel voltamogramın şekli değişir. Bu tür bir sistemde, tüketilen akım daha büyük bir itici güç gerektirir, yani karıştırılmamış bir sistemdeki itici güç için daha büyük bir potansiyel, potansiyel gradyandır. Sonuç olarak, artan tarama hızı ile histerezis (tepe ayırma değerlerinde artış) gözlemlenebilir.

Metal Elektrokimyasal kaplama durumunda, metal kaplamanın teorik kütleini (m) hesaplamak için Faraday Yasasını kullanmak mümkündür. Daha sonra, tortunun kalınlığı, T, Denklem 4.10 ile malzemenin yoğunluğunu bilerek hesaplanabilir.

$$m = \frac{I t A}{n F} \quad T = \frac{m}{\rho S} \quad (4.10)$$

Dakikada mikron cinsinden elektrokimyasal birikim hızı, Denklem 4.11'de verildiği gibi akım, kaplanmış metalin atom kütleisi, kaplanmış elektrotun yüzey alanı ve kaplanmış metalin santimetre küp başına gram cinsinden yoğunluğu kullanılarak hesaplanabilir.

$$r = \frac{IA600000}{n F \rho S} \quad (4.11)$$

4.1.3. Korozyon Çalışmaları

Korozyon, bir sistemin enerjisini termodinamik olarak dengelemek için, itici kuvvet nedeniyle metallerde kendiliğinden meydana gelen bir olgudur. Tamamen suya daldırılmış sistemlerde korozyon oldukça şiddetlidir. Yağlayıcı olarak iyonlardan yapılmış veya iyon içeren sıvıların kullanılması, hidrokarbonlardan yapılmış sıvılardan oldukça farklıdır. Daha sonra iletken olmayan ortam korozyonunu engellemelidir ve formüle edilen yağların çoğu, korozyonu aktif olarak önlemek için katkı maddeleri içerir. Öte yandan, iyonik sıvılar veya derin ötektik çözücüler gibi yüksek iletken ortamların, onlarla temas halinde olan metallere karşı farklı davrandığı düşünülür. Bugüne kadar iyonik sıvılarda korozyon ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle, yağlayıcı olarak uygulanmadan önce derin ötektik çözücülerin veya iyonik sıvıların korozyon davranışını incelemek gereklidir. Bu bölümün amacı, bazı saf tip III derin ötektik çözücülerin ve imidazolyum iyonik sıvılarının korozyon davranışını ele almaktır. Ayrıca, korozyon ürünleri zamanın ve su içeriğinin bir fonksiyonu olarak karakterize edilecektir.

Korozyon, bir metal ile onu çevreleyen ortam arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Termodinamik stabilite açısından, çoğu metal cevher hallerinde elemental metalik halden daha karardır, bu nedenle korozyon, metallerin cevher hallerine geri döndüğü elektrokimyasal süreçtir. Korozyonun meydana gelmesi için herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonda olduğu gibi, reaksiyon korozyon işleminde hem elektron kaybını hem de elektron kazancını içermelidir.

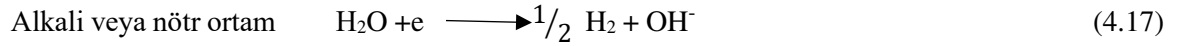
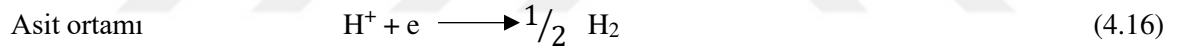
Yaygın katodik ve anodik reaksiyonlar aşağıda hava alan ortam ve havası alınmış ortamdaki çözeltilerde gösterilmiştir.



Hava alan ortam:



Hava olmayan ortam

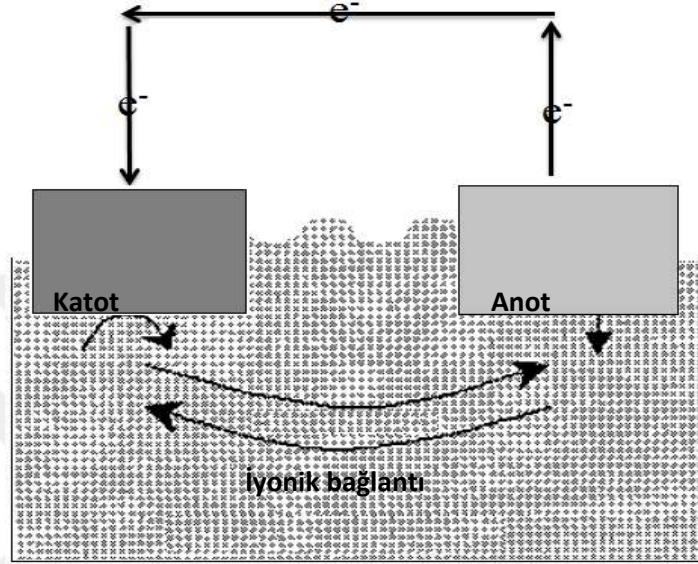


Denklemlerde verilen;

M=Metal , M^+ = Metal iyonu, X^{x+} =İndirgenmiş türler'dir.

Korozyon Oluşum Şartları

Korozyonun gerçekleşmesi için; oksidasyonun gerçekleştiği bir anot, oksidasyon bölgesinden elektronların diğer türlerin indirgenmesiyle tüketildiği bir katot olması gerekir, elektrolitik yolla bağlamak için iki taraf (elektrotlar) arasındaki iyonik iletim ve son olarak elektronların anot ve katot arasında aktarılması için Şekil 4.2'deki gibi bir yol gereklidir [144,145]



Şekil 4.2 Korozyon için gerekli koşulların diyagramı [145].

Korozyon Çeşitleri

Korozyon aşağıdaki tiplere ayrılabilir: üniform korozyon, erozyon veya aşınma korozyonu, stres korozyonu çatlaması, mikrobiyal korozyon, seçici korozyon, kavitasyon korozyonu, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, taneler arası korozyon, çukurlaşma korozyonu ve aşındırıcı korozyon

Homojen Korozyon

Üniform korozyon, korozyonun en yaygın şeklidir ve malzemelerin maksimum hasarından sorumludur. Üniform korozyonda, kalınlık kaybı malzemenin yüzeyine nispeten eşit bir şekilde yayılır. Korozyon hızının tahmini, elektrokimyasal ölçümle kolayca yapılabilir. Bu nedenle, malzemenin ortaya çıkacak kullanım ömrünü ve potansiyel zayıflığı tahmin etmek kolaydır [144,146]

Korozyon Süreci

Bir korozyon işlemi için sorulabilecek iki soru vardır; ilk olarak reaksiyon kendiliğinden mi gerçekleşir ve ikincisi, eğer kendiliğinden ise, metal ve çevresi arasındaki kimyasal reaksiyon ne kadar hızlı gerçekleşir?

Bir maddenin hal değişimi veya bir kimyasal reaksiyon sırasında enerjinin açığa çıkması, kendiliğinden oluşan bir koşul olarak düşünülebilir. Korozyonun esas önemi, hem anodik hem de katodik kısmi reaksiyonlardan ara ürünler hakkında bilgi sağlamasıdır. Bu koşul, denklem 4.18'de gösterildiği gibi herhangi bir metal-ortam sisteminin korozyon potansiyeli ile ilgili bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi bilinerek korozyon süreci hakkında tahmin elde etmektir.

$$\Delta G = -nFE \quad (4.18)$$

İkinci soru, belirli bir korozyon sistemi için reaksiyonla ilişkili korozyon akım yoğunluğunun ölçülmesiyle reaksiyon hızının bulunmasıyla yanıtlanabilir. Bu yüksek potansiyeller > 0 voltta akım ve aşırı potansiyel (Tafel ilkesi) denklemleri 4.19 - 4.21 arasındaki üstel ilişki kullanılarak yapılabilir.

$$i = ke^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} \quad (4.19)$$

$$i_o = ke^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (4.20)$$

$$i = i_o e^{\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} \quad (4.21)$$

Ardından, Faraday denkleminde korozyon akımı yoğunluğunun kullanılması, reaksiyonun meydana gelme hızını sağlar.

$$R = \frac{i_{corr} A_w}{nF} \quad (4.22)$$

Korozyonun Elektrokimyasal alışmaları

Ktle kaybı (gravimetrik ve kuvars kristali mikrobalsanı (QCM)), maruz kalan numune boyut değişimi, zelti analizi, elektriksel direnç ve elektrokimyasal yöntemler gibi maruz kalma durumuna dayanan metal ve alaşımların korozyon oranlarını ölçmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır.

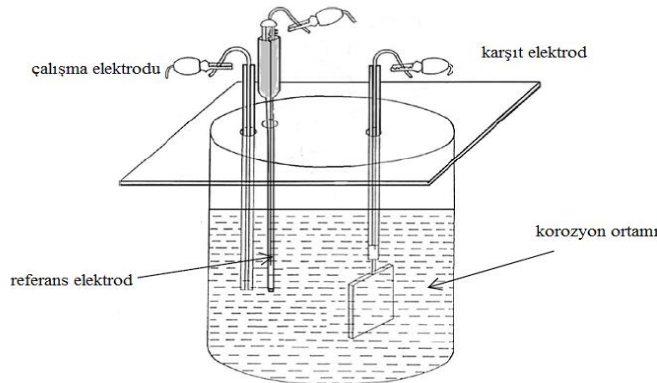
Polarizasyon direncinin ölçülmesi, akım yoğunluğunun değişimini ölçmenin ve korozyon reaksiyon hızını tek bir deneyden belirlemenin hızlı bir yolu olarak kabul edilen elektrokimyasal bir yöntemdir. Buna karşılık, yöntemlerin geri kalanına, hedef metal için belirli bir süre boyunca meydana gelen kütle kaybıyla ilgili entegre veya daha önce bulunan bilgiler eşlik eder. Bu nedenle, korozyon hızı bilgisini elde etmek için zaman periyotları boyunca birden fazla ölçüm yapılması korozyon hızı hakkında bilgi edinilmesini sağlar [145,147]

Derin ötektik çözücüler uygun baz yağlayıcılar olacaksa, korozyon davranışlarının maruz kalmaları beklenen farklı metaller ve alaşımlar için korozyon davranışlarının karakterize edilmesi gerekir. Farklı derin ötektik çözelti ve iyonik sıvıların korozyon hızları, 298 K'de Fe, Ni ve Al için korozyon akım yoğunluklarının ölçüldüğü lineer süpürme voltametrisi (LSV) vasıtasıyla incelenmiştir. Ayrıca korozyon hızının zamanla değişip değişmediğini anlamak için 0 ile 48 saat arasındaki zaman dilimlerinde 298 K'de Fe, Ni ve Al için polarizasyon direncini ölçmek için empedans spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır.

Son olarak, sıvıların metallere karşı neden farklı davrandığını anlamak için, bu sıvılara uzun süre daldırıldıktan sonra metallerin yüzeyindeki oksit filmlerinin spektrumlarını kaydetmek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır.

Elektrokimyasal korozyon çalışmalarında, farklı metal ve alaşımların korozyon hızını ve korozyon davranışını belirlemek için potansiyostatik bir devre kullanılır. Potansiyostatik devredeki bir polarizasyon hücresi Şekil 4.3'deki gösterildiği gibi çalışma elektrodu, karşıt veya yardımcı elektrot ve referans elektrottan oluşur. Hedef metal, çalışma elektrodu olarak kullanılır, yardımcı elektrot tercihen çözeltiyi kirletmeden veya korozyon işlemine katkıda bulunmadan ortamdaki reaktanlarla redoks reaksiyonlarına yardımcı olacak bir malzemeden yapılır.

Son olarak, referans elektrot (RE) ölçümler sırasında çalışma elektroduna göre sabit bir potansiyel tutmaya yarar. Şekil 4-2 korozyon ölçüm hücresinin şematik diyagramını göstermektedir [148]. Hedef metalin yüzeyinde meydana gelen ayrı olarak hem katodik hem de anodik yarı hücre reaksiyonları için bir polarizasyon eğrisi belirlenir [145-148].



Şekil 4.3 Korozyon oranlarını ölçmek için tipik hücre [148].

Doğrusal Polarizasyon Direnci (LPR)

Akım-potansiyel ilişkisi (Tafel), elektrokimyasal reaksiyonlara (elektron transferi) dayanan polarizasyon direnci teorisine dayanmaktadır [149]. Bir metalin genel korozyon hızı, korozyon potansiyeline yakın veya bu potansiyeldeki polarizasyon direnci ile ilgilidir. Polarizasyon direncinin ölçümü, korozyon oranını ölçmek için hızlı ve doğru bir yöntemdir [147,150]. Deneysel olarak Bulter-Volmer denklemleri elektrot yüzeyinde başka bir redoks reaksiyonu meydana gelmemesi koşuluyla, uygulanan potansiyel ile elektrotta oluşan akım yoğunluğu arasındaki polarizasyon direncini tanımlar [147,148].

$$i_{app} = i_{corr} \left[\left(e^{\frac{+2.3(E - E_{corr})}{\beta_{ox,M}}} - e^{\frac{-2.3(E - E_{corr})}{\beta_{red,X}}} \right) \right] \quad (4.23)$$

Bu ilişki, E_{corr} 'de aşındırıcı numune elektroduna uygulanan elektrokimyasal polarizasyon tekniğinin bir temelidir [148,150].

E_{corr} ve i_{app} kaynaklı birkaç mV polarizasyon arasında neredeyse doğrusal bir ilişki olduğu birçok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir. Bu nedenle, E_{corr} 'ye göre küçük tarama hızı potansiyelleri için, denklemin aşağıdaki ilişkiyi sağlayan E'ye göre farklılaşması dikkate alındığında, ilişki Stern ve Geary tarafından doğrusallaştırılmıştır.

$$\frac{di_{app}}{dE} = i_{corr} \left[\frac{2.3}{\beta_{ox,M}} e^{\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_{ox,M}}} + \frac{2.3}{\beta_{red,X}} e^{\frac{-2.3(E - E_{corr})}{\beta_{red,X}}} \right] \quad (4.24)$$

Üstel terimler $E = E_{corr}$ 'da eşittir ve yeniden düzenlemeden sonra denklem şöyle olur;

$$\left(\frac{dE}{di_{app}} \right)_{E_{corr}} = R_p = \frac{\beta_{ox,M} \beta_{red,X}}{2.3 i_{corr} (\beta_{ox,M} + \beta_{red,X})} \quad (4.25)$$

Doğrusal ilişki, denkleme aşağıdaki dizi genişletmesi uygulandığında elde edilir.

$$e^x = 1 + X + \frac{X^2}{2!} + \dots + \frac{X^n}{n!} \quad (4.26)$$

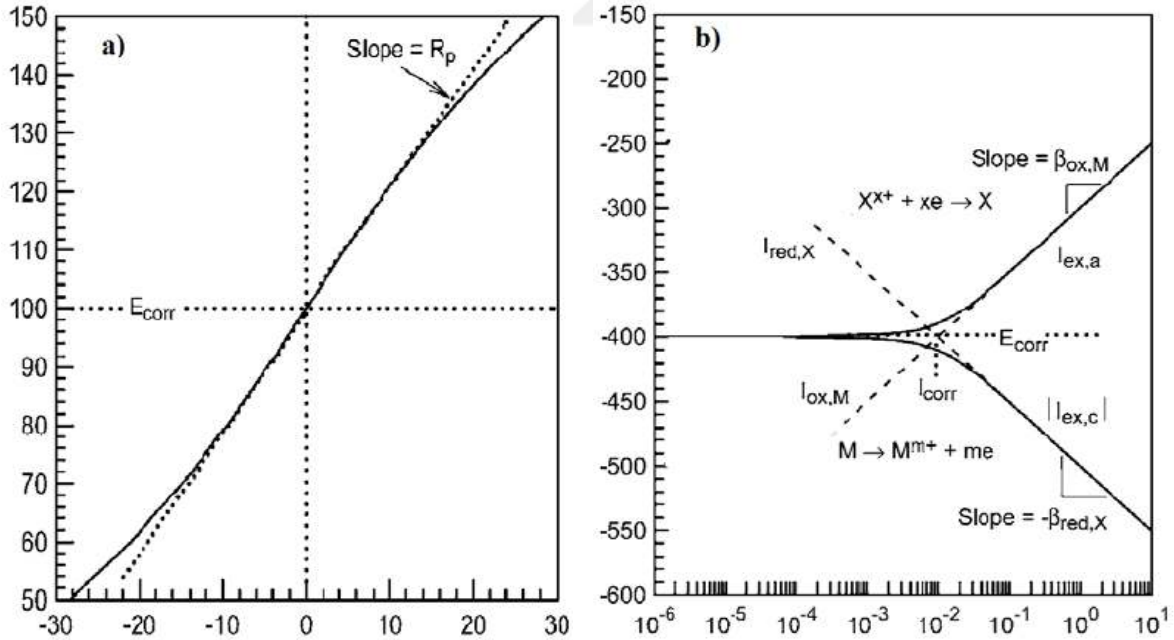
Reaksiyon kinetiği yük transferi ile kontrol edildiği ve üçüncü ve daha büyük terimler göz ardı edilebildiği sürece, denklem 4.16 geçerli hale gelir.

$$\left(\frac{E - E_{corr}}{i_{app}}\right) = \frac{\beta_{ox,M} \beta_{red,X}}{2.3 i_{corr} (\beta_{ox,M} + \beta_{red,X})} \quad (4.27)$$

i_{app} genellikle korozyon potansiyeline göre $\pm 5-10$ mV içindeki potansiyel ile neredeyse doğrusaldır.

Bu grafiğin ($\Delta E / \Delta i$) gradyanı, korozyon potansiyelinde potansiyele karşı akım eğrisinin bir çizgisinden belirlendiğinde, Şekil 4.4'de gösterildiği gibi polarizasyon direncini tanımlar. Bu nedenle, bu teknik genellikle lineer polarizasyon direnci (LPR) yöntemi olarak adlandırılır [145,148,151].

β , β_a , β_c ve korozyon akımı değerleri, log mutlak akım ile redoks reaksiyonları potansiyeli arasındaki grafikten doğrudan hesaplanır. Şekil 4.4(b).



Şekil 4.4(a) Harici akım yoğunluğu, mA / m², (b) Harici akım yoğunluğu, mA / m² [150].

Sonuç olarak, korozyon akımı aşağıda verilen biçimde yeniden yazılarak doğrudan elde edilebilir:

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (4.28)$$

Bu denklemlerde $\beta_a = \beta_{ox}$ ve $\beta_c = \beta_{red}$ alınarak yazılmıştır.

$$B = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 \beta_a + \beta_c} \right) \quad (4.29)$$

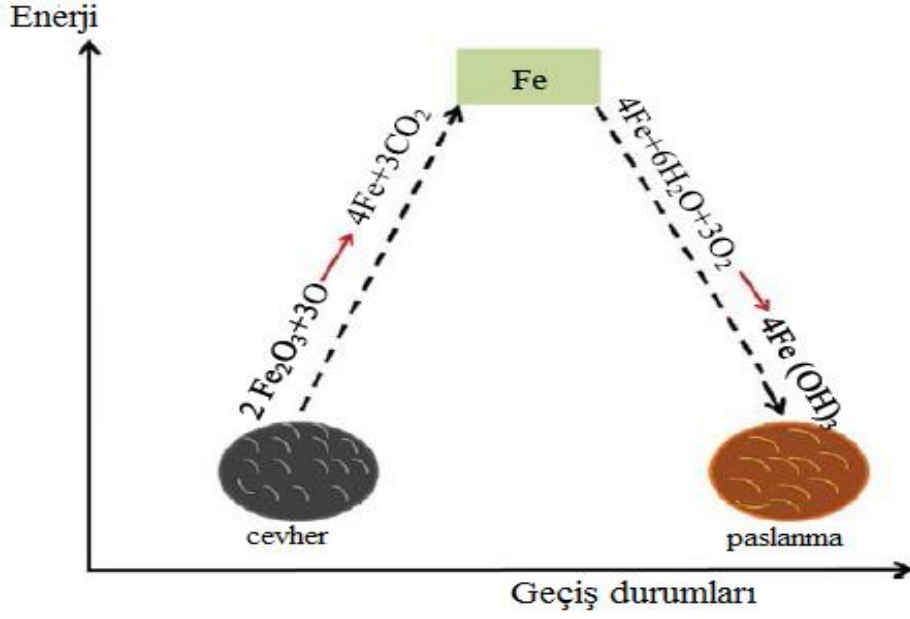
Korozyon Hızı Hesaplamaları

R_p ve Stern-Geary katsayısı B mevcutsa, aşağıdaki ilişki kullanılarak herhangi bir metal veya alaşım için mm/yıl cinsinden korozyon oranları (CR) hesaplanabilir [150].

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} * \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (4.30)$$

Korozyon Termodinamiği

Doğada sadece platin, altın ve gümüş metalik formlarında bulunurken diğer metaller oksitler, karbonatlar, hidroksitler, sülfürler, silikatlar ve sülfatlar oluşturmak üzere reaksiyona girer. Onları metalik formlarına geri döndürmek için büyük miktarda enerji uygulamak gerekir. Bu nedenle, metallerde korozyonun gerçekleşmesi için itici güç, metalik durumdan kaynaklanan termodinamik kararsızlıktır (yüksek enerji içeriği ve düşük entropi). Sonuç olarak, metaller daha düşük bir enerji seviyesine geri dönme doğal eğiliminin bir sonucu olarak korozyona uğrar [144]. Şekil 4.5, cevherlerin demire dönüşmesi ve demirin paslanmaya dönüşmesi döngüsünü gösterir [152].



Şekil 4.5. Korozyonun fiziksel anlamının gösterimi ve ilgili enerji ile arasındaki ilişki [152]

Enerjinin demire dönüştürmek için demir cevherine verildiğini ve ikincisi paslandığında enerjinin serbest bırakıldığı görülmektedir [152]. Aşağıda, termodinamik stabilitedeki farklılıklarından dolayı korozyona karşı dirençlerine göre ortak metaller ve alaşımlar için bir dizi sıralama verilmiştir.

Na < Mg/ Mg alaşımları < Zn < Al < Cd < Fe< çelik ve dökme demir < Pb < Sn< Cu < Ni < Cr < paslanmaz çelik < Ag < Ti < Au < Pt

Denklem 4.18'e göre ΔG değeri negatifse, metalin kendiliğinden paslandığı anlamına gelir ve değer pozitifse, korozyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için bir miktar enerjinin uygulanması gerektiği anlamına gelir.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde çalışmada kullanılan numune malzemesi ve kaplama işlemi öncesi numunelere yapılan ön işlemler, kaplamada kullanılacak çözeltilerin hazırlanması, kaplamada kullanılan deney düzeneği, bu çözeltilerde yapılan hazırlık çalışmaları ve kaplama işlemi sonrası numunelere uygulanan deneysel işlemler açıklanmıştır.

4.2.1. Numune Malzemesi

Bu çalışmada altlık parça olarak AISI 304 paslanmaz çeliği kullanılmıştır. AISI 304 çeliği ASTM standartlarına uygun olarak 1mm kalıģından 1m x 1m ebatlarına piyasadan temin edilmiştir. AISI 304 çeliğinin spektral analiz sonuçları ile elde edilen kimyasal bileşimleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

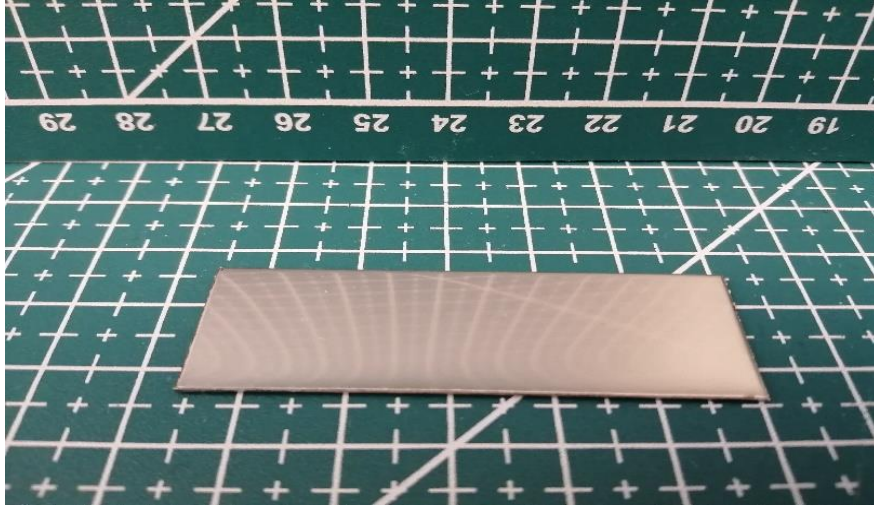
Tablo 4.1. AISI 304 Östenitik Paslanmaz Malzemenin Kimyasal Bileşimi (% Ağırlık)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.0476	0.488	0.978	0.0334	0.0070	17.30	0.0217	8.06
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Fe
0.0243	0.146	0.228	0.022	<0.001	0.115	<0.003	72.25

Daha sonra bu plakalar giyotin kesme makinesinde numune ölçüleri 20mm x 50mm olacak şekilde Şekil 4.6’de gösterilen giyotin kesme makinesi ile kesilmiştir. Şekil 4.7 numunenin kesilmiş halini göstermektedir.



Şekil 4.6. Numune kesmede kullanılan giyotin makinesi



Şekil 4.7. Kaplama numunesi

4.2.2. Kaplama Öncesi Numunelere Yapılan Ön İşlemler

Kullanılan her malzemenin başlangıçta pis olduğu düşünülmelidir. Şöyle ki, her bir parçanın imalatında yağ kullanılabilir. Mekanik işlemlerin sonunda çoğu zaman rastlanan tozlar yerine parçacık yapışması olabilir. Bu kirliliklerden ayrı olarak saklama ve işlem yapılan ortama göre çelik ve demir parçalar üzerinde her zaman belirli oranlarda pas bulunur.

Yüzeyde bulunabilecek impurite çeşitleri:

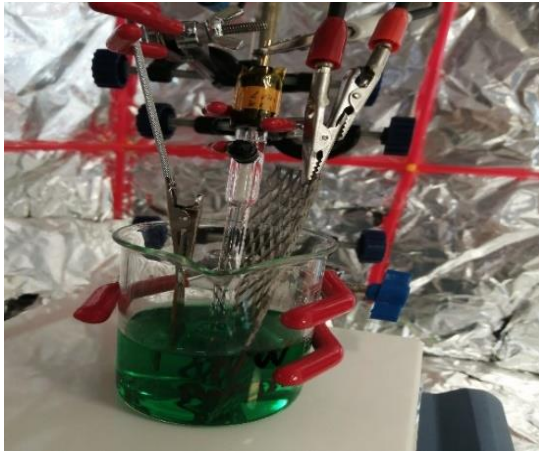
- Hidrokarbonlar
- Yağlar
- Oksitler
- Pasif tabakalar
- Yabancı metaller
- Diğer emilen çeşitler

Bunlara numune malzemesindeki yüzey hataları da; çatlaklar, gözenek ağları, yabancı inklüzyonlar, haddeleme sonucu yüzeydeki çizgiler, soğuk-kaynak, çekme (büzülme) çatlakları, dökümde cüruf inklüzyonları ve kırıma eklenmelidir [153].

Uygun bir yüzey elde etmek için bir ön işlem uygulayarak tüm yüzey hataları, oksitler ve numunenin kendisinden ilk bir kaç atomik tabakada uzaklaştırılmalıdır. Sadece böyle etkili işlemlerle çökeltinin yapışması garanti edilebilir, pislik ve hataların etkisi azaltılabilir. Kaplama öncesi numune yüzeyinin aktivasyonunu arttırmak, kaplamaya olan ilgisini arttırmak için yüzey işlemleri yapılır.

Kaplama öncesinde numunelere yapılan ön işlemler aşağıda sırasıyla verilmiştir:

- Sırasıyla 5000 ve 7000'lik zımpara kağıtlarıyla zımparalama
- Teksol (etil alkol+propanol) ile temizleme
- Saf su ile temizleme ve kurutma
- Şekil 4.8. ve Şekil 4.9'da gösterilen Nikel Klorür Asit çözeltisi içerisinde (NS:1 40Ma ve -0,6V) 5 dakika bekletme
- Saf su ile durulama
- Kurutma



Şekil 4.8. Nikel Klorür Asit çözeltisi



Şekil 4.9. Asit çözeltisi içerisindeki numune

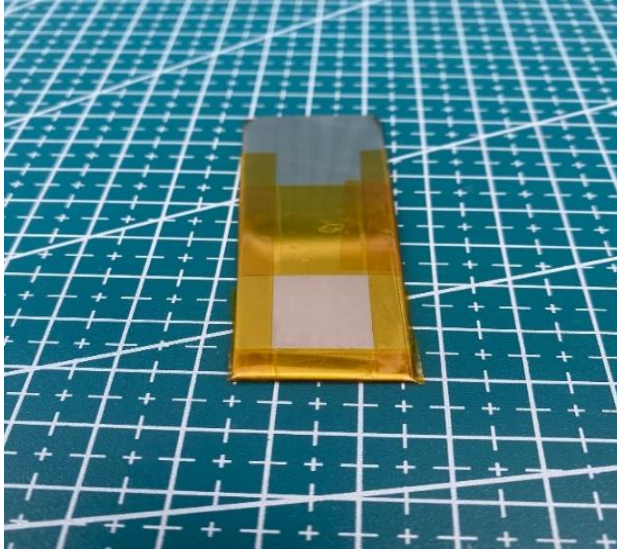
4.2.3. Kaplama Prosesi

Bu bölüm farklı oranlarda hazırlanmış nano ve mikro boyutlu karbür tozlarının (Zirkonyum karbür, Bor karbür, Silisyum karbür) elektrokimyasal yöntem ile kaplanması, çözeltilerin hazırlanması, kaplama işleminin nasıl yapıldığını ve kaplamada kullanılan ekipmanların tanıtılmasına ayrılmıştır.

Zirkonyum Karbür (ZrC) Tozunun Kaplanması

1. Kaplama çözeltileri 0,7 Molar NiCl_2 için hesaplandı
2. Çözelti tankı olarak 50 ml'lik beher kullanıldı.
3. Beher içerisine 50 ml Ethanol 400 bırakıldı
4. 50 ml'lik beher için yapılan Molarite hesaplamaları sonucunda 8,32 gram NiCl_2 ve 0,005 gram benzetonyum klorür eklenerek karışım homojen oluncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakıldı.

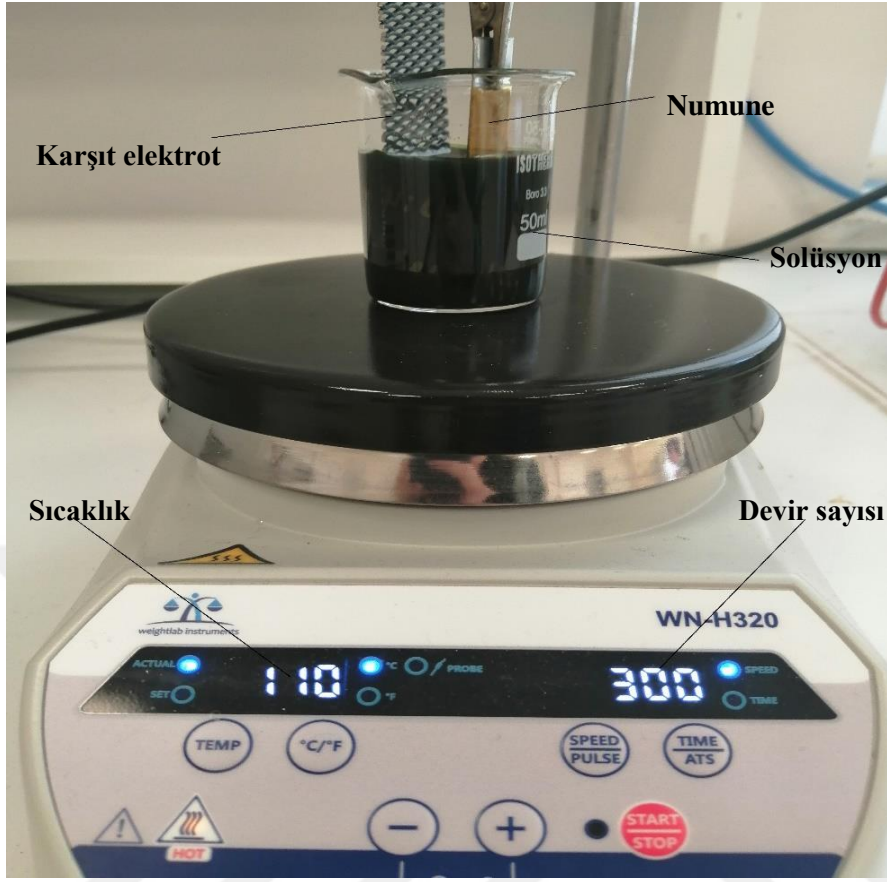
5. Homojen olan çözelti içerisine 0,4 gram zirkonyum karbür tozu Şekil 4.11’de gösterilen hassas terazide tartılarak çözelti içerisine konuldu ve ardından karıştırılmaya bırakıldı. Kullanılan ZrC tozunun boyutları 400-1100 nm arasındadır. Daha önce yapılan pilot deneylerde en iyi kaplama kalınlığını 0,4 gram sağladığı için yapılan tüm ZrC kaplamalarında bu gram kullanılmıştır.
6. Numunenin yüzey alanı 16mm x 16mm olacak şekilde özel bant kullanılarak, Şekil 4.10’daki gibi bantlama işlemi yapıldı.
7. Kaplama solüsyonu içerisine; iridyum kaplı titanyumdan oluşan karşıt elektrot ile kaplama numunesi aralarında 15 mm mesafe olacak şekilde ayarlanarak solüsyon içerisine Şekil 4.12.’deki gibi bırakıldı.
8. Solüsyonun optimum çalışma sıcaklığı $\pm 55^{\circ} \text{C}$ ’dir. Kaplama süresi boyunca sıcaklık optimum aralıkta sabit tutuldu.
9. Manyetik karıştırıcının devir sayısı 300 devir/dakika olarak ayarlandı.
10. Kaplanacak yüzeyin alanına göre alan hesaplanıp 6,5 Amper ile çarpılarak uygulanacak akım belirlendi
11. Pulse cihazı “10 sn çalış – 1 sn bekle” olacak şekilde, Şekil 4.13. ‘deki gibi ayarlandı.
12. Kaplama süresi 4 saat olacak şekilde ayarlanarak sistem çalışmaya bırakıldı.



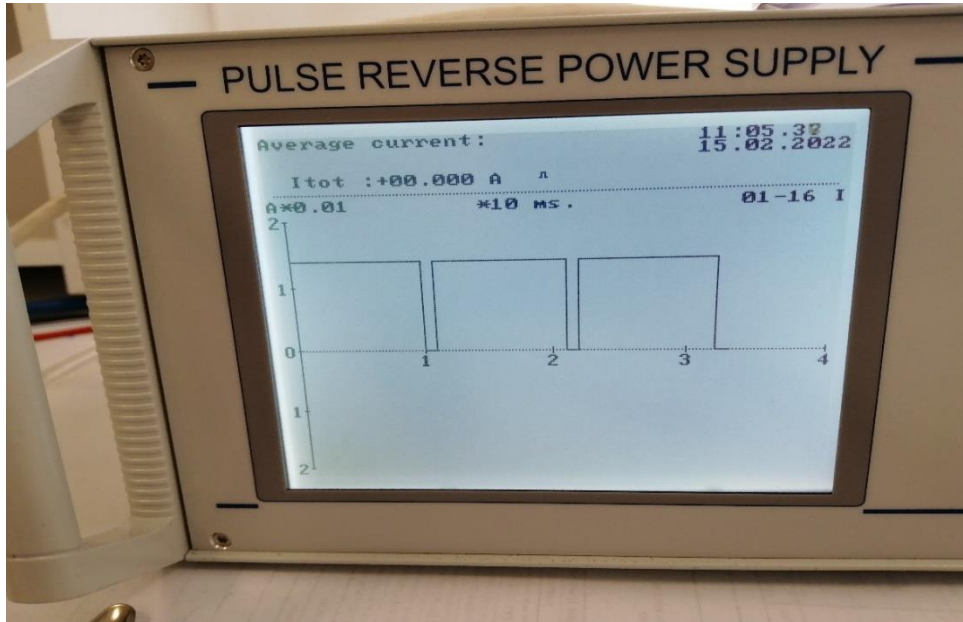
Şekil 4.10. Bantlanmış numune



Şekil 4.11. Tartımlarda kullanılan hassas terazi



Şekil 4.12. Manyetik karıştırıcı üzerindeki ZrC kaplaması

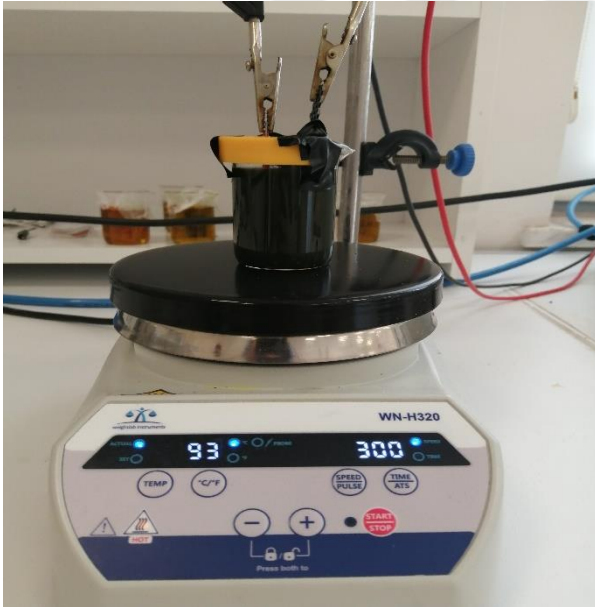


Şekil 4.13. Pulse cihazında akımın ayarlanması

Bor Karbür (B_4C) Tozunun Kaplanması

1. Kaplama çözeltileri 0,7 Molar $NiCl_2$ için hesaplandı.
2. Çözelti tankı olarak 50 ml'lik beher kullanıldı.
3. Beher içerisine 50 ml Ethanol 400 bırakıldı.
4. 50 ml'lik beher için yapılan Molarite hesaplamaları sonucunda 8,32 gram $NiCl_2$ ve 0,005 gram benzetonyum klorür eklenerek karışım homojen oluncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakıldı.
5. Homojen olan çözelti içerisine 0,15 gram bor karbür tozu hassas terazide tartılarak çözeilti içerisine konuldu ve karıştırılmaya bırakıldı. Kullanılan B_4C tozunun boyutları 1-3 μm arasındadır. Kullanılan tozun miktarının belirlenmesi için B_4C ile ZrC nin yoğunlukları kıyaslanıp ortalama bir değer alındı. En iyi kaplama kalınlığının bu miktar olduğu görülünce tüm B_4C kaplamalarında bu miktar kullanıldı.
6. Diğer tüm kaplama parametreleri (sıcaklık, devir, pulse, Amper ve saat) tıpkı zirkonyum karbür kaplamalarında olduğu gibidir.

Şekil 4.14. 'de bor karbür kaplama için hazırlanan çözelti, Şekil 4.15 ise hazırlanmış çözeltinin pulse cihazına bağlanmasını göstermektedir.



Şekil 4.14. B_4C solüsyonu

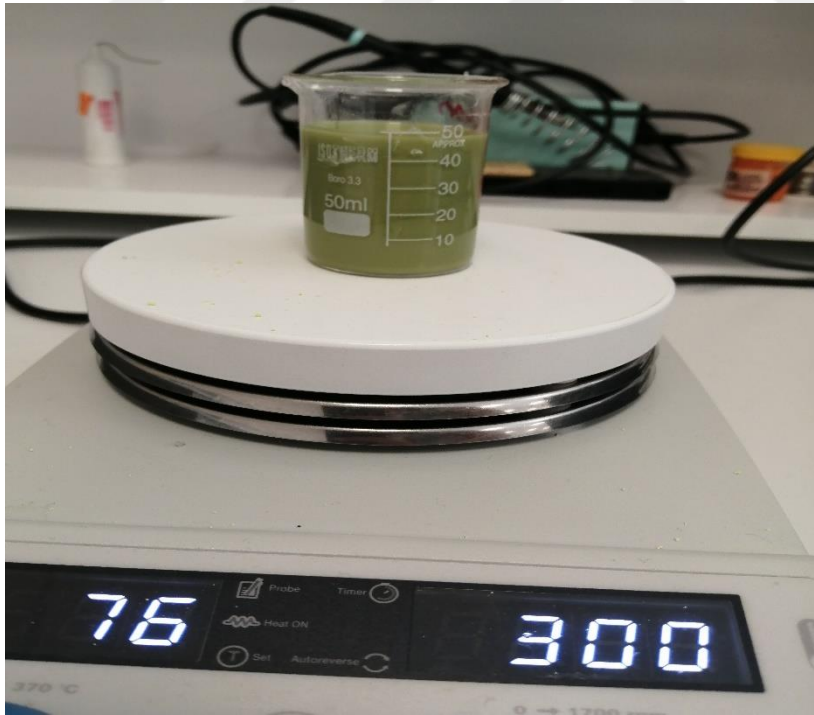


Şekil 4.15. Pulse cihazına bağlı B_4C kaplama ünitesi

Silisyum Karbür Tozunun Kaplanması

1. Kaplama çözeltileri 0,7 Molar NiCl_2 için hesaplandı
2. Közelti tankı olarak 50 ml'lik beher kullanıldı.
3. Beher içerisine 50 ml Ethanol 400 bırakıldı
4. 50 ml'lik beher için yapılan Molarite hesaplamaları sonucunda 8,32 gram NiCl_2 ve 0,005 gram benzetonyum klorür eklenerek karışım homojen oluncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakıldı.
5. Homojen olan çözelti içerisine 0,20 gram silisyum karbür tozu hassas terazide tartılarak çözelti içerisine konuldu ve karıştırılmaya bırakıldı. Kullanılan SiC tozunun boyutları 1 μm ile 790 nm arasındadır. Kullanılan tozun miktarının belirlenmesi için SiC ile ZrC nin yoğunlukları kıyaslanıp ortalama bir değer alındı. En iyi kaplama kalınlığının bu miktar olduğu görülünce tüm SiC kaplamalarında bu miktar kullanıldı.
6. Diğer tüm kaplama parametreleri (sıcaklık, devir, pulse, Amper ve saat) tıpkı zirkonyum karbür kaplamalarında olduğu gibidir.

Şekil 4.16'de silisyum karbür kaplama solüsyonu görülmektedir.

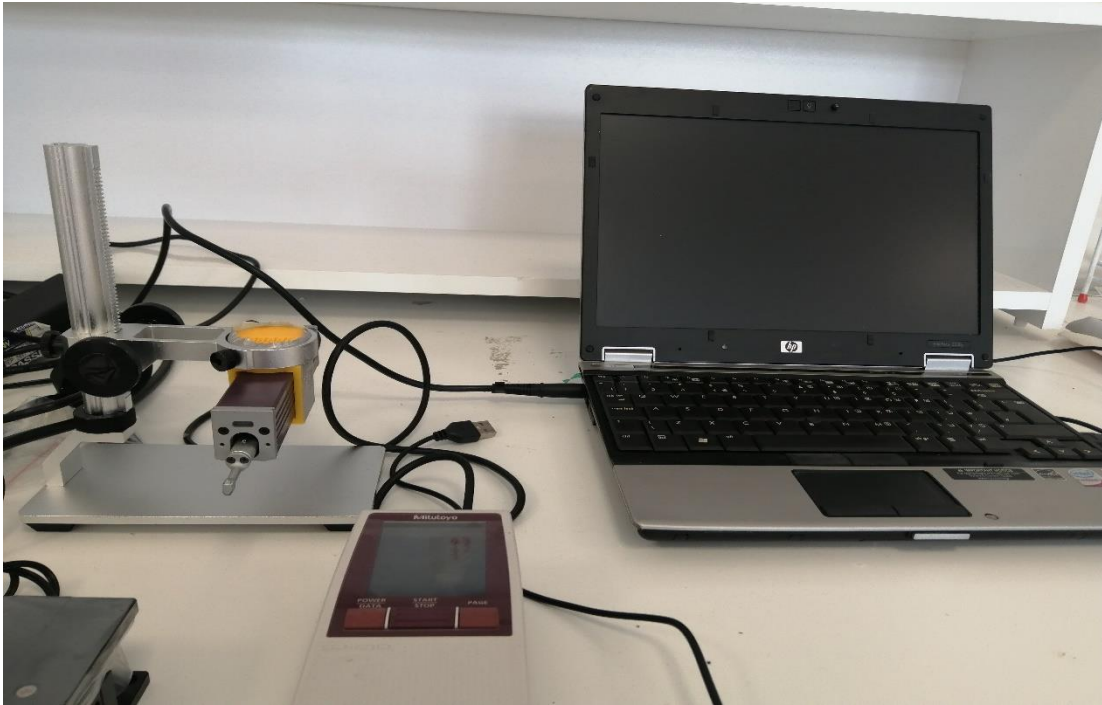


Şekil 4.16. SiC solüsyonu

4.2.4. Kaplama Sonrası Numunelere Yapılan İşlemler

Kalınlık Ölçümleri

Kaplanan numunenin kaplama tabakasının kalınlığının ölçümü numuneden bir kesit alıp, kesit incelemesi için bakalite alınmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra optik mikroskopta kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Kaplama hızları ise kaplama kalınlığını kaplama süresine oranlayarak bulunmuştur. Bu çalışmada kalınlık ölçümleri Munzur Üniversitesinde bulunan Şekil 4.17’da görülen Mutiyoto SJ-201 cihazı ile önce kaplanmış numunenin yüzü pürüzlülüğü ardından kalınlık oranları ölçülerek grafikler halinde kaydedilmiştir.



Şekil 4.17. Kalınlık ölçüm cihazı

SEM-EDS İncelemeleri

Bu çalışmada yüzey morfolojisini görüntülemek için HİTACHI SU3500 cihazı kullanıldı. Ölçümler, ortalama $120 \mu A$ ışın akımını yaklaşık olarak destekleyen 15 keV ile 20 keV arasındaki hızlanma voltajı ile yapıldı. SEM, yüzey görüntüleme için elektronları kullanır ve tüm ölçümler bir vakumda gerçekleştirilir. Görselleştirme için elektron ışını kullanmanın avantajı, yüzeylerin görünür ışık kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntülenebilmesidir.

Bazı yüzey bileşenleri için saçılan elektron sensörüne yetersiz sinyal salınımı olması durumunda, daha yüksek çözünürlükler elde etmek için geri saçılım sensörü faydalı olabilir. X-ray dedektörü, yüzeyde bulunan elementlerin kantitatif analizi için verileri destekler ve buna EDS analizi denir.

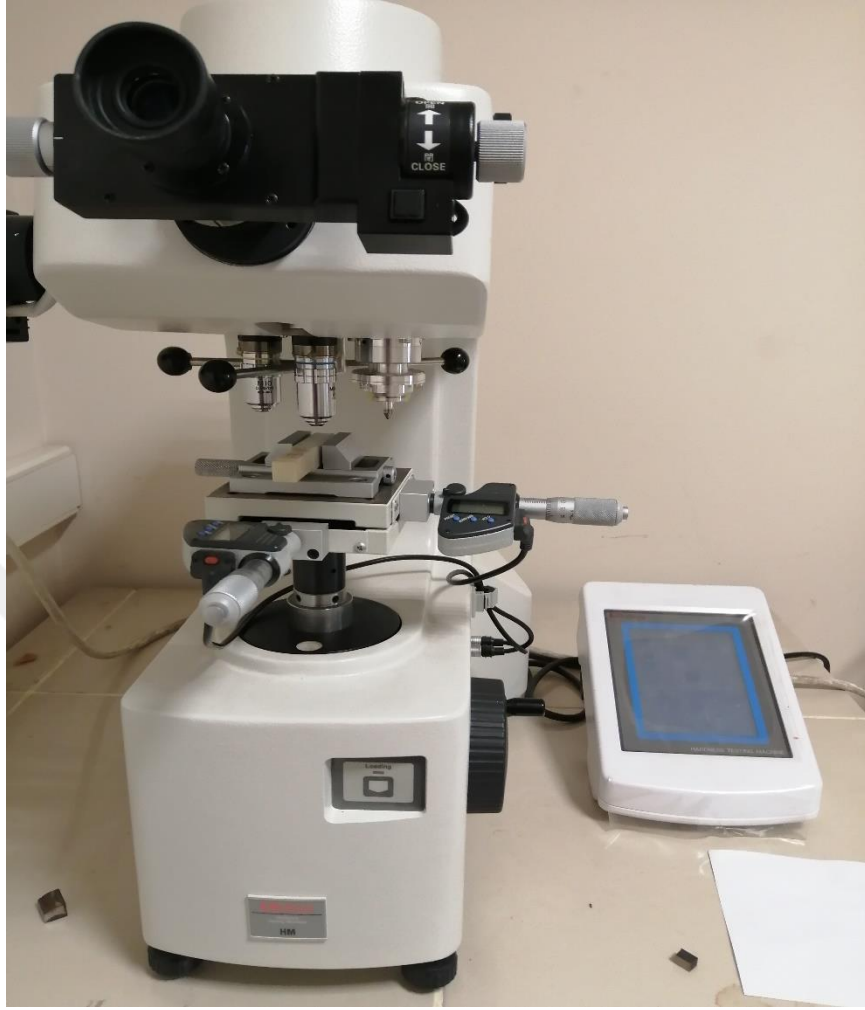
İkincil ve geri saçılmış elektronlar, numunelerin görüntülerini elde etmek için en sık kullanılan elektronlardır. SEM kullanarak numunelerin morfolojisini, kimyasal bileşimlerini ve kristal yapısını elde etmek mümkündür. Kaplanan numuneler Munzur Üniversitesinde bulunan Şekil 4.18’de gösterilen Phillips XL30 SEM-EDS cihazı ile görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.18. SEM-EDS cihazı

Sertlik ölçümleri

Numunelerin makro sertliği, Şekil 4.19’da Mitutoyo model MVK-G100 sertlik ölçer ile bakır ve nikel üzerindeki nikel birikintileri için çentik kuvveti ve çentik derinliği şeklinde çentiklenmeye karşı direnç olarak değerlendirildi. Numuneler, farklı kuvvetler ve 10 s için 0.1 mm s^{-1} yükleme hızı kullanılarak girintilendi. Sertlik ölçümleri Vickers sertlik yöntemi kullanılmıştır. (HV) Vickers sayısı, kg-kuvvet yükünün standart bir probun girinti kare alanına bölünmesiyle elde edilen sayıdır. Kaplamalar için kullanılan en yaygın sertlik ölçümleri, tipik olarak 10 ile 1000 g arasındaki yükleri kullanan Vickers veya Knoop mikro sertliğidir. 136° ’lik bir noktaya sahip bir piramidal kare şekilli elmas, 10 saniye boyunca önceden belirlenmiş (10-1000) gram kuvvet kullanılarak bir metal numune yüzeyine bastırılmıştır.



Şekil 4.19. Sertlik ölçüm cihazı

Korozyon testi

Parçaçık gömülmüş ve gömülmemiş örneklerin korozyon testleri potansiyostat yardımı ile 4 elektrotlu sistemde ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözeltide standart TAFEL prosedürü uygulanarak ölçülmüş dinamik potansiyel polarizasyon grafiği elde edilmiştir. Tafel Polarizasyon ölçümünden önce, sistemin dengeye gelmesi için 60 dk boyunca 100 rpm hızla karıştırılmış daha sonra ölçüm alınmıştır. Tafel eğrileri 10 mV tarama hızında kaydedilmiştir. Buna göre, AISI 304 çeliği ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti içerisinde polarizasyon eğrisi elde edilerek elektrokimyasal parametreleri korozyon hızı hesapları, korozyon akım yoğunluğu, ve korozyon potansiyeli belirlenmiştir. Empedans ölçümleri 10 mV genlikte 10^{-5} - 10^{-2} Hz frekans aralığında ölçülmüştür. Tafel polarizasyon ve Empedans ölçümlerinde her bir numune için ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Bu hesaplamalar saf nikel, B_4C , SiC ve ZrC kaplamalar için ayrı ayrı yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

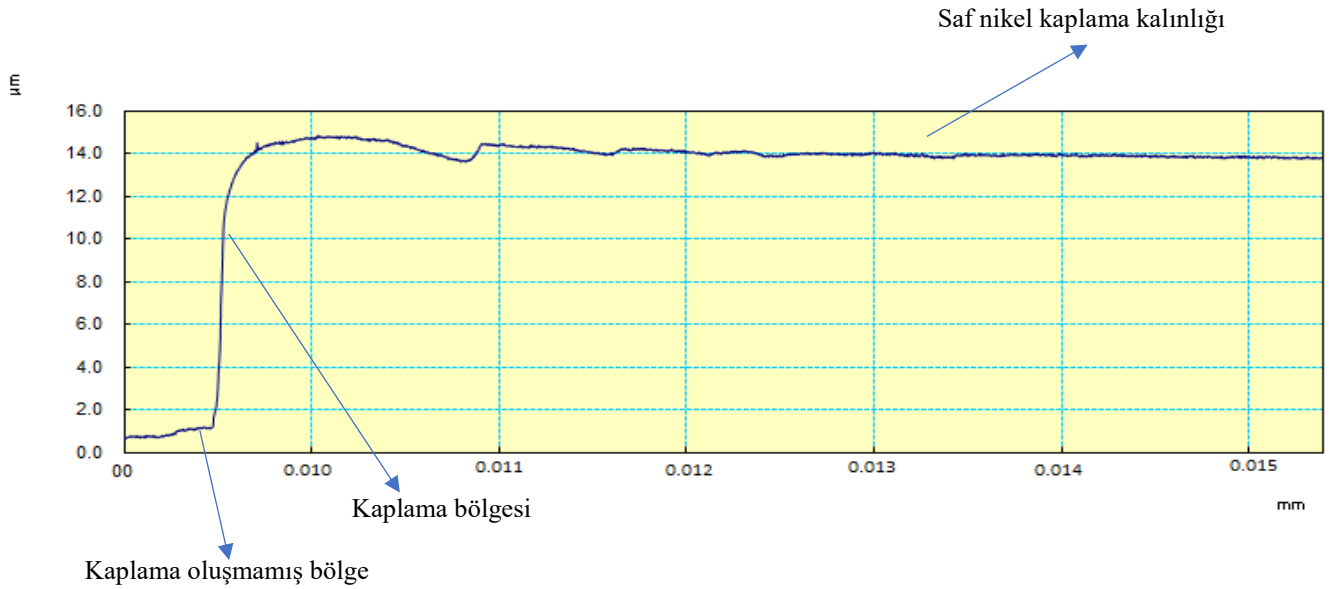
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde elektrokimyasal yöntem ile karbür tozlarının kaplaması yapılmış olduğu AISI 304 çeliği üzerindeki; kalınlık ölçümleri, SEM-EDS görüntüleri, sertlik ölçümleri, CV testlerinin grafikleri ve korozyon testi sonuçları irdelenmiştir.

5.1. Kalınlık Ölçüm Sonuçları

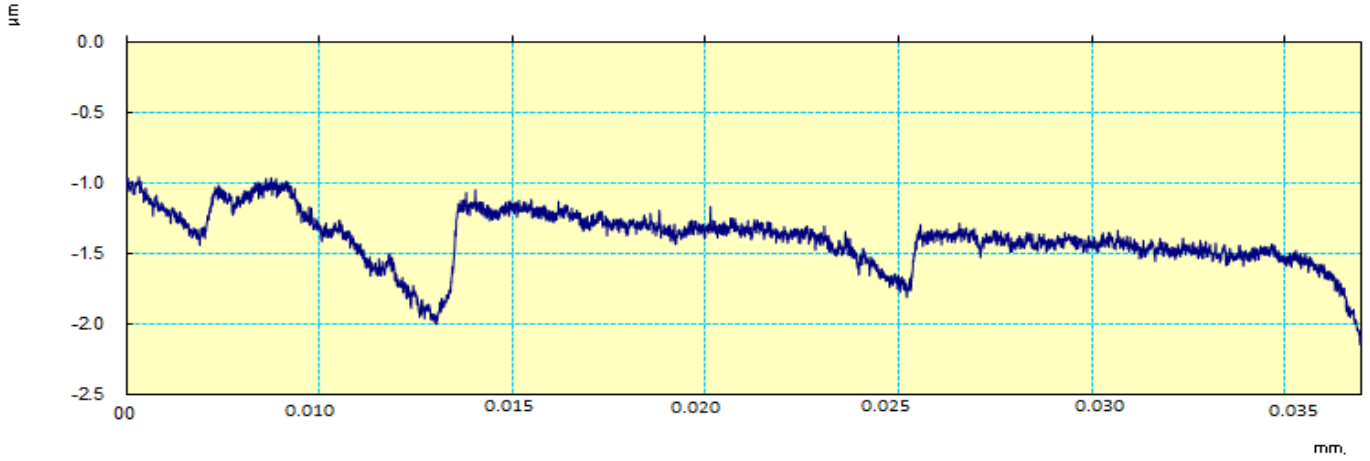
Mutiyoto SJ-201 cihazı ile yapılan ölçüm sonuçlarına göre saf nikel kaplama, B_4C , SiC ve ZrC kaplı numunelerden alınmış grafikler şekil 5.1. ile şekil 5.8. arasında verilmiştir.

Şekil 5.1’de verilen grafik, saf nikel kaplamanın mikrometre/milimetre cinsinden grafiğini göstermektedir. Grafik, kaplamanın oluşmadığı, kaplama bölgesi ve en sonunda oluşan kaplamanın kalınlığının mikron ve milimetre cinsinden ölçümünü göstermektedir. Grafiğe bakıldığında oluşan kaplamanın $14\ \mu m$ ile $16\ \mu m$ arasında değiştiği görülmektedir. Oluşan bu kalınlığın milimetre cinsinden yaklaşık olarak $0.010\ mm$ ile $0.015\ mm$ arasında olduğu görülmektedir.



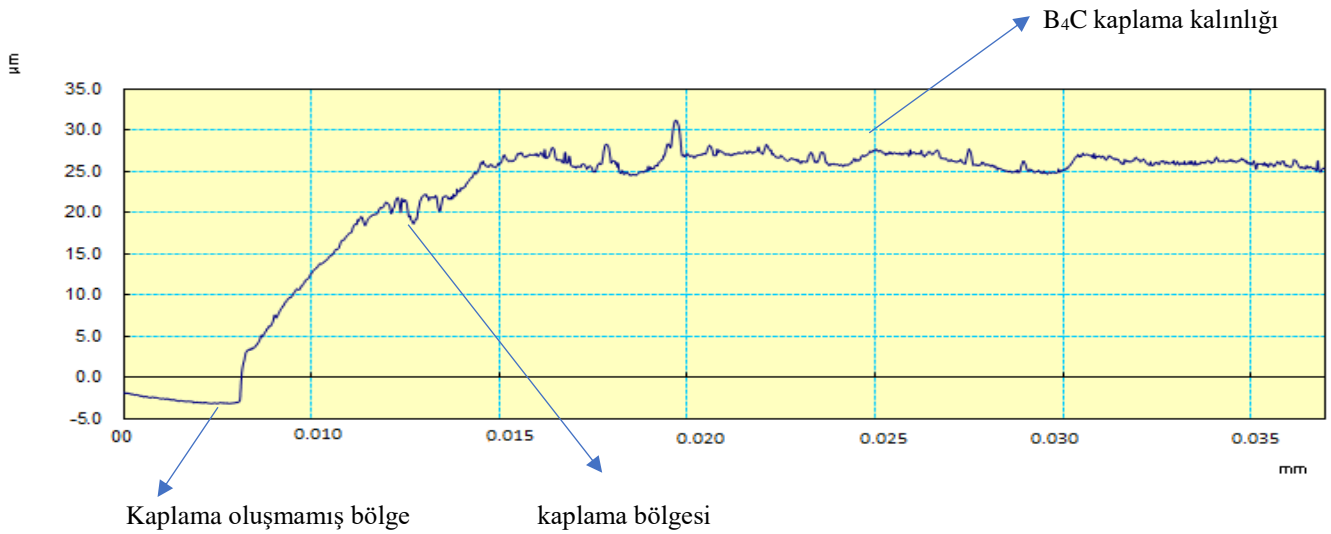
Şekil 5.1. AISI 304 numunesi üzerine yapılan saf nikel kaplamanın kalınlık grafiği

Saf nikel kaplı numunenin yüzey pürüzlülüğü kalınlık ölçüm cihazı tarafından ölçüldüğünde ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri, R_a 0.397 μm olarak ölçülmüştür. Cihazdan alınan yüzey pürüzlülük değerinin mikronmetre/milimetre cinsinden grafiği ise Şekil 5.2’de verilmiştir.



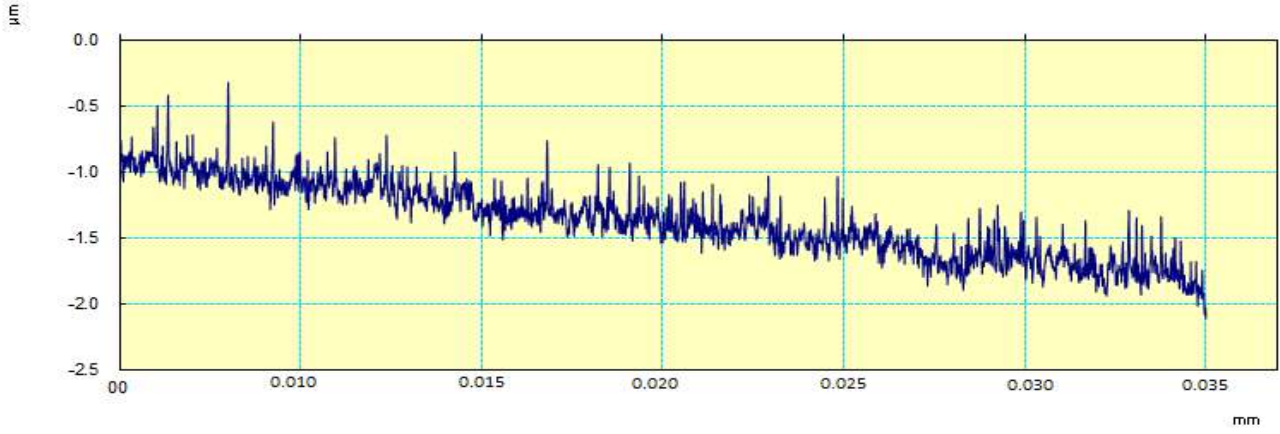
Şekil 5.2. Saf nikel kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü

Şekil 5.3’de verilen grafik, B_4C ile kaplı numunenin mikrometre/milimetre cinsinden grafiğini göstermektedir. Grafik, kaplamanın oluşmadığı, kaplama bölgesi ve en sonunda oluşan kaplamanın kalınlığının mikron ve milimetre cinsinden ölçümünü göstermektedir. Grafiğe bakıldığında oluşan kaplamanın 25 μm ile 30 μm arasında değiştiği görülmektedir. Oluşan bu kalınlığın milimetre cinsinden yaklaşık olarak 0.025 mm ile 0.030 mm arasında olduğu görülmektedir.



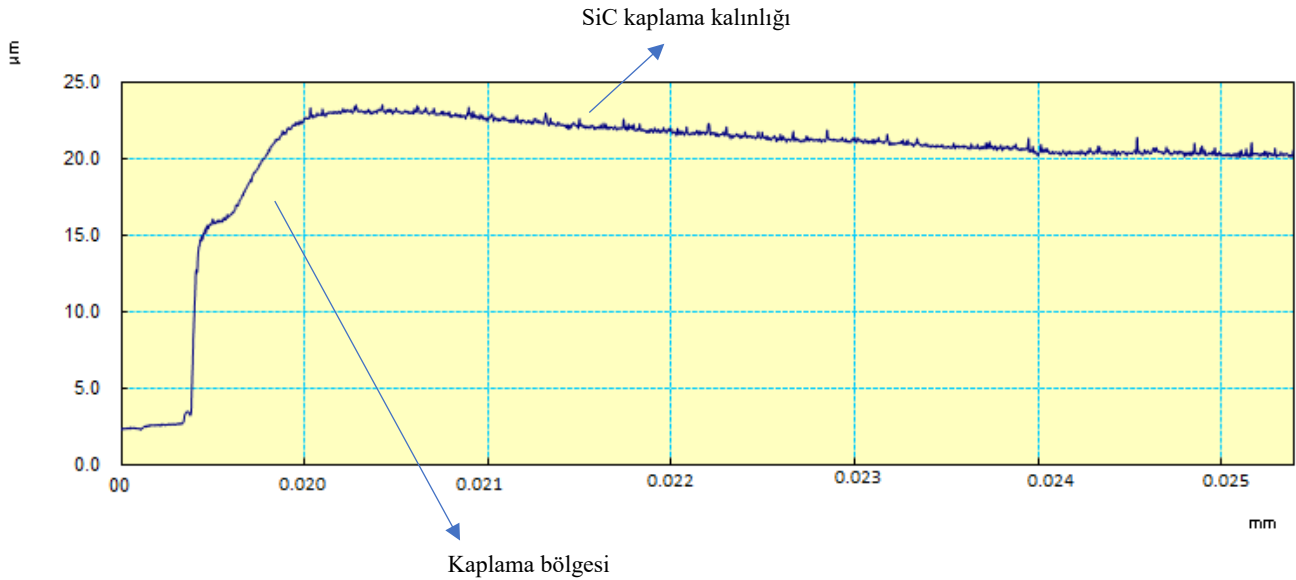
Şekil 5.3. AISI 304 numunesi üzerine yapılan B_4C kaplamasının kalınlık grafiği

B₄C ile kaplı numunenin yüzey pürüzlülüğü kalınlık ölçüm cihazı tarafından ölçüldüğünde ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri, Ra 0.830 μm olarak ölçülmüştür. Cihazdan alınan yüzey pürüzlülük değerinin mikrometre/milimetre cinsinden grafiği ise Şekil 5.4’de verilmiştir.



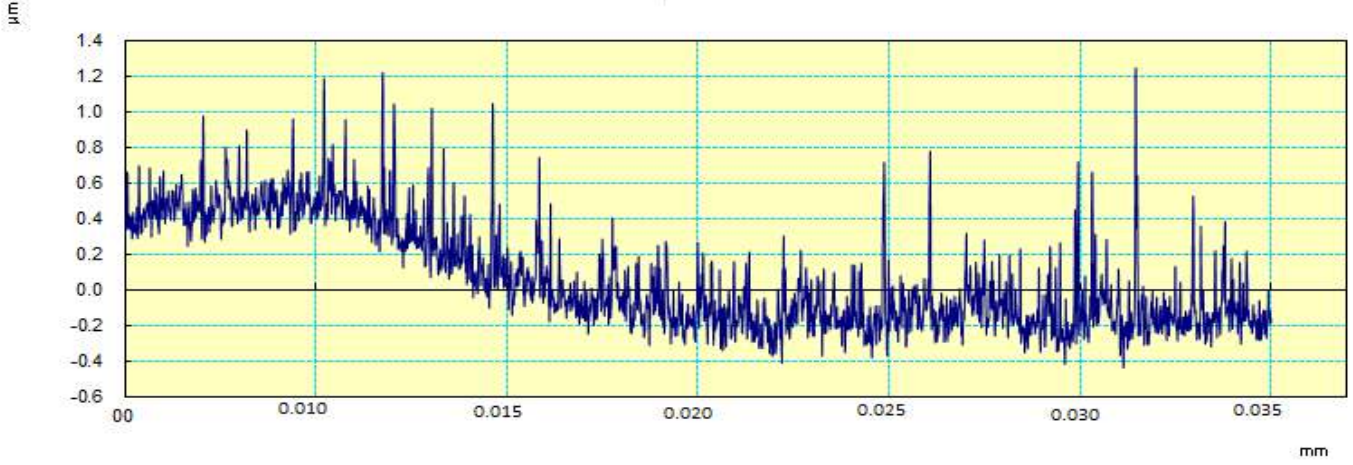
Şekil 5.4. B₄C kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü

Şekil 5.5’de verilen grafik, B₄C ile kaplı numunenin mikrometre/milimetre cinsinden grafiğini göstermektedir. Grafiğe bakıldığında oluşan kaplamanın 20 μm ile 25 μm arasında değiştiği görülmektedir. Oluşan bu kalınlığın milimetre cinsinden yaklaşık olarak 0.020 mm ile 0.025 mm arasında olduğu görülmektedir.



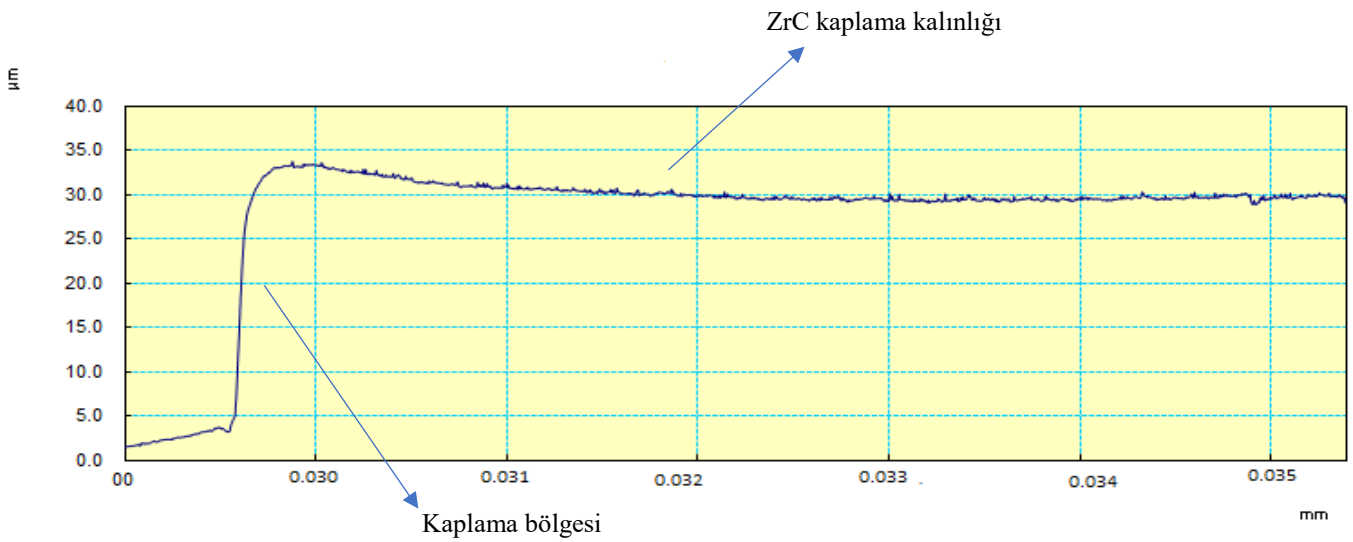
Şekil 5.5. AISI 304 numunesi üzerine yapılan SiC kaplamanın kalınlık grafiği

SiC ile kaplı numunenin yüzey pürüzlülüğü kalınlık ölçüm cihazı tarafından ölçüldüğünde ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri, R_a 1.686 μm olarak ölçülmüştür. Cihazdan alınan yüzey pürüzlülük değerinin mikronmetre/milimetre cinsinden grafiği ise Şekil 5.6'da verilmiştir.



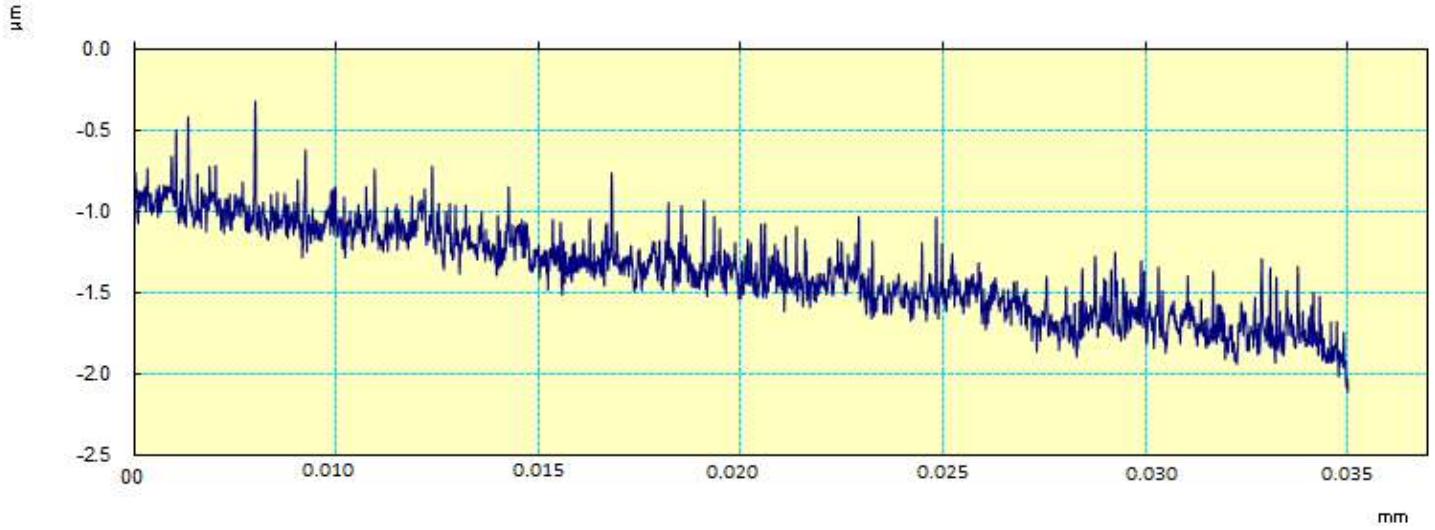
Şekil 5.6. SiC kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü

Şekil 5.7'de verilen grafik, ZrC ile kaplı numunenin mikrometre/milimetre cinsinden grafiğini göstermektedir. Grafiğe bakıldığında oluşan kaplamanın 30 μm ile 35 μm arasında değiştiği görülmektedir. Oluşan bu kalınlığın milimetre cinsinden yaklaşık olarak 0.030 mm ile 0.035 mm arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7. AISI 304 numunesinin üzerine yapılan ZrC kaplamasının kalınlık grafiği

ZrC ile kaplı numunenin yüzey pürüzlülüğü kalınlık ölçüm cihazı tarafından ölçüldüğünde ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri, R_a 0.356 μm olarak ölçülmüştür. Cihazdan alınan yüzey pürüzlülük değerinin mikronmetre/milimetre cinsinden grafiği ise Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8. ZrC kaplı numunenin yüzey pürüzlülük ölçümü

AISI 304 östenitik paslanmaz çeliklerinin yüksek dayanım ve yüksek süneklik özellikleri birçok endüstriyel uygulamada malzeme yönünden cazip olmakla birlikte işlenebilirliği olumsuz yönde etkilerler. Aynı zamanda, östenitik paslanmaz çeliklerin yüksek deformasyon sertleşme eğilimleri de işlenebilirliklerini olumsuz yönde etkileyen faktörlerden birisidir. İşlenebilirliğinin düşük olması aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünün de bir sonucudur [154]. Bu çalışmada yapılan kaplamalar sonucunda yüzey pürüzlülüğünün arttırılması AISI 304 paslanmaz çeliklerinin işlenebilirliğini de arttırmıştır. AISI 304 paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamalar sonucunda elde edilen pürüzlülük değerleri incelendiğinde, en iyi pürüzlülük değerinin ise saf nikel kaplamada alındığı görülmüştür. En düşük pürüzlülük değeri ise SiC kaplamadan alınmıştır.

Yapılan kalınlık ölçüm testlerine bakıldığında üç seramik toz içinde kalınlığın yaklaşık olarak 20 μm üstüne çıktığı görülmüştür. Bu da kullanılan tozların boyutlarınına göre kaplama kalınlığından iyi bir sonuç elde edildiğini göstermektedir.

5.2. SEM-EDS İncelemeleri

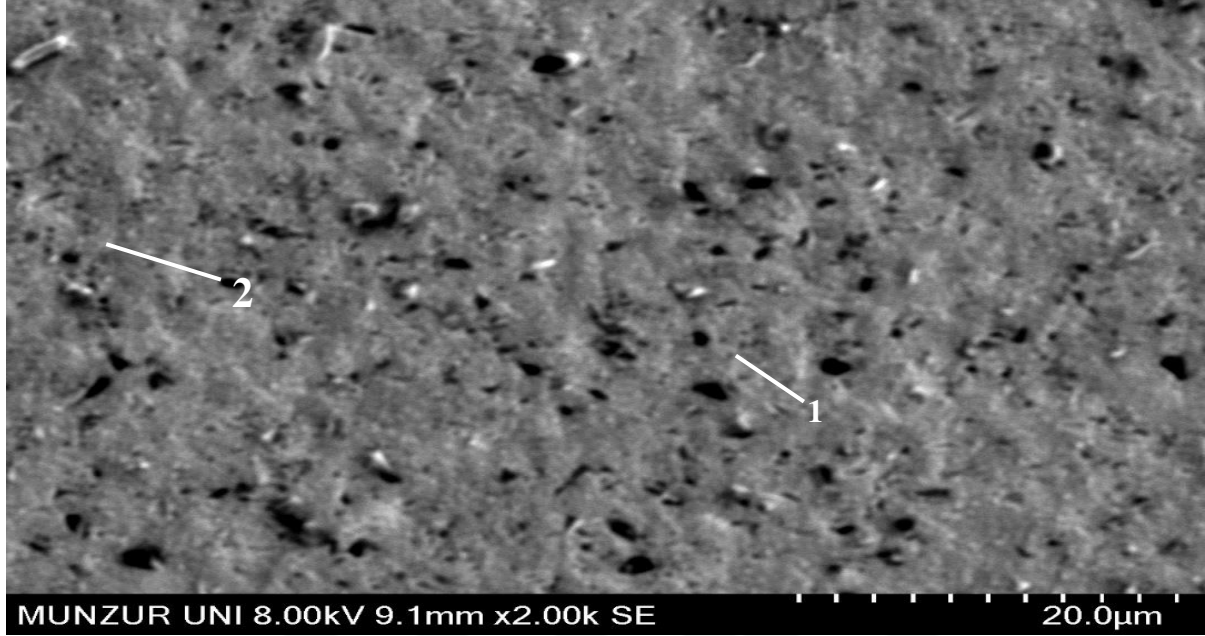
Kaplanmış numunelerin yüzey özellikleri, numune yüzeyindeki topografi, kompozisyon ve toz dağılımını incelemek amacıyla yapılan SEM-EDS analizlerinden alınan grafikler ve tablolar aşağıda verilmiştir.

Şekil 5.9'da ve Şekil 5.10'da B_4C ile kaplı numunenin farklı boyutlarda SEM görüntüsü alınarak numunelerin gözenek karakteristiği ve toz dağılımları tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.9, B_4C ile kaplı numunenin x300 büyütmedeki SEM görüntüsünü ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde kaplamanın homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



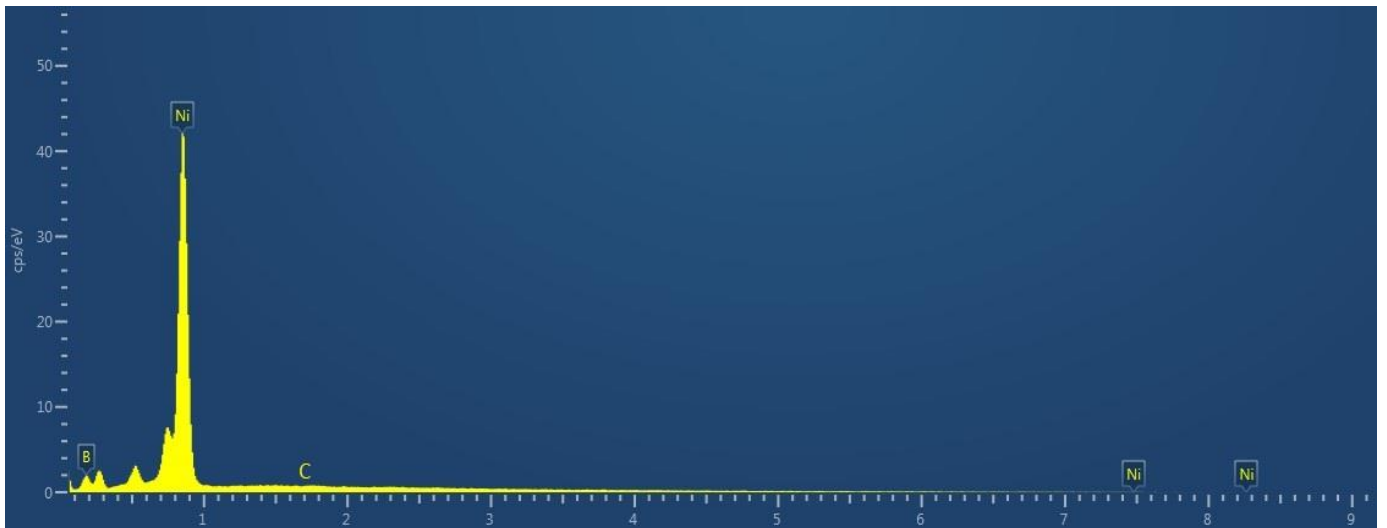
Şekil 5.9. B_4C ile kaplı numunenin x300 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.10'da x2000 büyütmede verilen SEM görüntüsünde 1 numaralı tanecikler B, 2 numaralı tanecikleri ise nikel kaplamaları göstermektedir. B, C ve Ni kaplamalarının küme şeklinde kaplanmadığı, düzgün bir dağılım gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.10. B₄C ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.11'de SEM görüntüsü alınan B₄C ile kaplı numunenin EDS analizi çıkarılmıştır. Şekil 5.11'deki analize bakıldığında kaplama boyunca Ni, B ve C elementlerinin kaplamadaki miktarlarını göstermektedir.



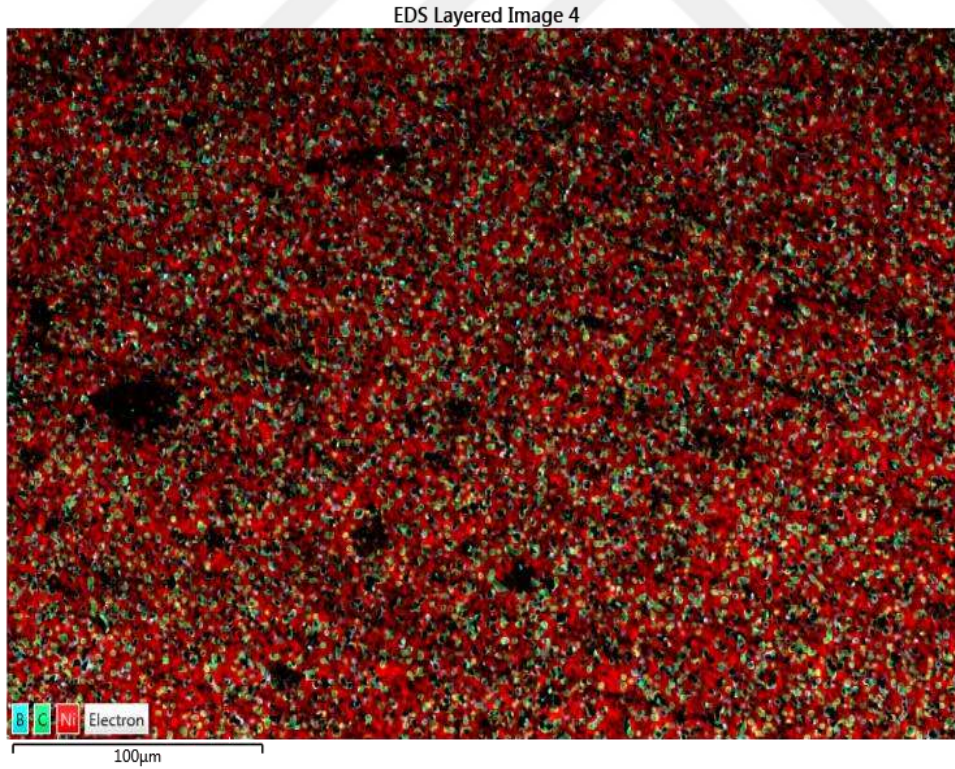
Şekil 5.11. B₄C ile kaplanan numunenin EDS analizi

Tablo 5.1.' de ise analiz sonuçları tablo halinde verilmiştir. Alınan analizde Ni oranının yüksek olduğu ve daha iyi nüfuz ettiği görülmüştür. En az kaplanan ise C 'dir.

Tablo 5.1. B₄C ile kaplı numunenin EDS analiz tablosu

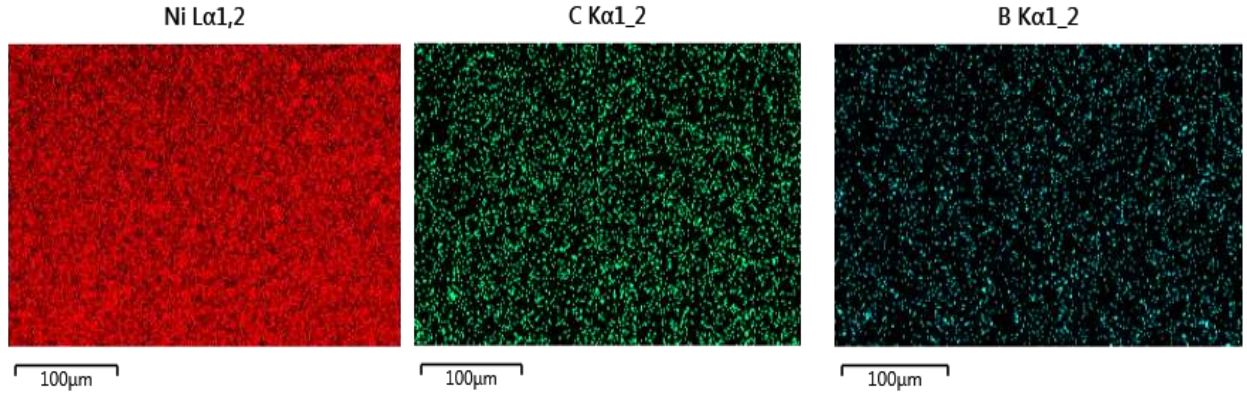
Spectrum 7				
Element	Hat Tipi	Ağırlık %	Ağırlık% Sigma	Atom %
Ni	L serisi	79.1	0.5	50.06
B	K serisi	15.5	0.6	46.9
C	K serisi	5.4	0.2	3.04

Şekil 5.12.'de EDS analizi yapılan numunenin toz dağılımı verilmiştir. Şekilden anlaşılabacağı gibi Ni parçacıklarının ağırlıklı olduğu, B ve C partiküllerinin de homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.



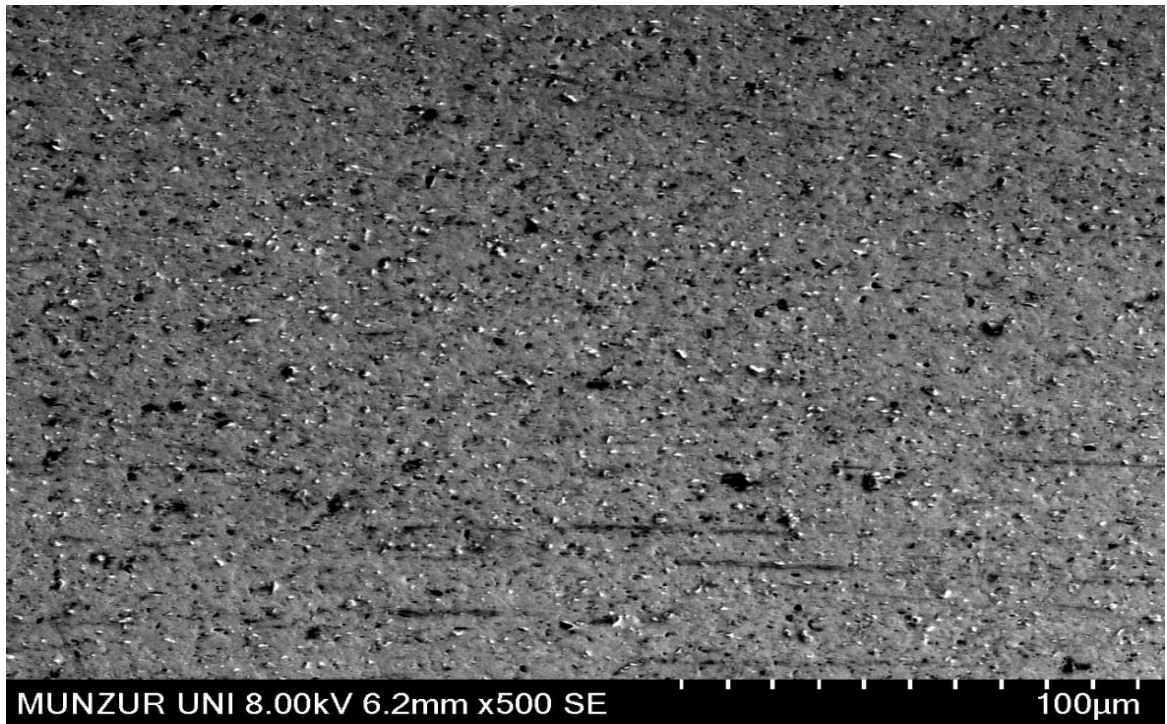
Şekil 5.12. B₄C ile kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı

Şekil 5.13’de ise kaplama boyunca kullanılan kimyasalların analizde renk olarak gösterimini temsil etmektedir.



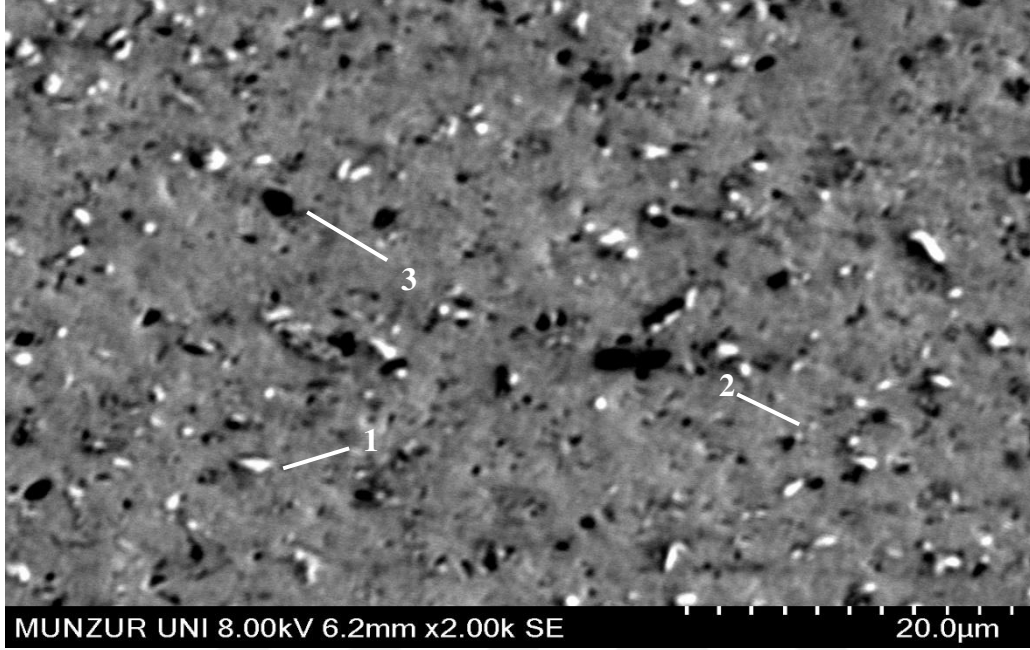
Şekil 5.13. B4C kaplamasında kullanılan kimyasalların gösterimi

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15 SiC ile kaplı numunenin farklı boyutlarda SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.14 SiC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsünü ifade etmektedir.



Şekil 5.14. SiC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.15’de x2000 büyütmede verilen SEM görüntüsünde 1 numara ile gösterilen Si, 2 numara ile gösterilen C, 3 numara ile gösterilen ise Ni kaplamadır.



Şekil 5.15. SiC ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.16 SiC ile kaplı numunenin EDS analizinin grafik halini göstermektedir. Analize bakıldığında kaplama boyunca Ni, Si ve C elementlerinin kaplamadaki miktarlarını göstermektedir.



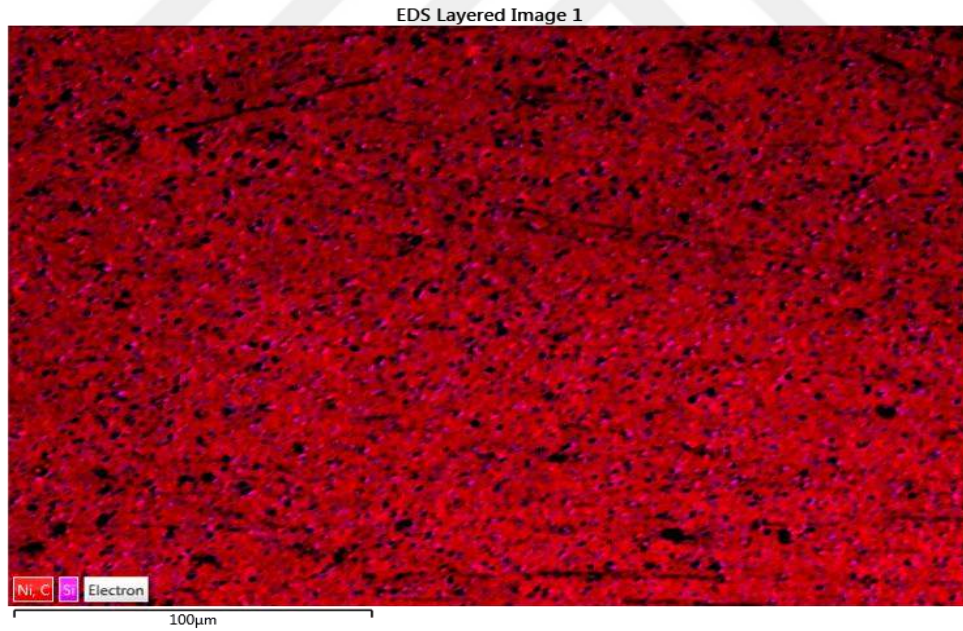
Şekil 5.16. SiC kaplı numunenin EDS analizi

Tablo 5.2, SiC ile kaplı numunenden alınan EDS analizinin tablo halini göstermektedir. Tabloya bakıldığında Ni kaplamanın en fazla olduğu, Si ve C'nin ise eşit miktarda kaplandığı görülmektedir.

Tablo 5.2. SiC kaplı numunenin EDS analiz tablosu

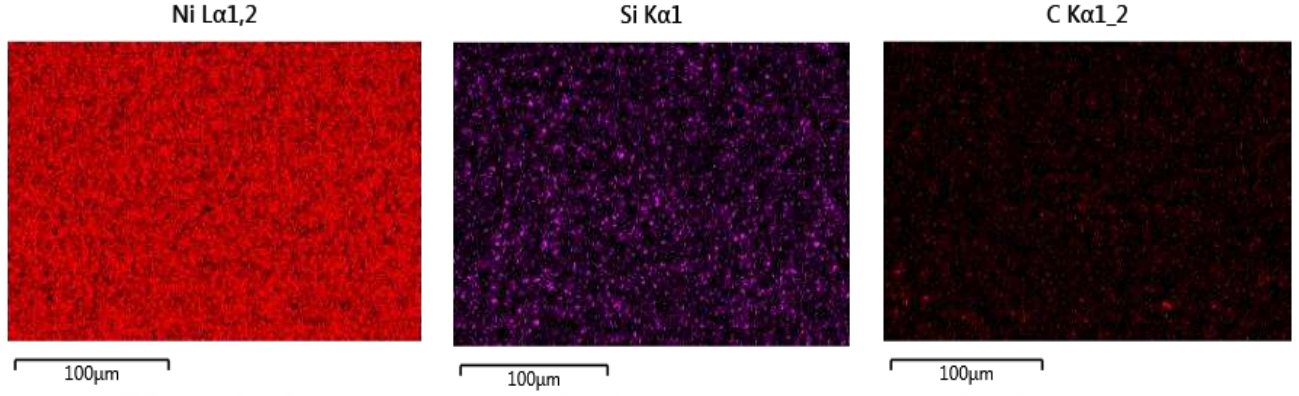
Spectrum 1				
Element	Hat Tipi	Ağırlık%	Ağırlık% Sigma	Atom %
Si	K serisi	4.8	0.1	5.2
Ni	L serisi	90.8	0.2	90.2
C	K serisi	4.3	0.2	4.6

Şekil 5.17, EDS analizi yapılan SiC kaplı numunenin üzerindeki toz dağılımı göstermektedir. Şekle bakıldığında ağırlıklı olarak Nikel kaplamanın olduğu, Si ve C'nin ise eşit oranda homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.



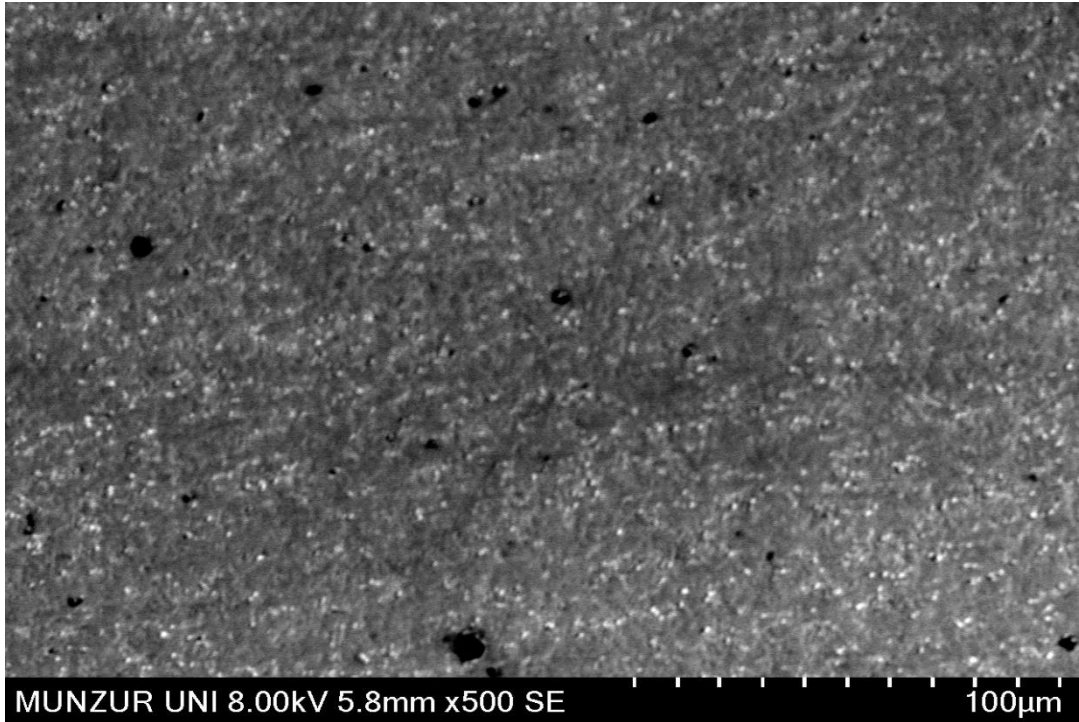
Şekil 5.17. SiC ile kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı

Şekil 5.18’de ise kaplama boyunca kullanılan kimyasalların analizde renk olarak gösterimini temsil etmektedir.



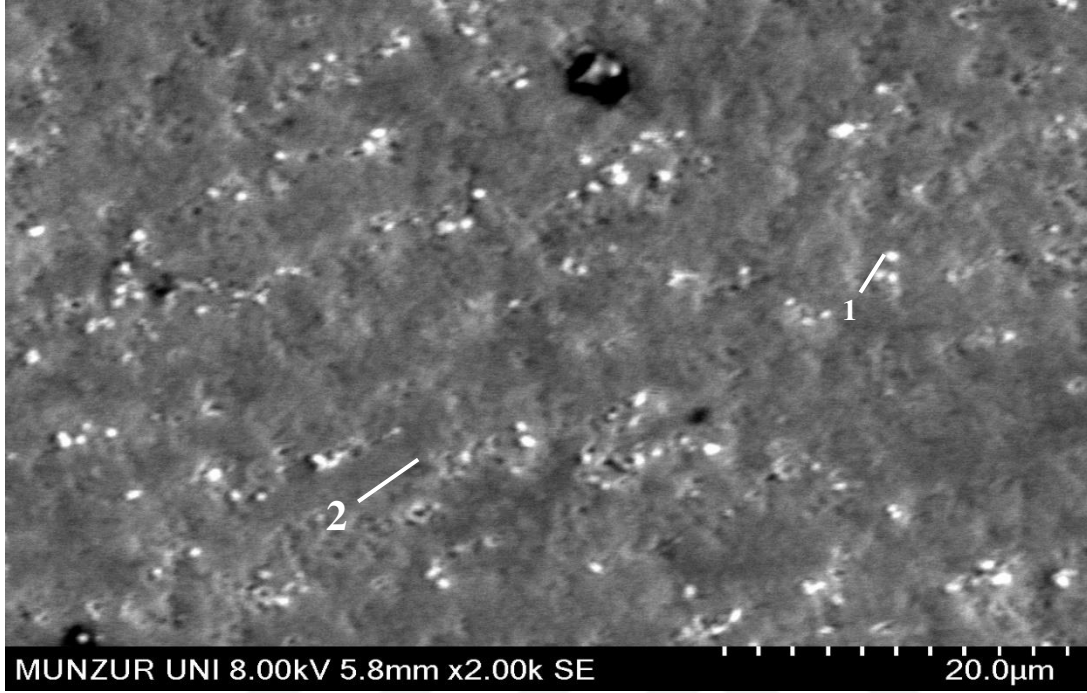
Şekil 5.18. SiC kaplamasında kullanılan kimyasalların gösterimi

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 ZrC ile kaplı numunenin farklı boyutlardaki SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.19 ZrC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsünü ifade etmektedir.



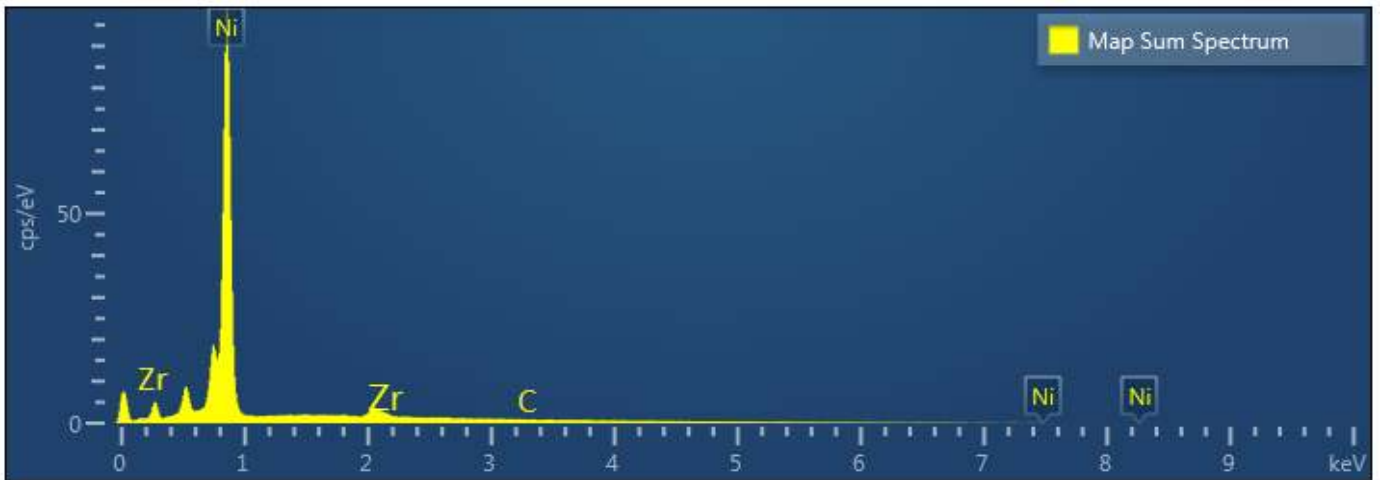
Şekil 5.19. ZrC ile kaplı numunenin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.20’de x2000 büyütmede alınan SEM görüntüsündeki 1 numara ile gösterilen Zr taneciklerini, 2 numara ile gösterilen kısım ise Ni kaplama olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20. ZrC ile kaplı numunenin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 5.21 ZrC ile kaplı numunenin EDS analizinin grafik halini göstermektedir. Analize bakıldığında kaplama boyunca Zr, Ni ve C elementlerinin kaplamadaki miktarlarını göstermektedir.



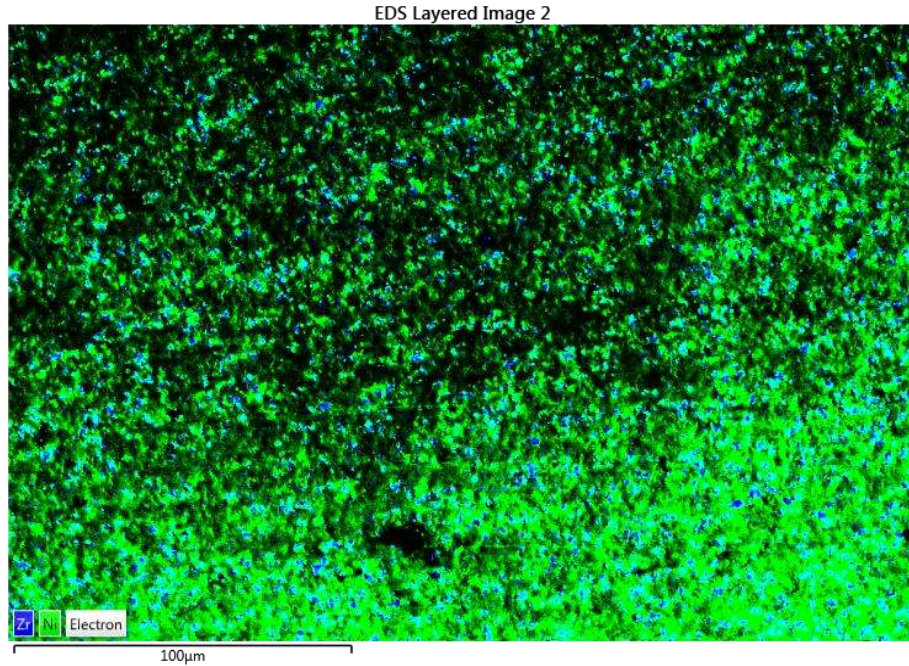
Şekil 5.21. ZrC ile kaplı numunenin EDS analizi

Tablo 5.3, ZrC ile kaplı numunenden alınan EDS analizinin tablo halini göstermektedir. Tabloya bakıldığında Ni kaplamanın en fazla olduğu, daha sonra Zr olduğu, C'nin ise neredeyse yok denilecek kadar az bir kaplama oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 5.3. ZrC ile kaplı numunenin EDS analiz tablosu

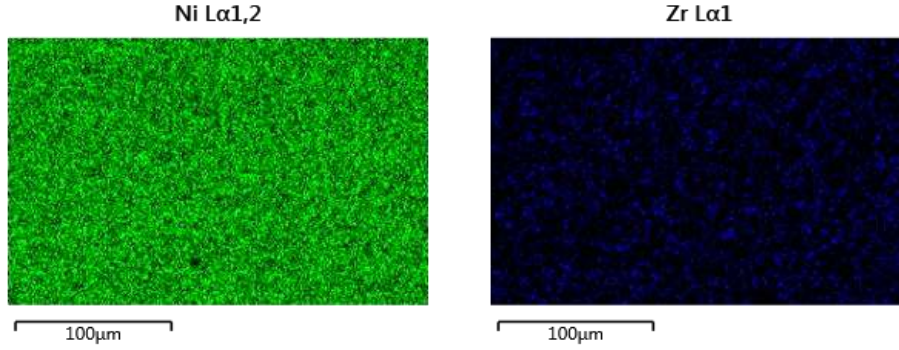
Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Ni	L serisi	94.63	0.24	96.20
Zr	L serisi	4.45	0.24	2.86
C	L serisi	0.92	0.24	0.94

Şekil 5.22, EDS analizi yapılan ZrC kaplı numunenin üzerindeki toz dağılımı göstermektedir. Analize bakıldığında Nikelin ağırlıklı kaplandığı, daha sonrasında ise Zr'nin ağırlıklı kaplandığı görülmektedir. En az kaplanan ise C olduğu görülmüştür.



Şekil 5.22. ZrC ile kaplı numunenin EDS analizindeki toz dağılımı

Şekil 5.23’de ise kaplama boyunca kullanılan kimyasalların analizde renk olarak gösterimini temsil etmektedir.



Şekil 5.23. ZrC kaplamasındaki kullanılan kimyasalların gösterimi

SEM ve EDS analizlerinden anlaşılabileceği gibi Ni kaplamalar B_4C , SiC ve ZrC tozlarına göre daha iyi kaplanmış. Si, B ve Zr taneciklerinden ise kaplama oranı en fazla olan sırasıyla B, Si ve Zr’dir.

5.3. Sertlik Ölçüm Sonuçları

Vickers sertlik ölçüm deneyi ile önce AISI 304 çeliğinin saf halinin sertliği farklı yükler altında yapılan 3 farklı ölçümün ortalamasını alınarak Tablo 5.4’deki gibi kaydedilmiştir.

Tablo 5.4. AISI 304 çeliği sertlik ölçüm sonuçları

Yük (N)	HV
0,2	190,5
0,3	195,3
0,5	180,2

Daha sonra sırasıyla saf nikel kaplama, B_4C ile kaplı numune, SiC ile kaplı numune ve son olarak ZrC ile kaplı numune üzerinden ölçümler yapılmıştır. Her numune üzerine farklı yükler uygulanarak sertlik ölçülmüştür. Her yük için 3 farklı yerden sertlik ölçümü yapıp, bu sonuçların ortalaması alınarak tablo haline getirilmiştir. Ölçümler sırasıyla Tablo 5.5, Tablo 5.6, Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de verilmiştir.

Tablo 5.5. Saf nikel kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları

Yük (N)	HV
0,2	279
0,3	274,3
0,5	234,5

Tablo 5.6. SiC kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları

Yük (N)	HV
0,2	398,2
0,3	382,1
0,5	342,1

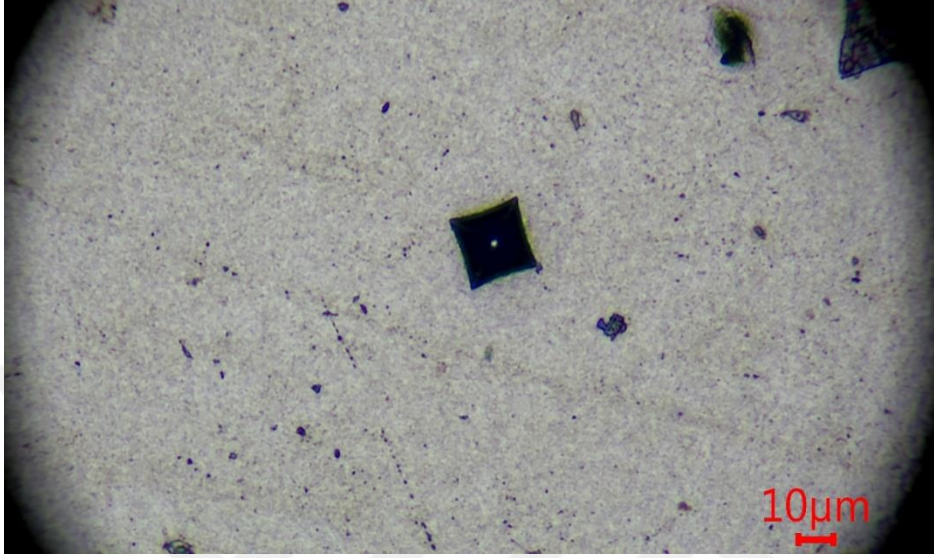
Tablo 5.7. ZrC kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları

Yük (N)	HV
0,2	384.1
0,3	405
0,5	337,4

Tablo 5.8. B₄C kaplı numunenin sertlik ölçüm sonuçları

Yük (N)	HV
0,2	406,2
0,3	381,4
0,5	303,5

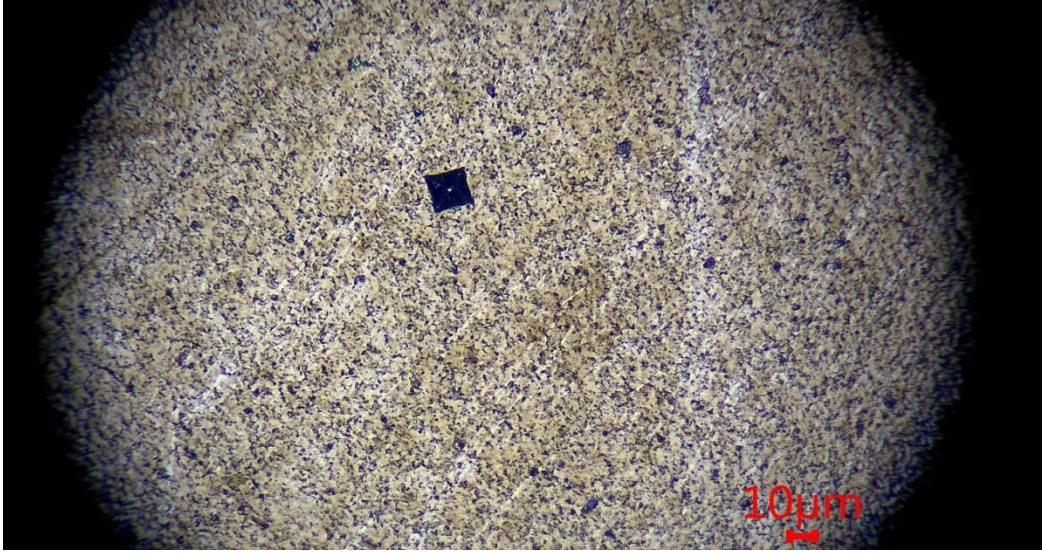
Yapılan sertlik ölçümleri sırasında alınan görüntüler ise sırasıyla Şekil 5.24 ile Şekil 5.27 arasında verilmiştir.



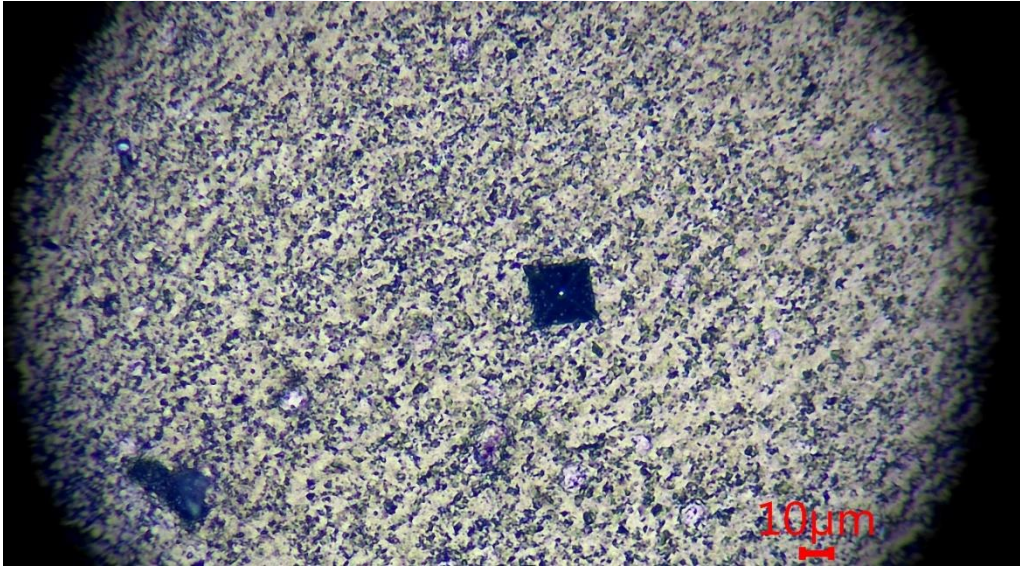
Şekil 5.24. Saf nikel kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi



Şekil 5.25. SiC kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi



Şekil 5.26. ZrC kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi

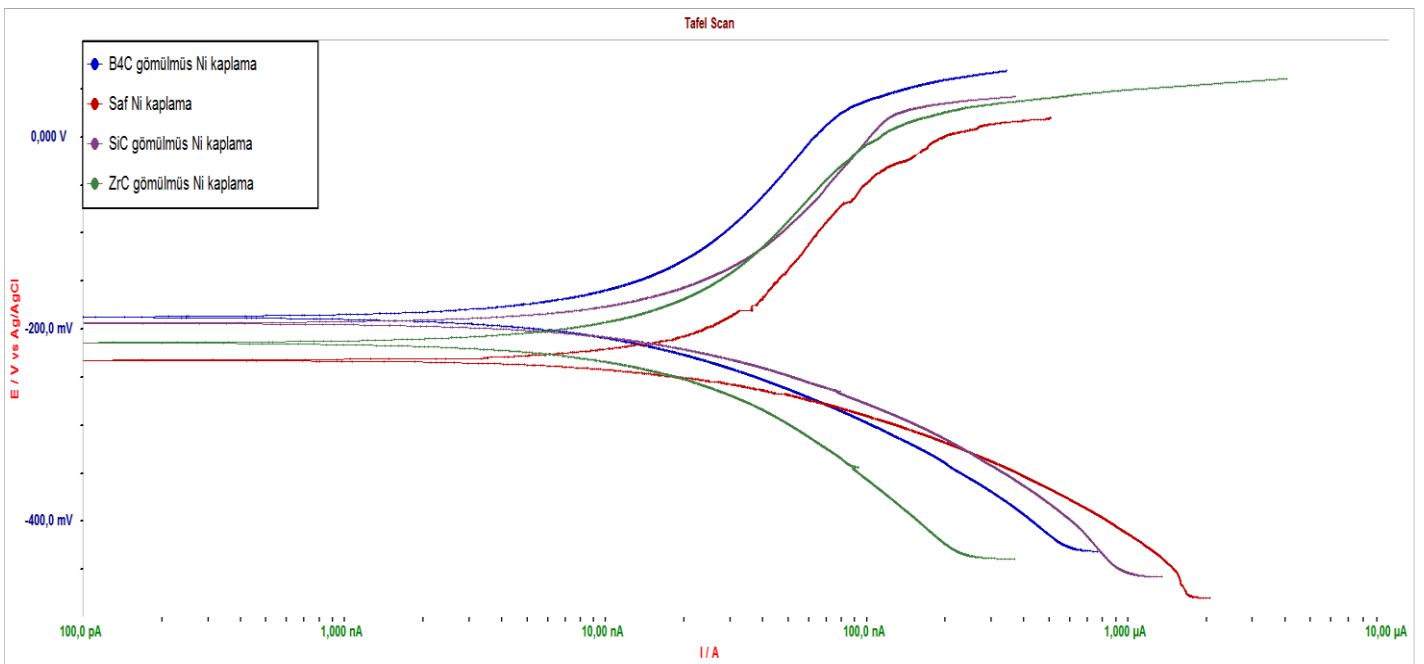


Şekil 5.27. B₄C ile kaplı numune üzerine yapılan sertlik ölçüm deneyi

Yapılan sertlik ölçüm deneylerinden alınan sonuçlara göre tablolar incelendiğinde her bir seramik tozun farklı yükler altında sertliği arttırdığı görülmüştür. Ancak bu değerlerin farklı yükler altında farklı sonuçlar vermesi, sertlik ölçümü alınan yerde yüke bağlı olarak parçacık dağılımına denk geldiği yerde farklılık gösterdiği anlaşılmıştır.

5.4. Korozyon Test Sonuçları

Elde edilen verilere göre tablolar ve grafikler oluşturularak nitel olarak Tablo 5.9’da ve Şekil 5.28’de sunulmuş olup bu veriler incelendiğinde korozyon akım yoğunlukları (J_{corr}) $B < D \approx C < A$ şeklinde elde edilirken korozyon potansiyelleri (E_{corr}) sıralaması $A < D < C < B$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte korozyon hız sıralaması yıllık milimetre kayıp cinsinden $D \approx C < A < B$ şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 5.28. Saf nikel ve farklı parçacıklar için ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti içinde korozyon testleri.

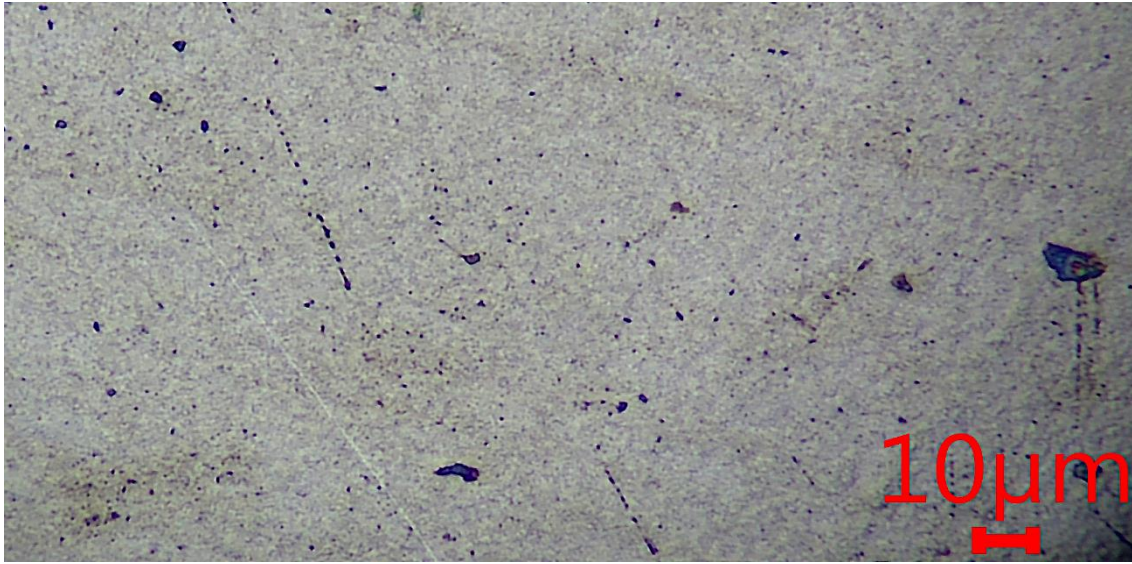
Ancak korozyon hızı hesapları, korozyon akım yoğunluğu, ve korozyon potansiyeli ile karşılaştırıldığında literatürde daha baskın olarak kabul görmektedir.

Tablo 5.9. Şekil 5.28’de elde edilen grafiklerin TAFEL fit yapılması sonucu elde edilen veriler

Örnek	$J_{corr} / A.cm^{-2}$	E_{corr} / mV	Korozyon Hızı/ $mm.yıl^{-1}$
A/ Saf Ni kaplama	$6,01 \times 10^{-4}$	-233	$8,38 \times 10^{-3}$
B/ B ₄ C gömülmüş Ni kaplama	$1,85 \times 10^{-4}$	-187	$6,4 \times 10^{-5}$
C/ SiC gömülmüş Ni kaplama	$4,19 \times 10^{-4}$	-193	$5,7 \times 10^{-3}$
D/ ZrC gömülmüş Ni kaplama	$4,11 \times 10^{-4}$	-214	$5,6 \times 10^{-3}$

Ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti içinde yapılan korozyon testlerinin TAFEL sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir. Tabloya bakıldığında elde edilen sonuçlara göre en hızlı korozyon uğrayan malzemenin Saf nikel kaplama olduğu, en yavaş korozyona uğrayan malzemin ise ZrC kaplama olduğu görülmüştür.

Elde edilen verileri literatür ile karşılaştırdığımızda pulse yöntemi ile kaplanan örnekler saf nikel ile sonuçlar örtüşmekte olup, Şekil 5.29'da gösterildiği gibi pulse kaplama ile elde edilen nano çekirdeklenme dolayısı ile literatürdeki makro çekirdeklenme ile elde edilen kaplamalardan daha iyi korozyon sonuçları vermiştir [155].



Şekil 5.29. Saf nikel ile elde edilen yüzey morfolojisi mikroskop ile edilen görüntü

Gömülen parçacıkların etkisi için literatürlerde ki diğer örnekler ile kıyaslandığında Vaezi ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada SiC parçacıkları Ni kaplama ile kaplama matriksi içine gömülmüş ve korozyon potansiyeli -290 mV değerlerinde bulunurken korozyon akım yoğunluğu 10^{-5} A.cm⁻² hesaplanmış ve buda korozyon potansiyeli açısından elde ettiğimiz örneklerin daha üstün olduğunu göstermektedir [156]. Bununla birlikte literatürde sıkça kullanılmaya nikel grafit ile kıyaslandığında daha düşük korozyon direnci sergilediği görülmektedir ancak sertlik noktasında grafen parçacıklardan daha üstün sonuçlar elde edilmiştir [157].

6. SONUÇLAR

Çalışmada daha önce de belirtildiği gibi altlık malzeme olarak AISI 304 paslanmaz çeliği seçilerek bu metale elektrokimyasal yöntem ile nikel kaplanırken B_4C , SiC ve ZrC parçacıklarının yüzeye homojen olarak yerleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada yapılan ölçümler ve sonuçlar doğrultusunda yapılan diğer kaplama çalışmalarına kıyasla öne çıkan sonuçlar şu şekildedir.

- 1) Nikelin farklı tür faz içeren çelikler üzerinde 5 -10 μm kalınlıktan fazla elde edilememesi ve elde edilen kaplamanın kaplama prosesini takiben yüzeyden kalkmasıdır. Ancak bu çalışmada kullanılan farklı katkı maddeleri ile (bezetonyum klorür, Wood's nickel strike) metal iyonlarının altlık malzeme üzerine bağlanarak 10 μm 'dan daha kalın kaplamalar yüzeye oldukça iyi yapışarak elde edilmiştir.
- 2) Hazırlanan derin ötektik çözeltileri içindeki katkı maddeleri ile birlikte saf nikel kaplamanın yapılan deneyler sonucunda yaklaşık 4 saatlik sürede 15 μm kalınlığa ulaşabildiği gözlemlenmiştir. B_4C parçacık ilaveli hazırlanan derin ötektik çözeltisiyle yapılan 4 saatlik kaplamanın sonunda kalınlığın yaklaşık olarak 30 μm ile 33 μm arasında olduğu görülmüştür. SiC parçacık ilaveli hazırlanan derin ötektik çözeltisiyle yapılan 4 saatlik kaplamanın sonunda kalınlığın yaklaşık olarak 20 μm ile 25 μm arasında olduğu görülmüştür. ZrC parçacık ilaveli hazırlanan derin ötektik çözeltisiyle yapılan 4 saatlik kaplamanın sonunda kalınlığın 30 μm ile 35 μm arasında olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak yapılan 4 saatlik kaplamanın sonunda en iyi kaplama kalınlığının ZrC ilaveli derin ötektik çözeltiyle olduğu görülmüştür.
- 3) Yapılan SEM ve EDS analizlerinden anlaşılabacağı gibi tüm kaplamalar homojen olarak dağılmıştır. Herhangi bir noktada tortulanma birikme olmamıştır. Ancak Ni kaplamalar B_4C , SiC ve ZrC tozlarına göre daha iyi kaplanmıştır. Si, B ve Zr taneciklerinden ise kaplama oranı en fazla olan sırasıyla B, Si ve Zr'dir.
- 4) Yapılan sertlik ölçüm sonuçlarına göre 0,2 N yük altında sadece nikel kaplamanın AISI 304 çeliğinin sertliğini %46,8 oranında arttırdığı, karbür tozlarının da eklenmesiyle yapılan kaplamalarda yine 0,2 N yük altında en fazla sertlik kazandıran tozların sırasıyla B_4C , SiC ve ZrC olduğu gözlemlenmiştir.
0,3 N yük altında saf nikel kaplamanın AISI 304 çeliğinin sertliğini %22,5 oranında arttırdığı, karbür tozlarının ise en fazla sertlik kazandıran tozun sırasıyla ZrC, SiC ve B_4C olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak 0,5 N yük altında saf nikelin sertliği %30 oranında arttırdığı, karbür tozlarının ise yine sırasıyla en fazla sertlik kazandıran toz SiC, ZrC ve B_4C olduğu görülmüştür.

- 5) Nikel kaplama ve farklı parçacıkların yüzeye gömüldüğü örnekler için ağırlıkça %3,5 NaCl içeren çözelti içinde yapılan korozyon dayanım testlerinin sonuçlarına göre durum incelendiğinde Ecorr değeri en pozitif ve Jcorr değeri en negatif olan B₄C gömülmüş nikel kaplama en iyi korozyon dayanımını sağlamış ve bunu sırası ile SiC ve ZrC parçacıkları gömülmüş nikel kaplamaları takip ederken saf nikel kaplanan örnekler dört örnek arasından en zayıf korozyon dayanımını göstermiştir.



ÖNERİLER

- 1) Bu çalışmada kısıtlı zaman nedeniyle yapılamamış olan yapışma ve aşınma deneyleri yapılabilir. Böylece kaplamaların yüzey kalitesi hakkında sonuçlar elde edilebilir.
- 2) Daha fazla kalınlık elde etmek adına numune yüzeyinin aktivasyonunu arttırmak için farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle farklı derin ötetkik çözücüler hazırlanabilir.
- 3) Bu çalışmada üç farklı seramik tozun önceden yapılan optimizasyonu ile en iyi kaplama şartları bulunmuş ve bu üç toz kendi arasında karşılaştırılmıştır. Sadece tek bir tozun farklı parametrelerde kaplanması yapıp bu parametrelere göre tek bir seramiği kendi içinde karşılaştırılması yapılabilir.
- 4) AISI 304 çeliği ve benzeri çeliklerin kaplamaya olan ilgisini arttırmak için farklı kimyasal ile hazırlanan asit çözeltileriyle yüzey aktivasyonu daha da sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yılmaz, G., Elektrokimyasal Yöntemle Nikel-TiO₂ Kompozit Kaplama Üretimi ve Karakterizasyonu İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2013. (22)
- [2] Baykal, D., Pim Bağlantılı Kompozit Malzemelerde Gerilme Analizi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Bitirme Projesi, İzmir, 2004.
- [3] Mazumdar, S. K., 2001: Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering, CRC Press, USA.
- [4] Dai, H. Process and Product Design of Thermoplastic Composite Materials Prude University, Proquest Information and Learning. 2001
- [5] Rezaeiolom, A., Aliofkhazraei, M., Karimzadeh, A., Rouhaghdam, A. S., Miresmaeili, R., “Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-Mo-(nano Al₂O₃) multilayer coatings”, Surface Engineering, 34 (6), 423-432, 2017.
- [6] Stroumbouli, M., Gyftou, P., Pavlatou, E. A., Spyrellis, N., Codeposition of ultrafine particles in Ni matrix composite electrocoatings, Surface & Coatings Technology 2005;195: 325-332.
- [7] Hou, K. H., & Chen, Y. C. (2011). Preparation and wear resistance of pulse Electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings. Applied Surface Science, 257(15), 6340-6346.
- [8] Aghaie, E., Najafi, A., Maleki-Ghaleh, H., Mohebi, H., Effect of SiC concentration in Electrolyte on Ni-SiC composite coating properties, Surface Engineering, 2013;29:3,177-182.
- [9] Gyftou, P., Stroumbouli, M., Pavlatou, E. A., Asimidis, P., Spyrellis, N., Tribologica study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles, Electrochimica Acta, 50,4544-4550,2005.
- [10] Rose, I. and Whittington C., 2002. “Nickel Plating Handbook”, OM Group.
- [11] Fu, G. R., Hu, Z. A., Xie, L., Jin, X. Q., Xie, Y., Wang, Y. X., ... & Wu, H. Y. (2009). Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. Int. J. Electrochem. Sci, 4(8), 1052.
- [12] Mazur, K., Stefańska, A., & Hebda, M. (2018). Analysis of chemical nickel-plating Process Materials Science, 54(3), 387-394.
- [13] Ünal, E., & Karahan, İ. H. (2018). Production and characterization of electrodeposited Ni-B/hBN composite coatings. Surface and Coatings Technology, 333, 125-137.
- [14] Phapale, V. B., & Cárdenas, D. J. (2009). Nickel-catalysed Negishi cross-coupling Reactions:scope and mechanisms. Chemical Society Reviews, 38(6), 1598-1607.
- [15] Davis, J. R. (Ed.). (2001). Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM international.

- [16] Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U. S., Wang, Y., & Gao, W. (2014). Synthesis And properties of electrodeposited Ni–B–CeO₂ composite coatings. *Materials & Design*, 59, 421-429.
- [17] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao Properties of Electrodeposited Ni–B–Al₂O₃ composite coatings *Mater. Des.*, 64 (2014), pp. 127-135
- [18] H. Ogihara, H. Wang, T. Saji Electrodeposition of Ni–B/SiC composite films with high hardness and wear resistance *Appl. Surf. Sci.*, 296 (2014), pp. 108-113
- [19] Y. Wang, S. Wang, X. Shu, W. Gao, W. Lu, B. Yan Preparation and property of sol-Enhanced Ni–B–TiO₂ nano-composite coatings *J. of Alloys and Compounds*, 617 (2014), pp. 472-478
- [20] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao Synthesis and properties of electrodeposited Ni–B–CeO₂ composite coatings *Mater. Des.*, 59 (2014), pp. 421-429
- [21] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao Properties of Electrodeposited Ni–B–ZrO₂ composite coatings *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015), pp. 2110-2119
- [22] K. Krishnaveni, T.S.N.S. Narayanan, S.K. Seshadri Electrodeposited Ni–B–Si₃N₄ Composite coating: preparation and evaluation of its characteristic properties *J. of* 466 (2008), pp. 412-420
- [23] H. Ogihara, M. Safuan, T. Saji Effect of electrodeposition conditions on hardness of Ni–B/diamond composite films *Surf. Coat. Technol.*, 212 (2012), pp. 180-184
- [24] S. Arai, S. Kasai, I. Shohji Boron particle composite plating with Ni–B alloy matrix *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2) (2009), pp. 119-125
- [25] Karim, W. O., Abbott, A. P., Cihangir, S., & Ryder, K. S. (2018). Electropolishing of Nickel and cobalt in deep eutectic solvents. *Transactions of the IMF*, 96(4), 200-205.
- [26] Abbott, A.P., Cihangir, S. and Ryder, K.S., 2018. Redox fusion of metal particles using Deep eute solvents. *Chemical Communications*, 54(24), pp.3049-3052.
- [27] Alesary, H. F., Cihangir, S., Ballantyne, A. D., Harris, R. C., Weston, D. P., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2019). Influence of additives on the electrodeposition of zinc from Deep eutectic solvent *Electrochimica Acta*, 304, 118-130.
- [28] Unal, A., Hillman, A. R., Ryder, K. S., & Cihangir, S. (2021). Electrogravimetric analysis of poly (aniline-co-o-toluidine) copolymer films in the presence of fluoride ions. *Journal of Electronical Chemistry*, 895, 115519.
- [29] Unal, A., Hillman, A. R., Ryder, K. S., & Cihangir, S. (2021). Highly Efficient Defluoridation of Water through Reusable poly (aniline-co-o-aminophenol) Copolymer Modified Electrode Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(2), 022502.
- [30] Y. D. amburg and G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodepositio* Springer, 2011.
- [31] J. K. Dennis and T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, Elsevier Science, 1993.

- [32] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Springer, 2013.
- [33] G. Pattanaik, D. M. Kirkwood, X. Xu and G. Zangari, *Electrochim Acta*, 2007, 52, 2755-2764.
- [34] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Wiley, 2010.
- [35] P. G. Bird, *Trans Nickel Plating*, 1837, 127, 37.
- [36] R. Bottger, *Erdmann's J. Praktische Chemie*, union of metal particles using Deep eute solvents, 1843, 30, 267.
- [37] J. d. Bussey, *Fr. Pat*, 1848, 3564.
- [38] O. Watts, *Transactions of the American Electrochemical Society*, 1916, 29, 395.
- [39] U.S Pat., composite films *Surface Coatings*, 2,635,076, 1953.
- [40] E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, *Chemical reviews*, 2014, 114, 11060-11082.
- [41] A. P. Abbott, G. Frisch and K. S. Ryder, *Annual Review of Materials Research*, 2013, 43, 335-358.
- [42] E. Smith, *Transactions of the Institute Metal Finishing*, 2013, 91, 241-248.
- [43] W. Tsai, P. Hsu, Y. Hwu, C. Chen, L. Chang, J. Je, H. Lin, A. Groso and G. Margaritondo, *Nature*, Analysis of chemical nickel-plating ,2002, 417, 13-19.
- [44] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jerome, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 7108-7146.
- [45] K. E. Ttaib, Doctor of Philosophy, hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition, University of Leicester, 2010.
- [46] Z. AbdelHamid, *Journal of Metallurgical Engineering*, 2014, 3, 29.
- [47] P. A. W. Lansdell. and J. P. G. Farr., *Transaction of the Institute Metal Finishing*, 2004, 90, 105–113.
- [48] C. G. Fink. and J. D. Prince., *Transactions of the American Electrochemical Society*, 1928, 54, 315-320.
- [49] S. K. Kim. and H. J. Yoo., *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108-109, 564–569.
- [50] S.-C. Wang. and W.-C. J. Wei., *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78, 574-580.
- [51] L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue and T. Xu, *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191, 1-6
- [52] G. Maurin. and A. Lavanant., *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, 25, 1113-1121.
- [53] P.-A. Gay., P. Bercot. and J. Pagetti., *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140, 147-154.
- [54] E. Pena-Munoz., P. Bercot., A. Grosjean., M. Rezrazi. and J. Pagetti., *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107, 85-93.
- [55] N. K. Shrestha, M. Masuko and T. Saji, *Wear, Electrochimica Acta*, 203, 254, 555-564.
- [56] N. Qu, K. Chan and D. Zhu, *Scripta Materialia*, 2004, 50, 1131-1134.
- [57] K. Chan, G. Wang, C. Wang and K. Zhang, *Scripta Materialia*, 2005, 53, 1285-1290.

- [58] N. Guglielmi, *Electrochemical Science And Technology*, 1972, 119, 1009-1012.
- [59] S.-C. Wang. and W.-C. J. Weia., *Materials Research Society*, 2003, 18, 1566-1574.
- [60] N. K. Shrestha., K. Sakurada., M. Masuko. and T. Saji., *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140, 175-181.
- [61] N. K. Shrestha, M. Kawai and T. Saji, *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200, 2414- 2419.
- [62] F. Plumier, E. Chassaing, G. Terwagne, J. Delhalle and Z. Mekhalif, *Applied Surface Science*, 2003, 212-213, 271-278.
- [63] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis and P. L. Cavallotti, *Electrochim Acta*, 2009, 54, 2571-2574.
- [64] S. Teruyama., N. K. Shrestha., Y. Ito., M. Iwanaga. and T. Saji., *Journal Of Matrial Science*, 2004, 39, 2941-2943.
- [65] J. Li, *Journal Of Matrials Science* 2000, 35, 1751 – 1758.
- [66] L. Shi, C. F. Sun, F. Zhou and W. M. Liu, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 397, 190-194.
- [67] Q. Feng, T. Li, H. Yue, K. Qi, F. Bai and J. Jin, *Applied Surface Science*, 2008, 254, 2262- 2268.
- [68] L. Benea., P. L. Bonora., A. Borello. and S. Martelli., *Wear, Journal of Physical Chemistry* 2002, 249, 995-1003.
- [69] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng and J. Zhang, *Materials Science and Engineering: A*, 2006 434, 319-325.
- [70] Y. C. Chen, S. L. Kuo, J. L. Lee, S. T. Ke, C. H. Wong and M. D. Ger, *The influence of surfactant CTAB on the microstructure and material properties of nickel microelectroforming*, 2008.
- [71] A. P. Abbott and K. J. McKenzie, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8, 4265-4279.
- [72] A. Ispas and A. Bund, *Electrochemical Society Interface*, 2014, 23, 47-51.
- [73] W.R. Wearmouth, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 60 (1982) 68.
- [74] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011.
- [75] F. Endres, A. Abbott and D. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley, 2008, 111-115, 48-52
- [76] D. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 4164-4170
- [77] J. Robinson and R. Osteryoung, *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127, 122- 128.
- [78] Y. NuLi, J. Yang, J. Wang, J. Xu and P. Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8, C166-C169.
- [79] W. Freyland, C. Zell, S. Z. El Abedin and F. Endres, *Electrochim Acta*, 2003, 48, 3053- 3061.
- [80] N. Borisenko, S. Zein El Abedin and F. Endres, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 6250-6256.

- [81] Q. Jiang, H.M. Lu, Surface Sciencr Repaliton, 63 (2008) 427.
- [82] B. Tang and K. H. Row, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2013, 144, 1427-1454.
- [83] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Chemical Communications, 2003, 70-71.
- [84] M. A. Kareem, F. S. Mjalli, M. A. Hashim and I. M. AlNashef, Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55, 4632-4637
- [85] Z. Maugeri and P. D. de María, RSC Advances, 2012, 2, 421-425.
- [86] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, Chemistry-A European Journal, 2004, 10, 3769-3774.
- [87] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Chemical Communications, 2001, 2010-2011.
- [88] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder and D. Wilson, Chemistry-a European Journal, 2007, 13, 6495-6501.
- [89] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris and E. Raven, Green Chemistry, 2007, 9, 868-872.
- [90] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie and S. U. Obi, Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, 51, 1280-1282.
- [91] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa and B. Stoddart, Green Chemistry, 2006, 8, 784-786.
- [92] M. Gambino., P. Gaune., M. Nabavian., M. Gaune-escard and J. P. Bros., Thermochemica Acta 1987, 111, 37-47.
- [93] M. Gambino. and J. P. Bros., Thermochemica Acta, 1988, 127, 223-236
- [94] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies and R. Rasheed, Inorganic Chemistry, 2004, 3447-3452.
- [95] J.-Z. Yang, P. Tian, L.-L. He and W.-G. Xu, Fluid Phase Equilibria, 2003, 204, 295- 302.
- [96] E. L. Smith, J. C. Barron, A. P. Abbott and K. S. Ryder, Analytical Chemistry, 2009, 81 8466-8471.
- [97] A. P. Abbott, J. C. Barron, G. Frisch, K. S. Ryder and A. F. Silva, Electrochim Acta, 2011, 56, 5272-5279.
- [98] A. Bakkar and V. Neubert, Electrochemistry Communications, 2007, 9, 2428-2435.
- [99] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, J. Archer and C. John, Transaction of the Institute Metal Finishing, 2004, 82, 14-17.
- [100] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder and E. L. Smith, Transaction of the Institute Metal Finishing, 2008, 86, 234-240.
- [101] R. Bock and S.-E. Wulf, Transaction of the Institute Metal Finishing, 2009, 87, 28-32.

- [102] A. P. Abbott, J. C. Barron, G. Frisch, S. Gurman, K. S. Ryder and A. F. Silva, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 10224-10231.
- [103] A. Sun, H. Zhao and J. Zheng, *Talanta*, 2012, 88, 259-264
- [104] A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. J. McKenzie and K. S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, 4269-4277.
- [105] D. Lloyd, T. Vainikka, L. Murtomaki, K. Kontturi and E. Ahlberg, *Electrochim Acta*, 2011, 56, 4942-4948.
- [106] A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E. L. Smith and K. S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 3735-3743
- [107] A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. S. Ryder and D. Weston, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14, 2443-2449.
- [108] G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf and T. Lampke, *Transaction of the Institute Metal Finishing*, 2013, 91, 133-140
- [109] G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf and T. Lampke, *Transaction of the Institute Metal Finishing*, 2013, 91, 133-140
- [110] S.-I. Hsiu., J.-F. Huang., I.-W. Sun., C.-H. Yuan. and J. Shiea., *Electrochim Acta*, 2002, 47, 4367-4372.
- [111] Y.-F. Lin. and I.-W. Sun., *Electrochim Acta*, 1999, 44, 2771-2777.
- [112] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies and R. Rasheed, *Inorganic Chemistry*, 2004, 43, 3447-3452.
- [113] W.-G. Xu, X.-M. Lu, Q.-G. Zhang, J.-S. Gui and J.-Z. Yang, *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24, 331-335.
- [114] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 9142-9147.
- [115] A. P. Abbott, G. Capper, B. G. Swain and D. A. Wheeler, *Transactions of the Institute Metal Finishing*, 2005, 83, 51-53.
- [116] R. D. Srivastava and S. K. Nigam, *Surface Technology*, 1980, 10, 343-348.
- [117] U. Mohanty, B. Tripathy, P. Singh and S. Das, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31, 579-583.
- [118] A. P. Abbott., K. E. Ttaib., K. S. Ryder. and E. L. Smith., *Institute of Materials Finishing*, 2008, 86, 234-240.
- [119] H. Yang, X. Guo, X. Chen, S. Wang, G. Wu, W. Ding and N. Birbilis, *Electrochim Acta*, 2012, 63, 131-138.
- [120] C.-D. Gu and J.-P. Tu, *RSC Advances*, 2011, 1, 1220-1227.

- [121] E. Denkhaus and K. Salnikow, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 2002, 42, 35-56.
- [122] R. G. Henderson, J. Durando, A. R. Oller, D. J. Merkel, P. A. Marone and H. K. Bates, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, 62, 425-432.
- [123] Devaraj, G., Guruviah, S., and Seshadri, S. K., 1990. Pulse plating, *Materials Chemistry and Physics*, 25 (5), 439-461.
- [124] Chandrasekar, M.S., Pushpavanam, M. (2008). Pulse and pulse reverse plating. *Central Electrochemical Research Institute*. 3313–3322
- [125] O. G. Göksu, M. Erdogan, and I. Karakaya, A Pulse Voltage Application in Electrochemical Reduction of Solid CaWO_4 Powder, *ECS Transactions*, 72 (33) 39 (2016).
- [126] Kanani, N., 2004. *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, Kidlington.
- [127] Chapter 4 Improvement Of Current Efficiency And Hardness In Pulse Plating
- [128] M. S. Chandrasekar and M. Pushpavanam, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 3313-3322.
- [129] Puipe, J. C. and Leaman, F., 1986. *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida.
- [130] Chandrasekar, M. S., & Pushpavanam, M. (2008). Pulse and pulse reverse plating- Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, 53(8), 3313–3322.
- [131] N. Ibl, *Surface Technology*, 1980, 10, 81-104.
- [132] O. Chène and D. Landolt, *J Application Electrochemical* 1989, 19, 188-194.
- [133] S. Roy and D. Landolt, *J Application Electrochemical* 1997, 27, 299-307.
- [134] D. S. Silvester, E. I. Rogers, R. G. Compton, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, F. Endres, D. MacFarlane and A. P. Abbott, in *Electrodeposition from ionic liquids*, eds. F. Endres, A. Abbott and D. MacFarlane, John Wiley & Sons, Weinheim, 2edn., 2017, pp. 287-345.
- [135] R. G. Compton and G. H. W. Sanders, *Electrode Potentials*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1996.
- [136] W. Nernst, *Z. Physical Chemical* 1888, 2, 613
- [137] J. Kotyta, J. Dvorak and L. Kavan, in *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2 edn., 1993, pp. 169-184.
- [138] J. N. Butler, *Reference Electrodes in Aprotic Organic Solvents*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970
- [139] A. J. Bard and L. R. Faulkner, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, vol. 38, ch. 2, p. 53.
- [140] G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Application Chemical*, 1982, 54, 1527–1532.
- [141] J. M. Hartley, PhD thesis, *Corrosion Science and Engineering*, University of Leicester, 2013.

- [142] R. B. Leron, D. S. H. Wong and M.-H. Li, Fluid Phase Equilibria, 2012, 335, 32-38.
- [143] R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, Wiley, 2008.
- [144] V. Cicek, Cathodic Protection: Industrial Solutions for Protecting Against Corrosion, Wiley, 2013
- [145] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker Incorporated, 2002.
- [146] V. Cicek and B. Al-Numan, Corrosion Chemistry, Wiley, 2011.
- [147] G. S. Frankel, Journal of ASTM International, 2001, 5, 1-27.
- [148] E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASTM International, 2000.
- [149] D. A. D. Ming-Kai Hsieh, Radisav D. Vidic, Ind. Eng. Chemical Resistance , 2010, 49, 9117–9123.
- [150] ASTM, Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- [151] R. B. Leron, D. S. H. Wong and M.-H. Li, Fluid Phase Equilibria, 2012, 335, 32-38.
- [152] K. Elayaperumal and V. S. Raja, Corrosion Failures: Theory, Case Studies, and Solutions, Wiley, 2015.
- [153] Riedel, W., 1991. Electroless Nickel Plating, ASM International Metals Park, Ohio, USA.
- [154] O’Sullivan, D., Cotterell, M., “Machinability of austenitic stainless steel SS303”, Journal of Materials Processing Technology, Cilt 124, 153-159, 2002.
- [155] Khorsand, S.; Raeissi, K.; Ashrafizadeh, F., Corrosion resistance and long-term durability of süper-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. Applied Surface Science 2014, 305, 498-505.
- [156] Vaezi, M. R. Sadrnezhad, S. K.; Nikzad, L., Electrodeposition of Ni-SiC nano- composite coatings and evaluatinn of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. Colloids and SurfacesA: Physicochemical and engineering Aspects 2008, 315(1), 176-182.
- [157] Jabbar, A.; Yasin, G.; Khan, W.Q.; Anwar, M. Y.; Korai, R. M.; Nizam, M. N.; Muhyodin, on its surface morphology and corrosion resistance advances 2017, 7(49), 31100- 31109.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem Tuğçe GÜNGÖR

[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]