METAL VE METAL ALAŞIMLARINA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BOR VE BOR BİLEŞİKLERİNİN BİRİKTİRİLMESİ

Hüseyin ÇELİKKAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2007

ANKARA

Hüseyin ÇELİKKAN tarafından hazırlanan METAL VE METAL ALAŞIMLARINA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BOR VE BOR BİLEŞİKLERİNİN BİRİKTİRİLMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hasan AYDIN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Tarih : ...../……/……

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hüseyin ÇELİKKAN

METAL VE METAL ALAŞIMLARINA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BOR VE BOR BİLEŞİKLERİNİN BİRİKTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Hüseyin ÇELİKKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2007

ÖZET

Metal ve metal alaşımları, korozyon direncini artırma, katalitik özellik kazandırma ve mekanik özellikleri iyileştirme gibi çeşitli amaçlarla bor ve bor bileşikleriyle kaplanır. Bu işleme borlama adı verilir. Kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha az uygulanan elektrokimyasal borlama işlemi diğer iki metoda göre kaplama bileşiminin ve kristal yapısının kontrolü yanında basit enstrümantasyon gibi bazı avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal borlama işlemleri 900-1200 ^{o}C gibi sıcaklıklarda eriyik haldeki bor tuzlarında gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık metal veya alaşımın yapısını bozma riskinin yanında sınai açıdan maliyeti artışı problemlerini de getirmektedir.

Tez çalışmasında, Pt elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronokulometri, ultramikro disk ve döner disk elektrodu yöntemleriyle dimetilformamid çözücü ortamında BBr_3 bileşiğinin elektrokimyasal yoldan indirgenme mekanizması aydınlatılmıştır. Sonrasında aynı çözelti ortamından Pt, Ti6Al4V alaşımı ve St37 alaşımsız yumuşak karbon çeliğine oda sıcaklığında elektrokimyasal yoldan indirgeme yoluyla bor biriktirilmiştir. Birikme şekli SEM fotoğraflarıyla araştırılmıştır. Sonrasında Ti6Al4V ve St37 üzerine yapılan bor biriktirmeleri çeşitli sıcaklıklarda argon gazı

atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda yüzeyde meydana gelen bor bileşiklerinin türü, kristal yapısı ve morfolojisi XRD çekimleri ve SEM fotoğrafları alınarak aydınlatılmıştır.

Sonuç olarak, oda sıcaklığında bor biriktirilen malzeme yüzeylerinde literatürdekinin çok daha altındaki 500 ve 700 ^{o}C gibi sıcaklıklarda metal borürlerin meydana geldiği belirlenmiştir. Sıcaklığın, biriktirme yapılan malzemeye doğru gerçekleşen difüzyonu kontrol ettiği görülmüştür. Ti6Al4V alaşımı için yapılan çalışmalarda ısıl işlem sıcaklığı ile titanyum borürlerinin oluşumu arasındaki ilişki doğrusaldır. St 37 alaşımsız yumuşak karbon çeliği için yapılan çalışmalarda ise demir borürlerin oluşumuna dair bu doğrusal değişim söz konusu değildir. Bu durum titanyumun, demire göre bora daha yüksek afinite göstermesi sonucuna bağlanmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal biriktirme, bor, ısıl işlem.
Sayfa Adedi : 121
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Hasan AYDIN

ELECTRODEPOSITION OF BORON AND BORON COMPOUNDS ONTO METAL AND METAL ALLOYS

(Ph.D. Thesis)

Hüseyin ÇELİKKAN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

January 2007

ABSTRACT

Metal and metal alloys are covered with boron and boron compounds in order to give them superior corrosion resistance, mechanical properties and catalytic features. Although electrochemical boriding methods are less popular than physical and chemical methods they have certain advantages such as better control over the stoichiometry and crystal structure of the coverage and simpler instrumentation. Electrochemical boriding processes are carried out with molten boron salts at elevated temperatures such as 900-1200 ^{o}C. However the use of elevated temperatures involves high cost and carries the risk of distorting the structure of the metal and metal alloy to be borided.

In this study the electrochemical reduction mechanism of BBr_3 was elucidated by the use of cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronocoulometry, ultramicro disc electrodes and rotating disc electrodes with a Pt electrode. Then Pt, Ti6Al4V alloy and St37 non alloyed soft steel were borided in solution by the use of electrochemical method at room temperature. The structure of the coverage was investigated with SEM micrographs. The borided Ti6Al4V and St37 surfaces were subjected to a tempering process under argon

atmosphere. The composition, crystal structure and morphology of the final boride coverage were examined with XRD and SEM techniques.

It was observed that it was possible to form compact metal boride coverage upon metal surfaces at much lower temperatures than those reported in literature such as 500 and 700 ^{o}C. Temperature was found to control the diffusion process towards the substrate. In boriding studies carried out on Ti6Al4V the temperature was found to have a linear relationship with the amount of boride deposited upon the surface. However there was no such relation observed for St37 steel. This was attributed to the higher affinity of the titanium to boron than iron.

Science Code : **405.01.01**
Key Words : **Electrochemical deposition, boron, thermal treatment.**
Page Number : **121**
Adviser : **Prof.Dr. Hasan AYDIN**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Hasan AYDIN'a ve Hocam Prof. Dr. M. Levent AKSU'ya, varlığıyla bana desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşım Taner BORA'ya, tezimin geç olmamasını ısrarla hatırlatan kıymetli ağabeyim Abdullah MELEKOĞLU'na, laboratuarda çalıştığım zamanlarda geç saatlere kadar beni bekleyen gece nöbetçilerine, genç bilim insanı adayları Cenap AKSU ile Nehir AKSU'ya ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan *Anneme* ve *Babama* bu tezin gerçekleşmesindeki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR xviii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 6

2.1. Bor Madenleri ve Borun Kullanım Alanları 6

2.2. Borun Özellikleri 8

2.2.1. Elementel borun kristal yapısı 9

2.2.2. Elementel borun fiziksel özellikleri 10

2.2.3. Elementel borun optik özellikleri 13

2.2.4. Elementel borun elektriksel özellikleri 13

2.2.5. Elementel borun kimyasal özellikleri 13

2.3. Borlama Yöntemleri ve Kıyaslamaları 14

2.4. Metal Borürleri 16

2.5. Elektrokimyasal Bor Kaplamaları 18

2.6. Metallerin Elektrokimyasal Yolla Biriktirilmesi 23

2.6.1. Sulu çözeltiler 23

Sayfa

2.6.2. Organik çözeltiler 26

2.7. Deneysel Araştırmalarda Kullanılan Teknikler 26

2.7.1. Dönüşümlü voltametri 26

2.7.2. Kronoamperometri ve kronokulometri 35

2.7.3. Potansiyel kontrollü elektroliz 37

2.7.4. Döner disk elektrodu (DDE) 39

2.7.5. Ultra mikro disk elektrodu (UME) 41

2.7.6. Yüzey analiz metotları: SEM (Taramalı elektron mikroskopu) ve XRD (X ışını kırınımı) 42

2.7.7. UV-GB Spektrofotometrisi 42

3. MATERYAL VE METOT 43

3.1. Kullanılan Çözeltiler 43

3.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Cihaz Ve Elektrotlar 44

3.3. Elektrokimyasal Kaplamalarda Kullanılan Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması 44

3.4. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi 44

4. DENEY BULGULARI VE TARTIŞMA 45

4.1. BBr_3'ün Elektrokimyasal Davranışının Karakterizasyonu 45

4.1.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları 45

4.1.2. DMF içerisinde BBr_3'ün indirgenmesi kinetiğinin incelenmesi 50

4.1.3. Kronoamperometri ve kronokulometri 55

4.1.4. Ultra mikro disk elektrot sonuçları 56

4.1.5. Döner disk elektrodu (DDE) çalışmaları 58

Sayfa

4.1.6. Pt yüzeyine adsorbe olan BBr_3 miktarının hesaplanması 62

4.1.7. Kulometrik olarak aktarılan elektron sayısının bulunması..... 64

4.1.8. Pt çalışma elektrodu üzerinde yapılan çoklu dönüşümlü voltamogramlar 65

4.2. Pt Elektrot Üzerine Elementel Borun Biriktirilmesi 66

4.3. Ti Alaşımı ile Yapılan Çalışmalar 71

4.3.1. Ti alaşımı ile yapılan elektrokimyasal çalışmalar 71

4.3.2. Ti alaşımı üzerine elektrokimyasal yolla bor biriktirilmesi 73

4.3.3. Bor kaplı Ti6Al4V alaşımının ısıl işleme tabi tutulması 78

4.4. St37 (Yumuşak Karbon Çeliği) ile Yapılan Çalışmalar..... 89

4.3.1. St37 ile yapılan elektrokimyasal çalışmalar 89

4.4.2. St37 üzerine elektrokimyasal yolla bor biriktirilmesi…….91

4.4.3. Bor biriktirilmiş St37 alaşımının ısıl işleme tabi tutulması 102

5. SONUÇLAR 112

KAYNAKLAR ..... …..115

ÖZGEÇMİŞ..... 123

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Ticari öneme sahip bor minerallerinin kütlece yüzde Bor oksit (B_2O_3) miktarı ve bulundukları ülkeler……6

Çizelge 2.2. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları……...7

Çizelge 2.3. Mekanik özellikler……11

Çizelge 2.4. Termal özellikler……12

Çizelge 2.5. Elektrokimyasal mekanizmalar……31

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. 12 B atomundan oluşan ikozahedral birim ..... …9

Şekil 2.2. Bor triflorür-dietil eter kompleksi 14

Şekil 2.3. Borlama sonrasında alaşımsız çelikte MeB ve Me_2B fazlarının şematik gösterimi (Me: Fe veya Ti, B: Bor) 18

Şekil 2.4. Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman değişimi 27

Şekil 2.5. Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri..... ..28

Şekil 2.6. Tam tersinmez (A) ve yarı tersinir (B) durumları gösteren Voltamogramlar……..30

Şekil 2.7. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, $İ/V^{1/2}$, tarama hızıyla, V, değişimi 32

Şekil 2.8. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için tarama hızının logaritması farkına oranının, $\Delta Ep/\Delta LogV$, tarama hızıyla,V, değişimi……...33

Şekil 2.9. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için anodik ve katodik pik akımı oranlarının, İpa/İpk, tarama hızıyla, V, değişimi 34

Şekil 2.10. Kronoamperometri için potansiyel-zaman ve akım-zaman değişimi……..35

Şekil 2.11. Elektroliz esnasında akımın zamanla değişimi 38

Şekil 4.1. BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları (a) 50 mV/s tarama hızında, (b) Farklı tarama hızlarında……..……....46

Şekil 4.2. Yüksek tarama hızlarında BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları..... ..47

Şekil 4.3. Çok yüksek tarama hızlarında BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları 47

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.4. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3 için alınan voltamogramların $Ip/V^{1/2}$ grafiği (◆ -0,85 V piki, ■ -1,45 V piki) 48

Şekil 4.5. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için Log Ip-Log V grafiği (◆ -0,85 V piki, ■ -1,45 V piki) 50

Şekil 4.6. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için I_{pk}/I_{pa} grafiği (CE mekanizması) 51

Şekil 4.7. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için Ip-V değişimini gösteren grafik..... ..52

Şekil 4.8. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için alınan akım fonksiyonu-tarama hızı ($Ip/v^{1/2}$ – γ) grafiği 53

Şekil 4.9. Düşük tarama hızları için LnI_p - η (E_p-E_o) değişimi 54

Şekil 4.10. 1 mM BBr_3 ve Ferrosen için Pt elektrotta alınan kronokulometri sonuçları, a) Ferrosen ve b) BBr_3 için 55

Şekil 4.11. 1 mM BBr_3 ve 1 mM Ferrosen için ultramikro Pt elektrot ile alınan I_{ss} eğrileri, a) Ferrosen ve b) BBr_3 için 57

Şekil 4.12. 1 mM BBr_3 ve 1 mM Ferrosen için ultramikro Pt elektrot ile alınan kronokulometri sonuçları a) Ferrosen ve b) BBr_3 için 57

Şekil 4.13. 1 mM BBr_3 ve Ferrosen için alınan DDE eğrileri ve bu eğrilere ait $I\text{-}W^{1/2}$ ve $I^{-1}\text{-}W^{-1/2}$ grafikleri (a: 200, b: 500, c: 1000, d: 2000, e: 3000, f: 4000, g: 5000, h: 6000, i: 7000 rpm) 59

Şekil 4.14. 1 mM BBr_3 ve Ferrosen için alınan DDE eğrilerine ait $I\text{-}W^{1/2}$ Grafiği 61

Şekil 4.15. 1 mM BBr_3 ve Ferrosen için alınan RDE eğrilerine ait $I^{-1}\text{-}W^{-1/2}$ grafiği 62

Şekil 4.16. 1 mM BBr_3 ile -0,85 V piki için akımın, tarama hızıyla olan değişimi..... ..63

Şekil 4.17. 1 mM BBr_3 için -0,6 ile -0,95 V aralığında alınan kronokulometrik ölçüm sonucu 64

Şekil 4.18. 11,0 mL 0,01 M BBr_3 içeren DMF çözeltisinden alınan kulometrik ölçüm için zamana karşılık geçen yük grafiği..... ..65

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.19. 1 mM BBr_3 içeren DMF çözeltisinde yapılan 50 dönüşümlü voltamogramın üst üste çakıştırılmış şekli 66

Şekil 4.20. Karmin reaktifi (a) ve borik asit – karmin kompleksinin UV-GB spektrumları 70

Şekil 4.21. Elektrokimyasal biriktirilen ve çözeltisi hazırlanan örneğin 615 nm dalga boyunda standart borik asit ilaveleriyle elde edilen absorbans artışı 71

Şekil 4.22. Ti6Al4V diski için 0,1 M BBr_3 çözeltisinden alınan dönüşümlü Voltamogram 72

Şekil 4.23. Elektrokimyasal olarak indirgenen iyonların elektrot üzerinde birikmeleri; a) Metalik birikme, b) Amorf birikme 76

Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımına ait XRD sonucu 80

Şekil 4.25. 500 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu 81

Şekil 4.26. 700 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu 82

Şekil 4.27. 900 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu 83

Şekil 4.28. TiB_2 varlığını gösteren 2-teta 25^o ve 27^o piklerinin sinyal yoğunluklarının, ısıl işlem sıcaklığıyla değişimi 86

Şekil 4.29. St37 levhası için 0,1 M BBr_3 çözeltisinden alınan dönüşümlü Voltamogram 90

Şekil 4.30. St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu 104

Şekil 4.31. 500 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu 105

Şekil 4.32. 700 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu 106

Şekil 4.33. 900^o C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu 107

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.34. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 Çeliği için FeB piklerinin; a) 2-teta= 38 ^{o} ◆ , ve b) 2-teta= 78 ^{o} ■, XRD pik yoğunluklarının, sıcaklıkla değişimi 108

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Pt levha üzerine biriktirilen elementel bora ait SEM fotoğrafı (500x) ..67

Resim 4.2. Pt levha üzerine biriktirilen elementel bora ait SEM fotoğrafı (1000x) ..68

Resim 4.3. Parlatılan Ti6Al4V alaşımına ait SEM fotoğrafı (500x) ..73

Resim 4.4. Bor biriktirilen Ti6Al4V diske ait SEM fotoğrafı (500x) ..74

Resim 4.5. Ti6Al4V üzerinde meydana gelen ilk Bor birikimini gösteren SEM fotoğrafları; a) 500x, b) 1500x ..77

Resim 4.6. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x) ..87

Resim 4.7. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x) ..88

Resim 4.8. 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x) ..89

Resim 4.9. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (500x) ..92

Resim 4.10. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı ..93

Resim 4.11. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı ..94

Resim 4.12. -1,0 V da bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı ..95

Resim 4.13. 6 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (1000x) ..96

Resim 4.14. 6 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (1500x) ..97

Resim 4.15. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (Birikmenin a: Az, b: Çok, olduğu kısımlar) ..98

Resim **Sayfa**

Resim 4.16. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (500x)..... ..99

Resim 4.17. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (1000x)..... ..99

Resim 4.18. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (2000x)..... 100

Resim 4.19. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin fazla olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (500x)..... 101

Resim 4.20. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin fazla olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (1000x)..... 101

Resim 4.21. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin fazla olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (2000x)..... 102

Resim 4.22. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı 109

Resim 4.23. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı 109

Resim 4.24. 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı 110

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
F	Faraday sabiti
η	Aşırı gerilim (V)
I	Akım
Ip	Pik akımı (birimi belirtilmemişse Amper)
O	Yükseltgen (İndirgenen) tür
R	İndirgen (Yükseltgenen) tür
	Gaz sabiti ($J/_{molK}$)
n	Transfer edilen elektron sayısı
A	Elektrokimyasal açıdan aktif elektrot alanı
V	Tarama hızı (V/s)
$\mathbf{D_o}$	Difüzyon hızı (cm^2/s)
$\mathbf{C_o}$	Konsantrasyon (mol/cm^3)
$\mathbf{E_{pa}}$	Anodik pik potansiyeli
$\mathbf{E_{pk}}$	Katodik pik potansiyeli
$\mathbf{k^o}$	Standard heterojen hız sabiti
α	Elektron aktarım sabiti
$\mathbf{I/V^{1/2}}$	Akım fonksiyonu
S	Cottrell eğimi
$\mathbf{Q_d}$	Difüzyon kaynaklı kronokulometrik yük
$\mathbf{S_p}$	Anson (integre edilmiş) eğimi
T	Sıcaklık
$\mathbf{Q_{ads}}$	Adsorpsiyon kaynaklı kronokulometrik yük
$\mathbf{Q_{dl}}$	Çift tabaka kaynaklı kronokulometrik yük
$\mathbf{\Gamma^o}$	Adsorbe olan konsantrasyon (mol/cm^3)

Simgeler	Açıklama
n_s	Çözelti içi madde konsantrasyonu
t	Zaman (s)
ϑ	Kinematik viskozite (cm^2/s)
W	Dönüş hızı (rpm)
$İ_k$	Kinetik kontrolden doğan akım
k_f	Heterojen indirgenme hız sabiti
I_{ss}	UME akım büyüklüğü
2-Θ	XRD için kırınım açısı
n_a	Hızlı basamaktaki elektron transfer sayısı
C	Yük (Coulomb)

Kısaltmalar	Açıklama
CE	Kimyasalı takiben elektrokimyasal reaksiyon
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DV	Dönüşümlü voltametri
EC	Elektrokimyasalı takiben kimyasal reaksiyon
FBÇ	Fiziksel buhar çöktürme
IR	Kızıl ötesi
KBÇ	Kimyasal buhar çöktürme
RF	Radyo frekans
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
XRD	X ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Bor madenleri, dünya rezervlerinin yaklaşık % 64'ünün ülkemizde bulunması [1] ve pek çok sanayi ve teknoloji dalında yaygın biçimde kullanılmasıyla stratejik bir öneme sahiptir. Ülkemizde bulunan bor madenlerinin % 64'ü kolemanit, % 32'si boraks ve % 4'ü üleksitten oluşmaktadır[1]. Bor madenleri sanayide doğrudan cevher olarak kullanıldığı gibi bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) veya susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi işlenmiş ürünler olarak da kullanılmaktadır [2]. Bilhassa bor madenleri cam, seramik malzeme, temizlik malzemesi ve tarımsal gübre üretiminde, yanma önleyici veya geciktirici malzeme imalatında, metalurjide, ahşap sanayilerinin yanısıra nükleer sanayide de kullanılmaktadır [3].

Ülkemiz için son derece önem arz eden işlenmiş bor tuzları ve bordan elde edilen diğer maddelerle ilgili akademik ve sanayi türü çalışmalar, gelecekte stratejik önemi olan bor konusunda alt yapının oluşturulması yanında üniversite-sanayi işbirliğine katkıda bulunacaktır.

Çelik sanayinde çeliğin sertliğini artırma işleminde bor kullanılmaktadır. Sert çelik üretiminde ilave edilen bor 50 ppm'den daha az olmasına rağmen istenilen sertlik elde edilebilmektedir [4].

Geleceğin yakıtı olarak gösterilen hidrojen için de sodyum borhidrür ($NaBH_4$) son derece güvenli bir hidrojen depolama aracıdır [5]. Metal hidrürleri gibi benzer hidrojen depolayıcı bileşiklere göre birim kütlede daha fazla hidrojen depolayabilen sodyum borhidrürdeki hidrojen açığa çıkartılarak doğrudan içten yanmalı motorlarda veya yakıt hücreleriyle elektrik enerjisine çevrilerek tüketilebilmektedir [6]. Son zamanlarda sodyum borhidrürdeki hidrojen açığa çıkartılmadan doğrudan bileşiğin kendisinin yükseltgenerek elektrik üretilen yakıt hücresi sistemleri geliştirilmektedir .

[1] Kolemanit: $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$; Boraks: $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Üleksit: $NaCaB_5O_9.8H_2O$

Elementel borun, doğrudan yakıt olarak kullanılması ilk olarak 1950'li yıllarda araştırılmış, dizel araçların çalışma prensibine benzer bir yolla ancak pistonlarda daha yüksek sıkıştırma oranlarında elementel borun yakıt olarak motorlu araçlarda kullanılabileceği düşünülmüştür. Ancak, yanma ürünü olarak açığa çıkan bor oksitleri motoru ve silindirleri aşırı derecede aşındırdığından uygun bir yakıt olmadığına karar verilmiştir.

Borun literatürde yaygın biçimde gözlenen diğer kullanım alanı da elementel bor, BN (Bor nitrür) ve Bor karbür (BC) gibi mekanik özellikleri iyi kaplamalar elde edilmesidir [7]. Metal ve alaşımların yüksek sıcaklıkta bor bileşikleriyle muamele edilmesiyle bor, metalin iç kısımlarına doğru difüzlenir ve dayanıklı metal borürleri oluşturur. Borlama adı verilen bu işlem neticesinde elde edilen kaplamaların direnci artmakta ve malzemelerin aşınmaya karşı direnci arttığından malzemenin kullanım ömrü artmaktadır [8]. Örneğin, çabuk aşınan bir otomobil aksamı olan yakıt pompası (dizel araçlarda) borlama işlemi sonrasında pompanın iç kısmında aşınmaya dayanıklı borür katmanları oluşmaktadır. Bu tabaka pompanın yapıldığı çelik alaşımına göre daha yüksek mekanik dirence sahip olduğundan pompa ömrünü artırmaktadır [9].

Borlama işleminin bir diğer uygulama alanı da nükleer malzemelerin ve atıkların çevreye yaydığı α ışınlarının ^{10}B izotopu ile emilerek zararlı etkilerinin önlenmesiyle ilgilidir [10]. Nükleer malzemeler depolanma öncesinde bor bileşikleriyle kaplanarak zararlı etkilerinin önlenmesine çalışılmaktadır. ^{10}B izotopunun bir diğer nükleer uygulama alanı da BNTC (Boron Neutron Cancer Therapy) adı verilen bir yöntemle kanser, özellikle beyin kanseri, tedavisidir [11]. Borun iki izotopundan biri olan ^{10}B, nötron bombardımanı altında kanserli hücre içinde He ve Li oluştururken geniş bir alana enerji yayar. Tedavi, bu enerjinin kanserli hücrelerin vücut içerisinde yok edilmesi esasına dayanmaktadır.

Bor ve çeşitli bor bileşiklerinin malzeme yüzeylerine film halinde kaplanması bir yüzey modifikasyonu (yüzey geliştirme) işlemidir. İstenilen özelliklere sahip olmayan bir malzemeye belirli işlemler sonrasında istenilen özelliklerin kazandırılması işlemi olarak kısaca tarif edilebilen modifikasyon işlemi, yüzeyin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi yanında katalitik işlev kazandırılması amacıyla da uygulanabilir [12, 13].

Borlama işlemi genelde yüksek sıcaklık gerektiren bir işlemdir [14]. Borlama işleminde içerisinde bor veya bor bileşiği içeren bir malzeme kullanılır. Çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen borlama işleminde kullanılan borlayıcı malzeme katı veya gaz halinde olabilir. Borlayıcı malzemenin ve borlama yönteminin seçiminde; borlama yapılacak malzemenin türü, elde edilecek kaplamanın türü ve kalınlığı, uygulama sıcaklığı ve süresi gibi değişkenler belirleyicidir [15].

Borlama yöntemleri kimyasal buhar çöktürme (KBÇ), fiziksel buhar çöktürme (FBÇ) ve elektrokimyasal yoldan kaplama ana başlıkları altında toplanabilir. Kimyasal buhar çöktürme, gaz fazında yüksek sıcaklık varlığında borlayıcı kimyasal maddelerin reaksiyona girerek nispeten daha soğuk bir yüzey olan kaplama yüzeyine elementel halde veya bileşikleri halinde çöktürülerek yapılmaktadır. Fiziksel buhar çöktürme yönteminde ise elektrik veya manyetik alan gibi bir etkiyle borlayıcı malzeme kaplama yüzeyinde çöktürülmektedir. Elektrokimyasal yoldan kaplama yönteminde de yüksek sıcaklıkta ergimiş halde bulunan bor tuzları içerisine kaplama yapılacak iletken malzeme daldırıldıktan sonra uygun bir potansiyel uygulanarak elektroliz yoluyla borun malzeme yüzeyinde birikmesi sağlanır.

Çeşitli metal ve metal alaşımlarının yüzeylerine elektrokimyasal yolla bor ve bor bileşiklerinin kaplanmasıyla ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı yüksek sıcaklıkta ergitilmiş halde bor tuzlarından (genelde bor oksitleri) elektroliz yoluyla yapılan kaplamalardır [16]. Bor tuzları genelde yüksek erime noktasına sahip

olduğundan elektroliz işlemi 800-1000 ^{o}C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıkta yapılan kaplamada metal veya alaşımın özelliklerinin bozulma ihtimalinin olması yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

Elektrokimyasal yolla yapılan kaplamalarda katot olarak elektriği iyi ileten kaplama malzemesi, anot olarak karbon veya grafitten imal edilen pota kullanılır. Bor tuzundaki bor katotta indirgenerek elementel bora dönüştükten sonra yüksek sıcaklığın etkisiyle metalin içine doğru difüzlenir ve metalin borürleri oluşur. Borür tabakasının kalınlığı ve cinsi, kaplama yapılan malzemeye, kaplamada kullanılan bor tuzlarının cinsine ve miktarına, elektroliz boyunca geçen akım yoğunluğuna ve elektrolizin yapıldığı çözeltinin sıcaklığına bağlıdır [17].

Literatürde yer alan elektrokimyasal yoldan kaplama çalışmalarının diğer örneği de oda sıcaklığında çözelti ortamından 16 V gibi oldukça yüksek potansiyellerin kullanıldığı kaplamalardır. Chowdhury ve arkadaşları [18] organik bir çözücü olan DMF (Dimetil formamid) ve su karışımında borik asidi çözerek kaplama çözeltisi olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada kaplamanın yapıldığı malzemenin yüzeyinde kübik BN (c-BN) kaplamasının meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. Yüksek sıcaklıklarda eriyikten yapılan kaplamalara kıyasla bu tip düşük sıcaklıklarda yapılan kaplama çalışmaları sınırlı sayıdadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, elektrokimyasal yolla borlama işleminin sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada oda sıcaklığında bor çözeltileri kullanılarak yapılan elektrolizle borun malzeme yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise, literatürde borlama işlemlerinde kullanılmış olan sıcaklıkların altındaki sıcaklıklarda birikmiş borun borürlere dönüşmesi planlanmıştır. Bu amaçla kaplama malzemesi üzerinde elementel bor biriktirmek üzere son derece reaktif bir bor bileşiği olan bor tribomür (BBr_3), borlayıcı madde olarak kullanılmıştır. BBr_3 düşük

kaynama noktası ve yüksek buhar basıncına sahip son derece zehirli bir madde olduğundan bu bileşik dimetilformamid ile kompleksleştirildikten sonra kaplama çözeltisi olarak kullanılmıştır. Kaplama yapılacak malzeme olarak sanayide bolca uygulama alanına sahip olan St37 yumuşak karbon çeliği ve Ti6Al4V alaşımı seçilmiştir. Bu malzemeler üzerine elektrolizle bor biriktirildikten sonra metal borürlerinin oluşması için farklı sıcaklıklar deneysel çalışmalarda kullanıldı. Yapılan çalışmalarda literatürde yer alan çalışmalara (bu çalışmalarda genellikle 800, 1000 ve 1200 ^{o}C kullanılmıştır) göre metal borürlerinin daha düşük sıcaklıklarda (500 ^{o}C) oluştuğu deneysel olarak ispatlandı. Ayrıca bu tez kapsamında DMF'li ortamda BBr_3'den malzeme yüzeyinde borun oluşmasına ait indirgenmenin mekanizmasını aydınlatmak amacıyla dönüşümlü voltametri, kronokulometri ve kronoamperometri, ultramikro disk ve döner disk elektrodu yöntemlerinde Pt elektrodu çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Madenleri ve Borun Kullanım Alanları

Ekonomik olarak işlenebilir bor yatakları Türkiye, ABD, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [19,20]. Yer kabuğunun kütlece % 0,001'ini oluşturan bor, deniz suyunda 4,4 mg/L mertebesinde bulunmaktadır [20]. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bulundukları ülkeler Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [21].

Çizelge 2.1. Ticari öneme sahip bor minerallerinin miktarı ve bulundukları ülkeler.

Mineral	Formülü	%B_2O_3	Ana Kaynakları
Sodyum Boratlar			
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	ABD
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	ABD, Türkiye, Çin, Arjantin
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	47,8	
Kalsiyum Boratlar			
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	Türkiye, ABD, Arjantin
Datolit	$CaBSiO_4(OH)$	21,8	Rusya
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37,6	Arjantin
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Türkiye
Kalsiyum-Sodyum Boratlar			
Propertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49,6	Türkiye, ABD
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	Türkiye, Şili, ABD, Peru, Bolivya, Arjantin, Çin
Kalsiyum-Magnezyum Boratlar			
Hidroborasit	$CaMgB_6O_8(OH)_6.3H_2O$	50,5	Arjantin, Çin
Magnezyum Boratlar			
Borasit	$Mg_6B_{14}O_{26}C_{12}$	62,2	
Szaybelit	$Mg_2BO_3(OH)$	41,4	Çin

Türkiye'de bulunan bor mineralleri; kolemanit, probertit, inyoit ve üleksittir (Çizelge 2.1). Türkiye'deki bor rezervleri, toplam Dünya rezervlerinin % 64'ünü oluşturmaktadır. Çizelge 2.1'de verilen minerallerden ham veya işlenmiş bor ürünleri olarak pek çok sanayi dalında faydalanılmaktadır. Ticari öneme sahip işlenmiş bor bileşikleri ve kullanıldığı alanlar Çizelge 2.2'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları

ÜRÜN	**Kullanım Alanları**
Amorf bor ve kristal bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor flamentleri havacılık için	Kompozit malzemeler
Bor halojenürleri	İlaç sanayi, katalizörler, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler
Sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai araçlar
Floroborik asit	Kaplama çözeltileri, floroborat tuzları, sodyum borhidrür
Trimetil borat	Kaplama çözeltileri, floroborat tuzları, sodyum borhidrür
Sodyum borhidrür	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor esterleri	Polimerleşme reaksiyonları için katalizör, polimer kararlılaştırıcıları, yangın geciktiricileri
Kalsiyumlu bor cevheri (kolemanit)	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, curuf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Sodyumlu bor cevheri (üleksit ve probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalizör, cam, cam elyafı, emaye, sır
Susuz boraks ($Na_2B_4O_7$)	Gübre, cam, cam elyafı, metalürjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum perborat ($NaBO_3.4H_2O$)	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum metaborat ($NaBO_2$)	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil

Borun pek çok sanayi dalında kullanılması ticari ve stratejik önemini artırmaktadır. Özellikle ileri teknoloji gerektiren yakıt uygulamaları ve dayanıklı kaplamaların eldesinde kullanılması dikkat çekicidir. Yüksek oranda

hidrojen taşıma kapasitesi ve depolanan hidrojenin belirli katalizörler yardımıyla açığa çıkartılarak güvenli biçimde kullanılabilmesi nedeniyle sodyum borhidrüre geleceğin yakıtı gözüyle bakılmaktadır [22].

Kuvars gibi çeşitli inorganik malzemeler yanında pek çok metal ve metal alaşımları bor veya bor bileşikleriyle kaplanmaktadır. Borlama adı verilen bu işlem sonrasında malzemenin mekanik dayanımı artmaktadır [23]. Ayrıca borlama işlemleri sonrasında malzeme yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Ayrıca literatürde yer alan çalışmalar arasında borun göstermiş olduğu katalitik etkiden yararlanmayı amaçlayan borlama çalışmaları bulunmaktadır [24].

2.2. Borun Özellikleri

Yerkabuğunda bulunan elementlerin miktarları açısından 51. sırada bulunan bor elementi doğada boratlar ve silikatlar halinde bulunmaktadır. Periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementi olan borun kimyasal sembolü “B” dir. Atom numarası 5 olan borun, atom kütlesi 10,81 dir. Yarı iletken özelliğe sahip olan bor, oda sıcaklığında 10^{-6} $ohm^{-1}cm^{-1}$ gibi oldukça düşük bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Amorf toz yapıdaki borun özgül kütlesi 2,45 g/cm^3, α-rombohedral and β-rombohedral kristal yapısının özgül kütlesi ise 2,34 g/cm^3 tür. Bor elementinin erime sıcaklığı 2075 ^oC[2], kaynama sıcaklığı da 4000 ^oC dir [20]. Amorf toz haldeki borun rengi koyu kahverengidir. Gevrek ve sert yapılı kristal borun rengi ise sarı-kahverengidir. Kristal haldeki elementel borun elde edilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık gereklidir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılganlık gibi fiziksel özellikleri bakımından daha tercih edilir özelliklere sahiptir.

[2] Bazı kaynaklarda erime sıcaklığı 2300^oC olarak verilmektedir.

2.2.1. Elementel borun kristal yapısı

Bor elementinin dış yörüngesinde 3 tane elektron bulunduğundan, 3 tane bağ yapabilir. Bu elektronlar son derece lokalize olduğundan basit bir kovalent yapıya sahip değildir. Bor kristalinin birim hücresinde 12 bor atomu yer almaktadır. İkozahedral olarak adlandırılan bu kristal yapı biriminin şekli aşağıda gösterilmiştir:

Şekil 2.1. Bor kristalinin birim hücresi.

12 B atomunu içeren ikozahedral birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla üç farklı kristal yapı meydana gelir. Bu kristal yapılar: 1) α-rombohedral, 2) tetragonal, 3) β-rombohedral. Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı bu kristal yapıları bazı sıcaklık ve basınç uygulamaları sonrasında birbirine dönüştürülebilmektedir.

Kristal haldeki borun α-rombohedral yapısı ilk olarak Decker ve Kasper [25] tarafından bulunmuştur. α-rombohedral için en basit kristal yapı hegzagonal birimdir. Diğer taraftan tetragonal kristal yapısı ise borun ilk olarak keşfedilen ve üzerinde en çok çalışma yapılan kristal yapısıdır. Bu kristal yapısı, çok miktarda boşluk içerdiğinden α-rombohedral yapısına göre daha fazla safsızlık atomları da içerebilir. 315-324 kadar atom içeren β-Rombohedral yapı, 105-108 kadar atom içeren α- yapı ile aynı kristal grubuna sahiptir ancak hacimce daha geniştir. Bunların dışında Hoard ve Newkirk [26] tarafından yapılmış olan elementel borun, x-ışını kırınımı çalışmaları neticesinde, bora ait yedi tane kristal yapısın olduğunu iddia etmektedir. Bu

yapıların birbirlerine göre bulunma olasılıkları karşılaştırıldığında, ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ve normal basınç altında termodinamik açıdan β-Rombohedral yapının daha çok oluştuğu iddia edilmiştir [27].

Biriktirme yöntemiyle bor elde edilmesi esnasında termodinamik koşullardan çok kinetik faktörler baskın olduğundan oluşum şartları zorlanarak tek tip kristal yapısına sahip bor elde edilmesi güçtür. Elementel bor için değişik türlerinin kararlı bir aralığını tespit etmek hemen hemen imkansızdır [26]. Bununla birlikte, belirli şartlar altında kristal yapıları arasında tersinmez biçimde birkaç dönüşüm gözlenmektedir. Amorf bor, siyah ve mat renkte iken 1260 ^{o}C'ye ısıtıldığında kısmen kırmızı ve saydam olmaktadır; bu dönüşümün amorftan, α-rombohedrale doğru olduğu düşünülmektedir. Başka bir çalışmada α-Rombohedral yapının 1100 ^{o}C ve daha düşük sıcaklıklarda 24 saat boyunca karalı olduğu, 1200 ^{o}C'de bazı renk değişiklikleri gösterdiği, 1500 ^{o}C ve daha yüksek sıcaklıklarda ise β-rombohedrale dönüştüğü gözlenmiştir. Diğer bir çalışmada ise 700 ^{o}C'de B_2H_6 kullanılarak elde edilen elementel amorf bor, 1700 ^{o}C'de vakumda 10 dakika muamele edilerek β-Rombohedrale dönüştürülmüştür. Bu bilgiler ışığında, 1100 ^{o}C'nin altındaki her sıcaklıkta α-Rombohedral kristal yapısının, üstünde ise β-Rombohedralin kararlı olduğu söylenebilir [28].

2.2.2. Elementel borun fiziksel özellikleri

Elementel bora ait çeşitli fiziksel özellikler aşağıda tablolar halinde sunulmaktadır [29]:

Çizelge 2.3. Mekanik özellikler.

Kristal Yapısı	**Sıkıştırılabilirlik Değeri**	**Sıcaklık, ^oC**
Kristal	$1,8.10^{-7}$	30
Amorf	$<5,5.\ 10^{-7}$	30
Amorf	3.10^{-7}	20
Yoğunluk (g/cm^3)		
Amorf: 98,8	2,350	Oda sıcaklığı
T-I	2,31	27
T-II	2,33	-
T-III	2,364	23
α-	2,460	22,6
β-	2,35	-
Vickers Sertlik Derecesi (100 g yük), kg/mm^2		5000
Gerilme direnci		$15,7\text{-}23,8x10^3$ atm (% 98,8 lik amorf)
Young modülü		$43,6x10^5$ atm (% 98,8 lik amorf)

Çizelge 2.4. Termal özellikler[3].

Özellik	**Değer**	**Sıcaklık**
Erime noktası	2075 ^{o}C	
Erime ısısı, kcal/g atom	5,3	
Kaynama noktası	4000 ^{o}C	
	4050 ± 100 K	
Süblimleşme ısısı, kcal/g atom	137 ± 4	25 ^{o}C
	131± 5	-
	139±4	25 ^{o}C
	129	4200 ^{o}C
	129 ± 5	-
	136,9 ± 0,3	25 ^{o}C
Buhar basıncı, atm x 10^{7} (karbon potada)	3,4	2115 ^{o}K
	4,9	2185 ^{o}K
Termal iletkenlik, J/(cm^{2}.saniye.derece/cm)		
Polikristalin filament bor (> % 99)	0,0126	
Amorf filament bor (% 99)	0,0323	
Isıl genleşme sabiti (cm/J)	2,0. 10^{-5}	
	8,3. 10^{-6} ± %3	20-750 ^{o}C
Entropi, J/mol.K		
Amorf	6,553 ± S_0^{o}	25 ^{o}C
β-	5,874	25 ^{o}C
Özgül ısı, J/mol.K		
Amorf	11,975	25 ^{o}C
β-	11,104	25 ^{o}C
Geçiş ısısı, kJ/mol		
Amorf → β-	1,676	

[3] Farklı literatürden alınan değerlerdir.

2.2.3. Elementel borun optik özellikleri

Elementel borun α- formu parlak kırmızı renkli, diğer formları ise siyah renklidir. İnce filmleri, safsızlıklardan kaynaklanan renk farklılıkları gösterirler. Işık geçirildiğinde, amorf bor opak (ışık geçirmez), tetragonal-I turuncu-kırmızı, tetragonal-III kırmızı, β- sarıdan kırmızıya değişen renklere sahiptir. B_2H_6'nın bozunmasıyla çok ince filmler (10 μm'den ince) elde edilebilmektedir ve bu kalınlıktaki filmler opak ve kusurlu filmlerdir.

2.2.4. Elementel borun elektriksel özellikleri

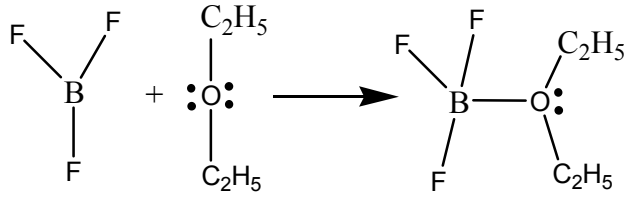
Borun elektriksel özellikleri safsızlıklardan ve yapısal değişikliklerden fazlasıyla etkilenir. Bu nedenle pek çok referansta birbirinden farklı elektriksel iletkenlik değerleriyle karşılaşılır. 1909'lu yıllarda Weintraub, borun yarı iletken özelliğe sahip olduğunu bulmuştur. Yüksek saflıktaki bor, 25 ^{o}C sıcaklıkta 10^{-7}'den 10^{-6}' $ohm^{-1}cm^{-1}$'ye kadar değişen aralıkta elektriksel iletkenlik değerleri göstermektedir. Sıcaklık artırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel borun B_{12} ikozahedral yapısının yüksek erime sıcaklığına sebep olması nedeniyle, bor yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahip bir malzeme olarak kabul edilmektedir [30]. Ayrıca bor için yakın IR bölgesinde fotoiletkenlik gösterdiği literatürde geçmektedir [31].

2.2.5. Elementel borun kimyasal özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında kararlıdır ve 800 ^{o}C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Sulu ortamda ılıman şartlarda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine çok az dönerek yavaşça çözünür. Bor, nitrik asit haricinde mineral asitlerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1250-1600 ^{o}C gibi yüksek sıcaklılarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre döner. Karbonlu bileşikler yerine azotlu bileşikler kullanıldığında ise bor nitrür oluşur ama bu reaksiyonun

gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklık gereklidir (> 1800 ^{o}C). Ayrıca, elmastan sonra bilinen en sert malzeme olan kübik bor nitrürü (c-BN) oluşturmak için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi ilave şartlar gerekir. Alkali ortamlarda elementel bor 500 ^{o}C'a kadar dayanıklıdır ancak daha yüksek sıcaklıklarda yavaşça oksitlerine dönerek çözündüğü gözlenir.

Bor, üç tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Bu sebepten üç bağ yaparak bileşik oluşturur. Bileşikte bulunan Bor oktetini tamamlamadığından çok güçlü bir akseptör davranışı göstererek, elektron ihtiyacını karşılamak üzere eşleşmemiş elektrona sahip bileşiklerle kolayca kompleks meydana getirir. Buna örnek olarak Bor halojenürleri veya hidrürleri verilebilir. Bor triflorür, gaz halinde bulunur ve dietil eter gibi oksijenli bir bileşikle kolayca donör-akseptör etkileşimine [32] girerek Lewis asit-baz kompleksleri meydana getirir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Bor triflorür-dietil eter kompleksi.

2.3. Borlama Yöntemleri ve Kıyaslamaları

Esas olarak üç tane borlama yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler:

1) Kimyasal yöntemler, 2) Fiziksel yöntemler, 3) Elektrokimyasal yöntemlerdir.

Kimyasal yöntem, gaz halindeki borlayıcı maddenin taban malzeme yüzeyinde indirgeyici özelliğe sahip başka bir bileşik ile reaksiyonu sonucunda oluşan borlu maddenin yoğunlaşarak biriktirilmesine

dayanmaktadır [33]. Bu yöntem kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) olarak adlandırılır [34]. Borlayıcı bileşiklerin reaksiyona girmesi için gerekli enerjinin dışarıdan verilmesi gerekir. Bu enerji biçimi ısı ise yöntem termal KBÇ [35] olarak adlandırılır. Bunun dışında KBÇ yönteminde daha düşük sıcaklıklarda borlamanın yapılabilmesi için düşük basınç [36] ve plazma yardımlı [37] gibi farklı KBÇ yöntemleriyle istenilen özelliklere sahip bor ve bor bileşiklerine ait kaplamalar daha az bir kaplama süresinde elde edilebilir.

Fiziksel yöntem ise kimyasal yöntemdeki gibi buharın oluşturulması ve biriktirilmesi işlemlerini içermektedir. Ancak farklı olarak kaplanacak malzeme kaplama kaynağının ısıtılması yoluyla buharlaştırma yada saçtırma (kaplama kaynağından koparılan enerjili küçük parçalar yoluyla) gibi bir buharlaştırma basamağına sahiptir [38]. FBÇ işlemi vakum gerektirirken KBÇ atmosfer basıncında yapılabilir. Ancak, vakumda yapılan KBÇ yöntemiyle kaplamalar daha kısa zamanda elde edilir. İyon yardımlı biriktirme, RF (radyo frekans) saçtırma veya moleküler bombardımanı epitaksi gibi çeşitli FBÇ yöntemleriyle ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır [39].

Yukarıda bahsedilen fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemlerinde genelde çabuk buharlaşan veya oda sıcaklığında gaz halinde bulunan borlayıcı bileşikleri kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında gaz halinde bulunan bir bor halojenürü (örneğin, BCl_3) ve indirgeyici olarak H_2 gazı [40], BCl_3 yerine bor kaynağı olarak boranların kullanıldığı [41] ve ortama ilave olarak NH_3 gibi bir azot kaynağı ilave edilerek BN kaplamalarının yapıldığı çalışmalar literatürde [42] yaygın biçimde bulunmaktadır. Bunların dışında literatürde Ekabor® isimli Bor karbür esaslı ticari bir ürün kullanılarak elde edilen katı haldeki borlayıcı maddeden kaplama yapılacak malzemenin içine doğru yüksek sıcaklığın etkisiyle borun difüzyonu sonucunda gerçekleştirilen borlama çalışmaları mevcuttur [43]. Ticari malzemeler dışında borik asit, boraks, bor karbür veya bor oksit gibi çeşitli bor bileşikleri ve SiO_2 gibi aktivatör bileşikler kullanılarak hazırlanan borlama banyoları kullanılmıştır [44, 45]. Bu tür katılar kullanılarak yapılan kaplama işlemleri sadece metal veya metal alaşımı türündeki

malzemelere uygulanırken, KBÇ veya FBÇ yöntemleriyle yapılan borlama işlemleri Kuartz, SiO_2 veya Uranyum tuzlarını [46] içeren malzemeler gibi kristal yapıdaki inorganik malzemelere uygulanabilmektedir.

Metal ve metal alaşımlarının bor bileşikleriyle kaplanması hakkında literatürde çalışmalar mevcuttur. Daha çok bu çalışmalarda ergitilmiş tuzlarından (yüksek sıcaklık gerekli) uygun potansiyel kullanılarak malzeme yüzeyinde borür tabakalarının oluşması sağlanır. Bu yöntem sadece metal ve metal alaşımlarına uygulanabilmektedir. Yöntemin dezavantajı, bor tuzlarının ergitilmesi için gerekli yüksek sıcaklıklarda kaplama yapılacak malzemenin mekanik özelliklerini kaybetme ihtimalinin bulunmasıdır. Elektrokimyasal kaplama konusu ayrı bir başlık altında detaylı olarak ele alınacaktır.

2.4. Metal Borürleri

Tez kapsamında çalışılan Fe ve Ti alaşımları için borür oluşumu yüksek sıcaklık gerektiren bir işlemdir. Elementel bor ile demir veya titanyum için borür oluşumu reaksiyonu ekzotermiktir [47]. Yüksek sıcaklık, yüzeyde çeşitli yöntemlerle oluşturulan bor atomlarının taban malzemeye (kaplama yapılan malzeme) doğru difüzlenmesini sağlamaktadır. Kısaca, fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal yoldan yapılan borlama işlemleri iki basamakta gerçekleşir:

$$BX \rightarrow B + X \qquad 1$$

$$M + B \rightarrow MB \qquad 2$$

1. basamakta, bor bileşiği uygun bir yöntemle indirgenerek elementel bora dönüşür. 2. basamakta ise uygulanan yüksek sıcaklığın da etkisiyle bor, metalin içine doğru difüzlenerek [14] metal borürleri meydana getirir. Borür oluşumu reaksiyonunun ekzotermik olmasına rağmen tepkimenin başlaması

için yüksek sıcaklık gereklidir. Uygulanan yüksek sıcaklık aynı zamanda borür oluşumu reaksiyonunu da hızlandırmaktadır.

Yukarıda bahsedilen borlama işleminin haricinde yapılan borlama işleminde herhangi bir indirgeyicinin bulunmadığı şartlarda sadece bor karbür veya boraks gibi bor tuzları kullanılarak borlama yapılabilmektedir. Bu tür borlama işleminin birinci basamağının gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık gereklidir. İkinci basamakta gösterilen işlem metalurjide sinterleme olarak adlandırılır. Sinterleme işleminde, KBÇ yöntemiyle BN kaplamalarında olduğu gibi, yüzeyde meydana gelen BN yüksek sıcaklık sayesinde koruyucu bir kaplama olan kübik veya hegzagonal BN kristal yapısına döner.

Titanyum için iki tip borür oluşumundan bahsedilir: TiB (Titanyum borür) ve Titanyum diborür (TiB_2). Borun Ti içinde çözünürlüğü oldukça yüksektir. 750-1300 ^oC 'da çözünürlük 0,05 g B / 100 g Ti iken Ti'un ötektik sıcaklığı olan 1670 ^oC 'da 0,1 g B / 100 g Ti 'dir. TiB, ortorombik kristal yapısına sahiptir ve bu yapı NaCl'ün kristal örgüsüyle aynıdır. Daha iyi mekanik özelliklere sahip olan TiB_2 ise tetragonal kristal yapıya sahiptir ve $CuAl_2$ tipi kristal örgüsüne sahiptir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden tamamen farklı olan iki yapı için yüksek sıcaklıklarda diborür fazları artmaktadır. Bu fazların artması daha iyi mekanik dirence sahip kaplamalar elde edilmesine neden olmaktadır [28].

Demirde de titanyuma benzer biçimde FeB ve Fe_2B meydana getirmektedir. FeB, TiB gibi ortorombik kristal yapısında Fe_2B de TiB_2 gibi tetragonal kristal yapısındadır ve aynı kristal örgüsüyle ifade edilir. Bor, demir içinde 0,001-0,025 g B / 100 g demir gibi çok küçük konsantrasyonlarda difüzlenir. 750 ^oC difüzlenme için yeterli bir sıcaklıktır ancak dayanıklı borür yapıları ise 1200 ^oC gibi daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [28].

Titanyum ve demir borürlerinin oluşumuna ait örnekleyici şekil aşağıda verilmiştir (Şekil 2.3):

Şekil 2.3. Borlama sonrasında alaşımsız çelikte MeB ve Me_2B fazlarının şematik gösterimi (Me: Fe, B: Bor) [48].

Kimyasal bakımdan metal borürlerin, saf metallere göre asit veya bazlarla reaksiyona girmeleri daha zordur ve korozyona daha dirençlidirler.

2.5. Elektrokimyasal Bor Kaplamaları

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

Elektrolizle bor oksitlerinin indirgenmesinden elementel borun elde edilmesine yönelik çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır [49]. Bu çalışmalar günümüzde sınai açıdan bor bileşiklerinin sentezinde kullanılan elementel haldeki borun elde edilmesinde faydalanılan uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Daha çok karbondan yapılmış bir pota içerisinde havası inert bir gaz yardımıyla boşaltılmış bor oksit tuzlarının çelik bir katot etrafında uygun bir potansiyel altında indirgenmesi esasına dayanan bu yöntemle % 99 saflıkta bor elde edilebilmektedir. Elektroliz karbon potada yapılıyorsa, aynı zamanda pota anot görevi de görmektedir. Bor oksitlerinden, metal yada alaşım gibi bir iletken malzeme üzerine bor kaplamak için öncelikle, kullanılacak bor tuzunun eriyik haline getirilmesi için potanın belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılması gereklidir. Yüksek sıcaklık, kaplama yapılan

malzemenin yapısını bozarak mekanik özelliklerin kaybolmasına sebep olacağından $NaBF_4$, KBF_4, KCl, NaCl, Al_2O_3 gibi erime noktasını düşürücü katkılar ilave edilmelidir. Bu şartlar altında bor tuzları kullanılarak elektroliz yoluyla eriyikten borlama yapılabilmesi için en az 800 ^oC gibi yüksek bir sıcaklığa çıkmak gerekmektedir. Bu sıcaklık, borlama işleminde kullanılacak tuzların eritilmesi için gerektiği kadar borlama yapılan metal yada alaşımın yüzeyinde meydana gelen bor ile metal veya alaşımın reaksiyon vererek refrakter özelliğe sahip olan borür bileşiklerini meydana getirmesi için gereklidir. Elektroliz ortamına ilave edilen $NaBF_4$ ve KBF_4 gibi tuzlar eriyiğin elektrik iletkenliğini de artırarak borlama verimini artırır ve uygulanması gereken elektrik enerjisini de azaltır [50]. KCl ve NaCl gibi katkıların bor tuzlarıyla reaksiyona girerek bor halojenürlerini oluşturduğunu ve bu halojenürlerin elektroliz yoluyla indirgendiğini gösterir yayınlar literatürde mevcuttur [51].

$$B_2O_3 + 6\,NaCl \rightarrow 2\,BCl_3 + 3\,Na_2O$$

$$BCl_3 + 3e \rightarrow B + 3\,Cl^-$$

Elektrokimyasal yolla metal borürleri ilk olarak Andrieux [52] tarafından 1929 yılında sentezlenmiştir. Eriyik haldeki bor tuzları kullanılarak yapılan bu çalışmanın takibinde literatürde yüzlerce çalışma mevcuttur ancak bor tuzlarının eriyik çözeltilerinden refrakter özelliğe sahip borürlerin oluşumuna dair teorik izahlar henüz kesin olarak getirilememiştir. Yukarıda verilen reaksiyonlara benzer biçimde çalışılan ortama bağlı olarak öne sürülen çeşitli reaksiyonlar ve mekanizmalar literatürde görülmektedir.

Elektrokimyasal yolla eriyik bor çözeltilerinden yapılan kaplamaların diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları şunlardır [53]:

a) Karmaşık bir geometriye sahip yüzeylerde dahi düzgün kaplamaların elde edilebilmesi,

b) Kaplama işleminin şartlarına bağlı olarak tek kristal, polikristal ve ultra dispers toz kaplamaların yapılabilmesi,
c) Kaplama işleminin şartları dikkatli kontrol edildiği taktirde kaplama kompozisyonu kontrol edilebilir olması,
d) KBÇ ve FBÇ tekniklerine göre kaplama düşük bir sıcaklıkta, daha ucuz ve basit ekipmanlar kullanılarak yapılabilir olmasıdır.

Eriyik tuzlar, organik ortam elektrokimyasal çalışmalarına benzer şekilde, geniş bir çalışma aralığı sunar. NaCl veya KCl gibi bir eriyik ortamı, aynı tuzların sulu çözeltilerine göre çok daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [54]. Bu nedenle çözeltiden kaynaklanan iç direnç küçüktür ve luggin kapilerine gerek duymadan doğru potansiyellerin okunmasına olanak sağlar. Bu gibi faydalarının yanında yüksek sıcaklık gerektiren eriyik tuzlarda enerji maliyeti fazladır ve laboratuar ortamında çalışmak güçtür. Endüstriyel anlamda, sulu ortamda elektrolizi gerçekleştirilemeyen Na, Mg, Al gibi pek çok metal yüksek sıcaklıkta elektrolitik olarak elde edilmektedir. Elektrokimyasal olarak eriyikten borürlerin oluşumuna dair genel eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$E_{MeB}^{sentez} = E_{B}^{inert} - \frac{\Delta_f G_{MeB}^{0}}{3yF} \qquad (2.1)$$

E_{B}^{inert}: Borür oluşumu olmadan inert katot üzerinde borun denge birikme potansiyeli,

$\Delta_f G^0$: Borürün standart serbest oluşum entalpisi,

F: Faraday sabiti.

Yukarıda verilen eşitlik katı hal şartlarında geçerli bir eşitliktir. Bor tuzlarının katot yüzeyinde 3 elektron transferli tek bir basamakta indirgendiği geçmişte yaygın bir görüştü [55]. Son yapılan çalışmalarda ise borun, B(III) → B(I) → B(0) şeklinde birbirini takip eden 2 elektron ve 1 elektron transferinin

gerçekleştiği iki basamakta indirgendiği ileri sürülmektedir [56]. Marcus teorisine göre bir defada en fazla 2 elektron aktarımı gerçekleşebileceğinden ikinci mekanizmanın daha geçerli olduğu gerçeği göz ardı edilmemelidir.

Eriyik çözeltilerden elektroliz yoluyla borlama işleminde yeterli biriktirme zamanı beklenirse borlanan malzeme yüzeyinde daha fazla bor ihtiva eden bileşiklerin oluşması beklenir. Borun difüzyonuyla gerçekleşen borlama işlemi için de bu beklenen bir sonuçtur. Örneğin, demirin borlanması esnasında yüzeyde yeterli bor bulunması şartıyla en dış tabakada FeB, içeride Fe_2B ve en iç tabakada (kaplama malzemesine en yakın yerde) Fe_3B oluşumları gözlenmiştir [57].

Literatürde sulu ve organik ortam çözeltilerinden elektroliz yoluyla çeşitli borlu bileşiklerin biriktirildiğine dair çalışmalar bulunmaktadır [58-60]. Bu çalışmalarda yalnız borun kaplanmadığı, bor ile beraber Ni, W, Co ve bunların çeşitli bileşimlerinin bir arada bulunduğu çalışmalar göze çarpmaktadır. Bu çalışmalarda, ortama kaplama yapılacak maddelerin çözelti ortamında çözünür tuzları, sitrik asit ya da amonyak gibi tampon bileşikleri ve yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Genelde borik asit, bor kaynağı olarak ortamda bulunmaktadır. Bu çalışmalar galvanostatik olarak yürütüldüğünden sabit bir akım altında kaplamalar yapılmış, çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonunu aydınlatan herhangi bir voltamogram yayınlarda sunulmamıştır.

Litaratürde, malzemelerin bor bileşikleriyle kaplanmasına dair bir başka çalışma türü de herhangi bir elektrik enerjisi uygulanmaksızın indirgeyici bileşikler yardımıyla malzeme yüzeyinde kimyasal olarak NiB veya CoB gibi mekanik direnci yüksek kaplamaların elde edildiği çalışmalardır. Bu çalışmalarda, bor kaynağı olarak boran kompleksleri kullanılmış ve kompleks aynı zamanda indirgeyici vazifesi görmüştür [61].

Elektrokimyasal olarak malzeme yüzeylerinde düşük sıcaklıklarda bor bileşiklerinin biriktirilmesine dair yapılan çalışmalar, eriyiklerden elde edilen borlama işlemlerine göre çok daha az sayıda bulunmaktadır. Chowdhurry ve arkadaşları [17] dimetilformamid, borik asit ve su kullanarak oda sıcaklığında SnO_2 kaplı cam üzerine kübik ve hegzagonal BN kaplamalar elde ettiklerini bildirmektedir. Bu çalışmada, 16 V gibi yüksek bir gerilim altında katot malzemesi üzerinde BN oluşumunu aşağıdaki reaksiyonla ifade etmişlerdir:

$$H_3BO_3 + HCON(CH_3)_2 + H_2O \rightarrow 3\ H^+ + (BO_3)^- + H^+ + (CON(CH_3)_2)^- + 2H^+ + O^- \rightarrow 3\ H^+ + N^- + 2(CH_3)^+ + 2\ H^+$$

BN oluşumu için gerekli B ve N atomlarının $(BO_3)^-$ ve N^- den geldiği iddia edilen çalışmada, SnO_2 yüzeyinin yukarıdaki iyonları tutucu özelliğiyle BN oluşumunu kolaylaştırdığı savunulmaktadır.

Krishnaveni ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada [62], nikel kaplama banyosuna dimetilamin boran ilave edilerek, yumuşak karbon çeliği üzerine 45 ^oC sıcaklıkta NiB kaplama elde ettikleri iddia edilmektedir. Bu kaplamanın oluşumunun ve sertliğinin analiz edildiği çalışmada, NiB kaplamanın elektroliz banyosunda elde edilmesinden sonra 400 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem uygulanarak sertlik özelliği kazandığından bahsedilmektedir. Yukarıda bahsedilen iki çalışmada da dönüşümlü voltamogram gibi yüzeydeki kaplamanın oluşumuna dair herhangi bir elektrokimyasal analiz sonucu verilmemiştir.

Literatürden, bor bileşiklerinin elektrokimyasal yoldan kaplanması çalışmalarının çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği görülmektedir. Bunların dışında N-bütilpiridinyum klorür gibi oda şartlarında sıvı halde bulunan çözücülerin kullanılarak BCl_3'ün elektrokimyasının incelendiği (ancak elektrokimyasal biriktirme çalışılmadığı) çalışma mevcuttur [54]. Elektrik depolayıcı sistemlerde kullanılan elektrolitlerin ve çözeltilerin incelendiği bu çalışmada kullanılan N-bütilpiridinyum klorür oda şartlarında

sıvı halde bulunduğundan eriyikte yapılan bir elektrokimyasal çalışma olarak kabul edilmiştir.

2.6. Metallerin Elektrokimyasal Yoldan Biriktirilmesi

2.6.1. Sulu çözeltiler

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

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

$$M^{z+}.x\,H_2O + z\,e \rightarrow [M] + x\,H_2O$$

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

Metallerin sulu çözeltilerinden elektrokimyasal olarak biriktirilmesi için gerekli olan potansiyel miktarı, verilen şartlar altındaki metalin denge potansiyelinden her zaman için katodik olarak daha yüksektir. Denge şartlarındaki elektrot ile dışarıdan akım uygulanan elektrodun potansiyeli arasındaki bu fark elektrot polarizasyonundan ileri gelir ve bu fark elektrot aşırı gerilimi (η) olarak adlandırılır. Her zaman için bu aşırı gerilimin sebebi, elektrot üzerinde gerçekleşen yavaş elektrokimyasal basamak değildir. Metal aşırı geriliminin büyüklüğü gerçekte, elektrodun doğasına bağlı olarak değişmektedir. Tüm elektrot reaksiyonlarında olduğu gibi metalin elektrokimyasal birikmesi esnasında gözlenen aşırı gerilim de akım yoğunluğunun artmasıyla beraber artmaktadır. Aynı metal için belirli çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık şartları altında gerçekleştirilen elektrokimyasal biriktirme işlemi için metal aşırı gerilimi, akım yoğunluğuyla doğrusal olarak değişir. Aşağıda aşırı gerilimle akım arasındaki değişimin incelenmesinde kullanılan matematiksel ifadeler yer almaktadır:

$$\eta - i \,,\ \eta - \log i \,,\ {}^{1}\!/_{\eta} - \log i \,,\ {}^{1}\!/_{\eta^2} - \log i$$

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

Yukarıda bahsedilen zorluklara rağmen elektrokimyasal yoldan metal kaplama işlemi, daldırma usulüyle veya pirolitik yoldan yapılan kaplamalara göre avantajlara sahiptir. Öncelikle elektrokimyasal kaplamada, kaplama materyalinin yüzeyinin her noktası için potansiyel eşit derecede dağılır ve kimyasal yoldan kaplamalara göre daha tekdüze filmler elde edilmesine olanak sağlar. Uygulanan potansiyel veya geçen akım ile biriktirme zamanı kontrol edilerek istenilen kalınlıkta film kaplanabilir. Farklı metal tuzları ve kompleksleştiriciler varlığında alaşım kaplamaları yapmak da mümkündür [64]. Sonuç olarak, kaplama şartları değiştirilerek, elektrokimyasal yoldan kaplamaların bileşimini, kristal yapısını ve kalınlığını kontrol etmek mümkün ancak bu şartların tespiti oldukça zordur.

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

PO_4^{3-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- > $NH_2SO_3^-$ > Cl^- > Br^- > I^-

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

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

2.6.2. Organik çözeltiler

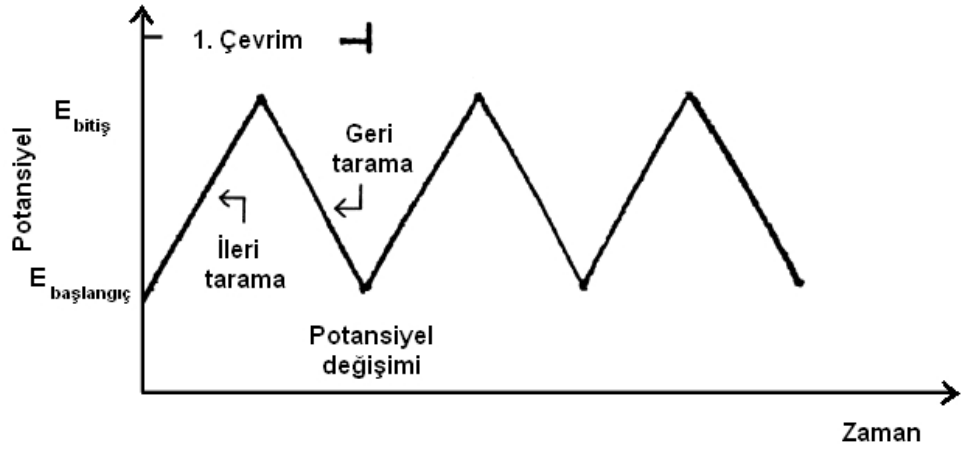
Sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak biriktirilmesi zor olan bazı metaller uygun organik çözücülerden biriktirilebilirler. Bu metaller alkali metaller, magnezyum ve alüminyum gibi indirgenme potansiyeli, sulu ortamlarda hidrojen çıkış potansiyeli üzerindeki metallerdir. Lityum bataryalarında [65] kullanılan lityumun biriktirilmesi için kullanılan elektrolit çözeltisi organik olmak zorundadır. Magnezyum ve kalsiyum pilleri için de bu durum geçerlidir [66]. Yüksek sıcaklıkta eriyik ortamlardan yapılabilen, örneğin Magnezyum biriktirmesi, kaplamalara göre organik ortamlardan yapılan kaplamalar daha tekdüze ve pürüzsüz sağlanabilir. Magnezyumun biriktirilmesinde THF (Tetrahidrofuran) kullanılması gerekmektedir. DMF veya DMSO gibi organik çözücülerin başka metallerin biriktirilmesinde kullanılabildiği gibi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tuz yapısındaki çözücüler de (oda sıcaklığında eriyik tuzlar) kullanılabilmektedir. Oda sıcaklığı eriyik tuzları R^+X^- şeklinde gösterilen piridinyum ve imidizal gibi katyonların, halojenür veya tetrafloroborat gibi anyonlarla meydana getirdiği tuzlardır [67]. Bazı organik ortamlar sulu çözeltilere göre düşük elektrik iletkenliğine sahip olduğundan daha yüksek konsantrasyonlarda destek elektrolit kullanılmasını gerektirir. Sulu ortamlarda referans elektrot olarak sıkça kullanılan Ag/AgCl elektrodu su ihtiva ettiğinden, organik çözücülerden luggin kapileri ile ayrılmalı yada yerine organik ortam çözücüsü ihtiva eden Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmalıdır. Ayrıca buhar basıncı yüksek organik çözücülerle çalışıldığında, çözücünün toksik etkileri göz ardı edilmemelidir.

2.7. Deneysel Araştırmalarda Kullanılan Teknikler

2.7.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların yapısını aydınlatmada yaygın biçimde kullanılan elektrokimyasal bir metottur. Dönüşümlü voltametri, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının termodinamiği, elektrokimyasal

reaksiyonların ve elektrokimyasal reaksiyonlarla beraber yürüyen kimyasal reaksiyonların mekanizmaları ile elektrot yüzeyine adsorbe olan elektroaktif madde miktarının belirlenmesinde faydalanılan en basit ve en güçlü elektrokimyasal tekniklerden biridir. Dönüşümlü voltametri aynı zamanda sıyırma metotları gibi elektroanalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında çözelti durgun olmalıdır. Belirli bir aralıkta sabit bir hızda potansiyel ileri ve geri yönde taranır (Şekil 2.4). Bu aralıkta uygulanan her bir potansiyel basamağında ölçülen akım, potansiyel-akım ekseninde grafiğe geçirilir ve bu grafik voltamogram olarak adlandırılır.

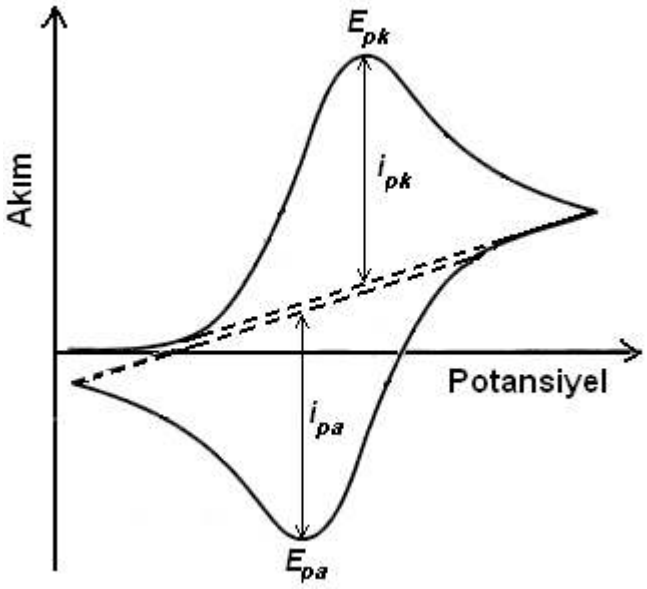


Şekil 2.4. Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman değişimi [68].

Çalışılan elektroaktif bir bileşik için alınan dönüşümlü voltamogramdan, ileri ve geri yöndeki pik potansiyelleri ve pik akımları belirlenir (Şekil 2.5). Keskin olmayan pikler için zaman zaman yarı dalga pik potansiyeli de pik potansiyeli yerine kullanılabilir.

Dönüşümlü voltametride yanıtın pik olarak alınmasının sebebi, çalışma elektrodunun ve çözeltinin durgun olmasıdır. Elektrot üzerindeki elektroaktif madde uygun potansiyelde reaksiyona girerek tüketilmeye başlandığında çözeltiden elektrot yüzeyine hızlı biçimde difüzyon gerçekleşir ve bu durum akımda artışa sebep olur. Ancak difüzyon hızı, elektron aktarım hızıyla

mukayese edilebilir büyüklüğe sahip değildir ve sonrasında akımda üstel bir düşüş gözlenir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri [69].

$$O + n\,e^- \rightleftharpoons R$$

Yukarıda verilen eşitlikte, O indirgenen türü, R yükseltgenen türü ve n ise transfer olan elektron sayısını göstermektedir.

Tam tersinir durum için pik akımını, 25 ^oC sıcaklık şartında, Randles-Sevcik eşitliği verir (Eş. 2.2).

$$I_p = 2.69x10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \qquad (2.2)$$

Burada Ip pik akımı (Amper), A elektrokimyasal açıdan aktif elektrot alanı (cm^2), n aktarılan elektron sayısı, v tarama hızı (V/s), D_0 ve C_0 ise sırasıyla çalışılan bileşiğin çözelti içerisindeki difüzyon sabiti (cm^2/s) ve konsantrasyonudur (mol/cm^3).

Tam tersinir bir sistem için ileri ve geri yöndeki pik potansiyelleri arasındaki fark;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,059}{n} \text{ V} \qquad (2.3)$$

kadardır. Tek elektron aktarımının hızlı biçimde gerçekleştiği bir sistemde ΔE_p, 59 mV kadar olur, ancak bu potansiyel farkı teorikte mümkün olsa da gerçek çalışmalarda 70 mV kadarlık bir fark kabul edilebilir.

Tam tersinmez elektrokimyasal koşullar ($O + n\,e^- \rightarrow R$ ile gösterilir) için yavaş elektron aktarımı söz konusudur. Tam tersinmez bir elektrokimyasal sistem için elektrot potansiyelini tarama hızına bağlayan Eş. 2.4 te verilmiştir.

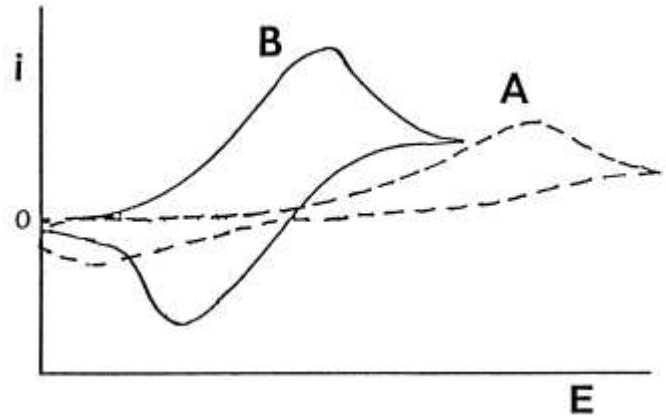
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F}\left[0,78 - \ln\frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln\left(\frac{\alpha n_a F \nu}{RT}\right)^{1/2}\right] \qquad (2.4)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre E_p, k^0 ve α ya bağlı olarak E^0 dan daha büyük bir potansiyel değerine sahiptir.

Tam tersinmez durum için pik akımını veren Eş. 2.5'te verilmiştir.

$$I_p = \left(2,99x10^5\right) n\left(\alpha n_a\right)^{1/2} A C D^{1/2} \upsilon^{1/2} \qquad (2.5)$$

Şekil 2.6'da verilen A voltamogramı, tam tersinmez durumu ifade etmektedir.



Şekil 2.6. Tam tersinmez (A) ve yarı tersinir (B) durumları gösteren voltamogramlar.

Elektrokimyasal bir reaksiyonun tersinir veya tersinmez olmasını, elektron transfer hızı belirler. Bunun haricinde, elektron transfer reaksiyonu öncesinde veya sonrasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi de ileri ve geri yöndeki pik oluşumunu yani elektrokimyasal açıdan tersinirlik durumunu belirlemektedir. Bazı durumlarda reaksiyon ne tersinir ne de tam tersinmezdir. Bu durum, yarı tersinirlik durumuyla ifade edilir (Şekil 2.6). Dönüşümlü voltametride geri tarama yönünde herhangi bir pik çıkmaması tam tersinmez durumu gösterirken, ileri ve geri yöndeki piklerin arasındaki farkın $\frac{0,059}{n}$ V tan daha fazla çıkması da yarı tersinirlik durumunu göstermektedir. Yarı tersinirlik durumunda geri tarama piki, ileri tarama pikinden daha küçük çıkmaktadır. Bu durum, elektrokimyasal basamağa eşlik eden kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır ve yarı tersinirliğin çıkma sebeplerinden bir tanesidir. Heterojen kimyasal basamak olarak ifade edilen bu reaksiyonların izah edilmesi, elektrokimyasal mekanizmanın da çözümlenmesi anlamına gelir. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem Nicholson-Shain parametreleridir.

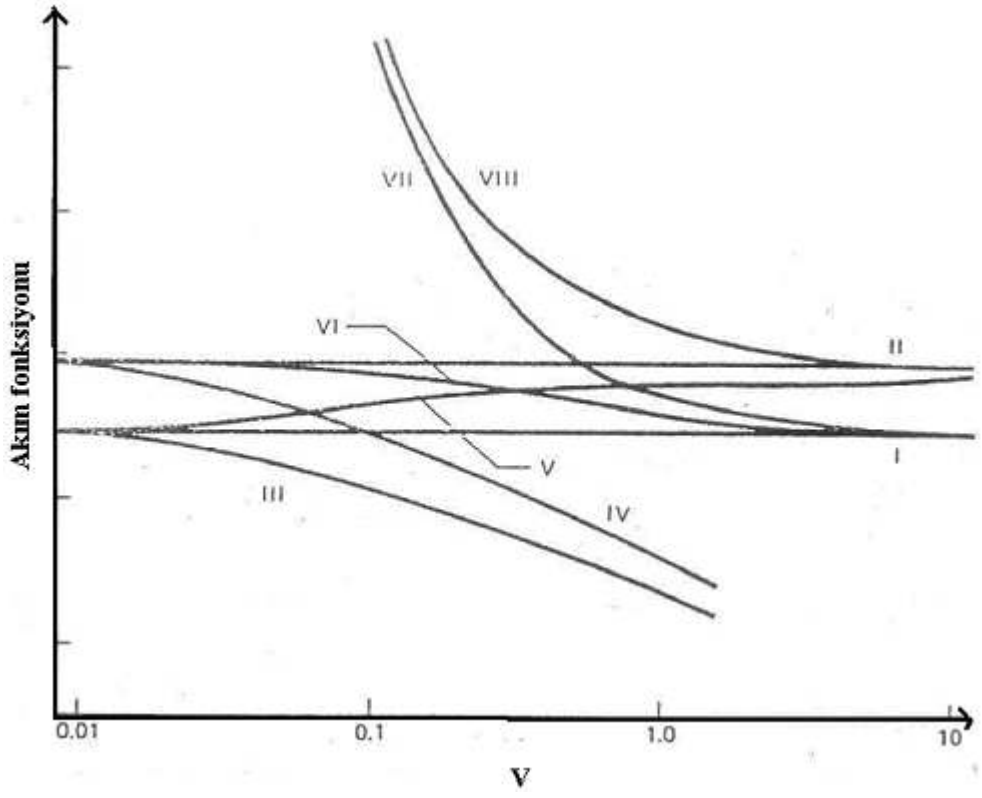
Nicholson ve Shain, tersinir ve tersinmez durumlar yanında ardışık kimyasal tepkimelerin dönüşümlü voltamogramlar üzerine olan etkilerini bir dizi karmaşık diferansiyel denklemin çözümüyle incelemişlerdir [70, 71]. Bu

fonksiyonların grafiğe geçirilmesiyle elektrokimyasal tepkimelerin tersinir, tersinmez veya yarı tersinir olup olmadıklarını ve elektrokimyasal basamak öncesinde veya sonrasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik edip etmediğini gösterir sonuçlar elde etmişlerdir (Şekil 2.7, Şekil 2.8, Şekil 2.9). Elektrot proseslerindeki bu değişimler, tarama hızına göre ifade edilmiştir. Aşağıda Nicholson ve Shain tarafından verilen olası elektrot tepkimeleri ve mekanizmaları verilmiştir Çizelge 2.5'te verilmiştir.

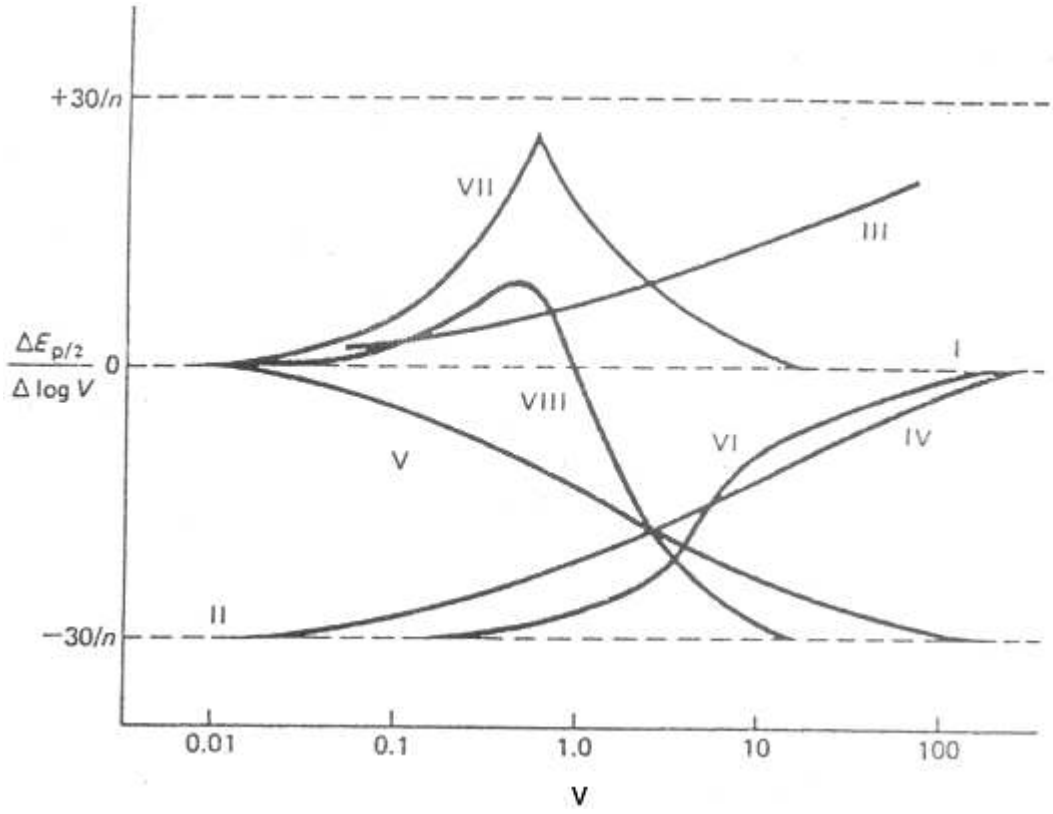
Çizelge 2.5. Elektrokimyasal mekanizmalar.

I. Tersinir yük transferi (E_r)	$O + ne \rightleftharpoons R$
II. Tersinmez yük transferi(E_i)	$O + ne \xrightarrow{k} R$
III. Tersinir yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime	$Z \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O$ $O + ne \rightleftharpoons R$
IV. Tersinmez yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime	$Z \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O$ $O + ne \xrightarrow{k} R$
V. Tersinir yük transferi sonrasında tersinir kimyasal tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O$
VI. Tersinir yük transferi sonrasında tersinmez kimyasal tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightarrow{k} O$
VII. Tersinir yük transferi sonrasında katalitik tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$
VIII. Tersinmez yük transferi sonrasında katalitik tepkime	$O + ne \xrightarrow{k} R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$

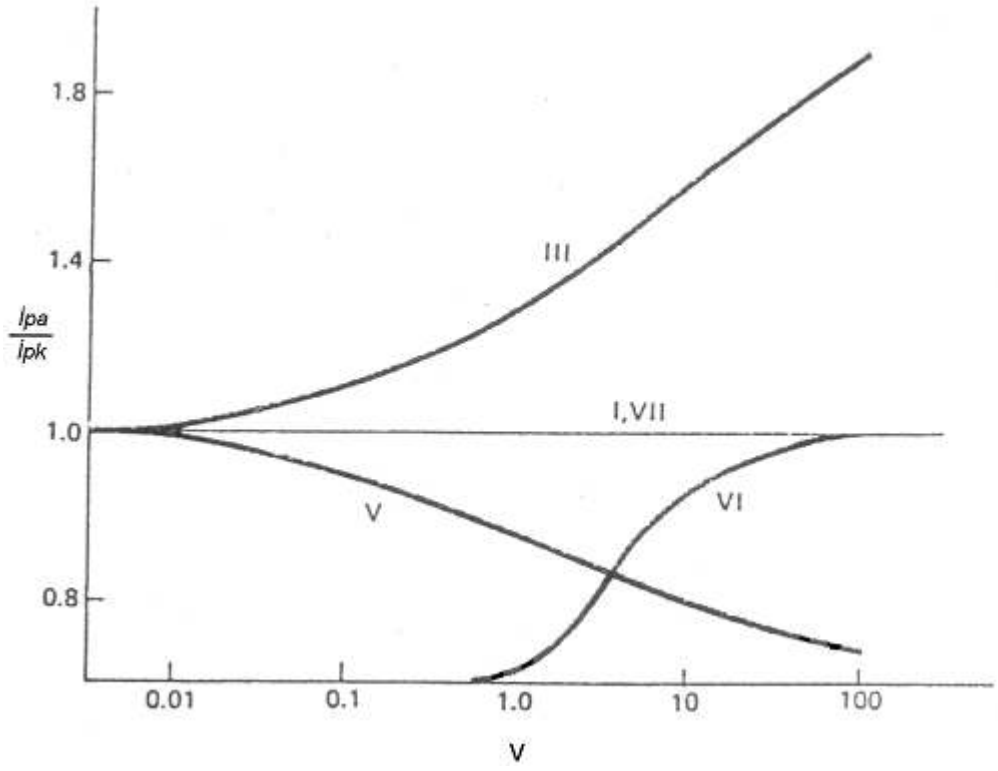
Farklı tarama hızlarında alınan ileri ve geri yöndeki pik akımları ile pik potansiyellerindeki kaymaların, tarama hızlarına göre grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen diyagramlar, Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da verilen Nicholson-Shain grafikleriyle karşılaştırılır ve uygun olan mekanizma belirlenir. Bu şekilde elektrokimyasal bir mekanizmanın aydınlatılmasında Nicholson-Shain parametreleri başarıyla uygulanabilir.



Şekil 2.7. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, $i/V^{1/2}$, tarama hızıyla, V, değişimi.



Şekil 2.8. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için tarama hızının logaritması farkına oranının, ΔEp/ΔLogV, tarama hızıyla,V, değişimi.

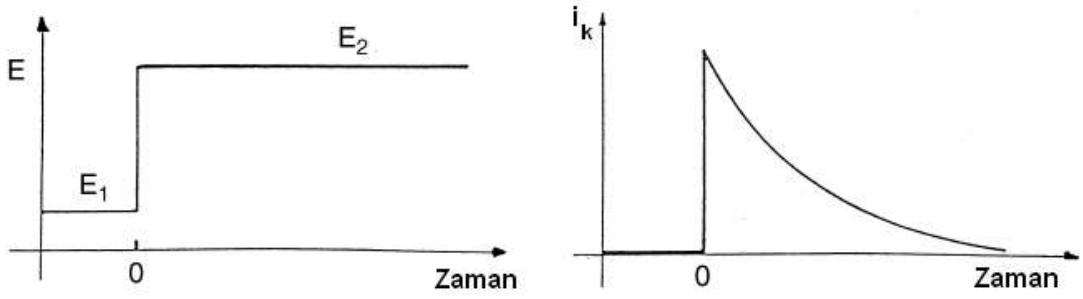


Şekil 2.9. Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için anodik ve katodik pik akımı oranlarının, İpa/İpk, tarama hızıyla, V, değişimi.

Dönüşümlü voltametride tek bir çevrim uygulanabileceği gibi çoklu taramalar da yapılabilir. Bu taramalar esnasında uygulanan potansiyele bağlı olarak özellikle elektrot yüzeyinde meydana gelen değişikliklere bağlı olarak ilk tarama ve sonraki taramalar arasındaki farklanmalar meydana gelir. Bu farklanmalardan, özellikle yüzeyde birikme sözkonusu olduğunda, elektrot yüzeyinde birikmeye ve elektrot yüzeyinde meydana gelen değişime bağlı olarak indirgenme potansiyelinin ve bu potansiyel üzerinde geçen akımın değişmesi gibi sonuçlar elde edilir. Buna bağlı olarak yüzeyin değiştiği ve bu potansiyellerde beklenen reaksiyonun gerçekleştiği sonucuna varılabilir ancak bu durum sadece potansiyel kaymasıyla ispat için yeterli olmasa da XRD, SEM ve IR gibi tekniklerle desteklendiğinde geçerlilik ve doğruluk kazanır.

2.7.2. Kronoamperometri ve kronokulometri

Kronoamperometri, herhangi bir faradaik reaksiyonun gerçekleşmediği potansiyelden, elektroaktif türün konsantrasyonunun sıfır olduğu potansiyele doğru yapılan hızlı bir potansiyel taramasıdır. Bu tarama, dönüşümlü voltametride olduğu gibi gidiş-dönüş veya çoklu tarama şeklinde gerçekleştirilebilir. Çalışma esnasında elektrot ve çözelti hareket ettirilmez. Bu koşullar altında kütle transferi yalnız difüzyonla olur ve kronoamperometri için alınan akım-zaman değişimi grafiği, elektrot çevresindeki konsantrasyon gradyentinin değişimini gösterir (Şekil 2.10). Elektrot yüzeyine difüzlenen elektroaktif madde, elektron transferi yapar ve sonrasında elektrot yüzeyinden yine difüzyonla ayrılır.



(a) (b)

Şekil 2.10. Kronoamperometri için potansiyel-zaman ve akım-zaman değişimi.

Düzlemsel bir elektrot (disk elektrot) için kronoamperometri tekniğinde akımı zamana bağlayan eşitlik Cottrell eşitliğidir (Eş. 2.6).

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad (2.6)$$

$$S = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} \qquad (2.7)$$

Geçen akım, zamanın kare kökünün tersine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir ve doğrunun eğimi S (Cottrell Eğimi) ile ifade edilir. Krokulometride, kronoamperometriden farklı olarak akım yerine geçen yük kaydedilir. Bu durumda geçerli olan eşitlik, zamana göre integre edilmiş Cottrell eşitliğidir [72] (Eş. 2.8).

$$Q_d = \frac{2nFAD_0^{1/2}C^0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \qquad (2.8)$$

$$S_p = \frac{2nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} \qquad (2.9)$$

Geçen yükün, zamanın kare kökünün tersine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi Sp (Anson eğimi) ile ifade edilir.

Kronoamperometri ve kronokulometri genelde elektroaktif türün çalışılan çözelti sistemi içerindeki difüzyon sabitini bulmada ve çalışma elektrodunun aktif yüzey alanın hesaplanmasında kullanılır. Bunun için ferrosen veya ferrisiyanür gibi difüzyon sabiti bilinen bir madde referans olarak kullanılmalıdır. Veya ultramikro elektrot tekniğinden de faydalanılarak ferrosen veya ferrisiyanür için difüzyon sabiti bulunur ve daha sonrasında çalışılan bileşiğe ait difüzyon sabiti hesaplanır. Böyle bir karşılaştırmanın doğru olması için araştırılan madde ile referans maddenin çalışıldığı çözücüsü ile destek elektrolit türü ve konsantrasyonu aynı olmalıdır. Kronokulometri, ayrıca elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarının tayininde kullanılabilir. Kronokulometride potansiyel taraması esnasında devreden geçen toplam yük Eş. 2.10'da verilmektedir. Burada, Q_{ads} olarak verilen büyüklük elektrot yüzerine adsorbe olan elektrokimyasal türden kaynaklanır.

$$Q = Q_d + Q_{dl} + Q_{ads} \qquad (2.10)$$

Q nun $t^{-1/2}$ ile olan değişimini veren grafikteki kesim noktası $Q_{dl}+Q_{ads}$ e eşittir. Destek elektrolit içeren çözücünün kronokulometrisi alındığında aynı kesim noktası sadece Q_{dl} e eşit olacaktır. Bu değer $Q_{dl}+Q_{ads}$ toplamından çıkartıldığında sadece Q_{ads} bulunur ve Eş. 2.11'de yerine yazıldığında elektrot yüzeyine adsorbe olan elektroaktif madde konsantrasyonu hesaplanır [73].

$$Q_{ads} = nFA\Gamma_0 \qquad (2.11)$$

2.7.3. Potansiyel kontrollü elektroliz

Elektrolizi Faraday Yasası'na dayanan en basit elektrokimyasal yöntemdir (Eş. 2.12).

$$Q = n_s nF \qquad (2.12)$$

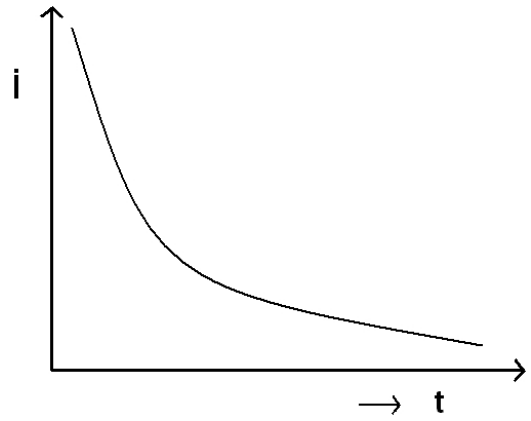
n tane elektron transfer eden elektrokimyasal bir sistem için n_s, çözelti içerisinde bulunan elektroaktif türün mol sayısını ifade eder. Uygulanacak potansiyel, elektroliz öncesinde çözeltiye dönüşümlü voltametri uygulanarak incelenen maddenin indirgenme veya yükseltgenme pikinden belirlenir. Elektroliz potansiyeli, elde edilen pikin 50 veya 100 mV daha ilerisinde olacak şekilde belirlenir.

Elektroliz boyunca devreden geçen akımın zamana göre integrasyonu sonucunda çözeltiye uygulanan yük bulunur.

$$Q = \int_0^t i.dt \qquad (2.13)$$

Yukarıda eşitlik, t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süreyi göstermektedir. Elektroliz süresince akım giderek azalır ve belli

bir değerde sabit kalır (Şekil 2.11). Bu değer, artık akımdır ve elektroliz edilen madde bu noktada çözelti içinde tamamen tükenmiştir.



Şekil 2.11. Elektroliz esnasında akımın zamanla değişimi.

Mol sayısı bilinen bir sistem için elektroliz esnasında geçen yük ölçülerek Eş. 2.12 de yerine konularak transfer olunan elektron sayısı bulunur. Bu hesaplama elektrokimyasal mekanizmanın aydınlatılmasında son derece faydalı bir yöntemdir. Daha da önemlisi bulunan elektron sayısı, heterojen elektrokimyasal mekanizma gösteren bir sistem için hızlı ve yavaş basamaklar için toplam elektron sayısını verir. Oysaki kronoamperometri ve ultramikro disk elektrot kullanılan yöntemlerde bulunan transfer olan elektron sayısı hızlı basamakta gerçekleşen transfer içindir.

Elektroliz sonrasında elde edilen ürünün karakterizasyonu da elektrokimyasal mekanizmanın çözülmesinde faydalı bilgiler sağlar. Elde edilen ürün elektrot üzerinde bir kaplama şeklinde kalıyorsa bu ürün SEM, XRD veya IR gibi analiz metodlarıyla tespit edilebilir. Elektroliz ürünü, çözelti içerisine dağılıyor olabilir. Bu durumda elektroliz ürünü çözeltiden uygun bir metotla ayrılır veya çözeltiden doğrudan kromatografik metotlarla tayin edilerek mekanizma aydınlatmak amacıyla kullanılır.

Elektroliz işlemi son derece basit enstrümantasyon gerektiren ancak diğer elektrokimyasal metotlarla birlikte kullanıldığında tamamlayıcı özelliğe sahip ve faydalı bir metottur.

2.7.4. Döner disk elektrodu (DDE)

Döner disk elektrodu (DDE) yönteminde disk halindeki elektrot belli hızlarda döndürülerek voltamogramlar alınır. Sabit bir konvektif etkinin sağlandığı DDE çalışmalarında, uygun potansiyelin uygulanmasıyla beraber çözelti içerisindeki incelenen madde reaksiyona girmeye başlar ve bununla beraber akımda artış gözlenir. Bu artış belirli bir noktadan sonra durur ve akım sabit hale gelir. Bu nedenle DDE çalışmalarında alınan voltamogramlar pik yerine S eğrisi şeklinde elde edilmektedir.

1942 yılında Levich, DDE üzerinde yapılan çalışmaların elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerinin çözülmesini basitleştirdiğini göstermiştir. DDE çalışmalarında kütle taşınması elektrot üzerindeki difüzyon tabakasına kadar konveksiyon yoluyla olur ve elektrodun dönüş hızıyla difüzyon tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir.

Bu tekniğin en büyük avantajı akımın zamana bağlı olmamasıdır. Diğer avantajları da elektrot yüksek bir hızda döndüğünden reaktantların veya ürünlerin elektrot üzerindeki adsorbsiyon etkileri önlenmiş olur.

DDE metodunda akım Levich eşitliği ile ifade edilir:

$$I = 0.620nF\pi r^2 D_0^{2/3} \vartheta^{-1/6} w^{1/2} C_0 \qquad (2.14)$$

Burada, w dönüş hızı (rpm), ϑ kinematik viskozite (cm^2/s) ve diğer yaygın ve önceden kullanılan ifadelerdir.

Yukarıda verilen Levich eşitliği, heterojen kimyasal reaksiyonlarının olmadığı tersinir durumlar için her dönüş hızında geçerli bir eşitliktir. Levich eşitliğine göre, dönüş hızının kare köküne karşılık incelenen maddenin reaksiyona girdiği potansiyelde verdiği akım grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğru orjinden geçmelidir. Eğer elektrokimyasal reaksiyona ilave olarak bir kimyasal reaksiyon eşlik ediyor ve yarı tersinir durum gerçekleşiyorsa akımı veren eşitlik Koutecký-Levich eşitliği ile ifade edilir.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.620nF\pi r^2 D_0^{2/3} \vartheta^{-1/6} w^{1/2} C^0} \qquad (2.15)$$

Burada, $İ_k$, kinetik kontrolden doğan akım bileşenidir.

Levich Eşitliği'nden farklı olarak dönüş hızının tersinin karekköküne karşılık incelenen maddenin reaksiyona girdiği potansiyelde verdiği akım grafiğe geçirildiğinde yine bir doğru elde edilir fakat bu doğru orjinden geçmez ve akım eksenini kestiği noktada ölçülen akım, $1/İ_k$ ya eşit olur. Bu da elektrot üzerindeki kinetik kontrolden ileri gelen bir akım bileşenidir ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla heterojen indirgenme hız sabitinin, k_f, ve standard heterojen hız sabiti, k^0, hesaplanmasında kullanılır:

$$k_f = \frac{I_k}{nFAC^0} \qquad (2.16)$$

$$k_f = k^0 \exp[\frac{-\alpha\eta F}{RT}] \qquad (2.17)$$

Koutecký-Levich eşitliğinin uygulanması için dönüş hızının 1000 rpm'den büyük olması gerekir. Çünkü, düşük dönüş hızlarında eşitlik Levich eşitlğine döner ve kinetik kontrolden doğan akım sıfır olur.

DDE, bu bakımdan kinetik mekanizmanın aydınlatılmasında son derece faydalı bir yöntem olarak karşımıza çıkar. Levich eşitliğine göre I / $W^{1/2}$ grafiğinin orijinden geçip geçmemesi elektrokimyasal mekanizmaya kimyasal katkının tespitinde faydalanılabilecek en basit yollardan bir tanesidir [74, 75].

2.7.5. Ultra mikro disk elektrodu (UME)

Çapı 25 μm den küçük olan elektrotlar ultramikro elektrot olarak adlandırılırlar. Kronokulometrik ve kronoamperometrik metotlarla beraber kullanıldığında difüzyon sabitinin ve elektrokimyasal olarak reaksiyona giren türün transfer ettiği elektron sayısının tespitinde yaygın biçimde kullanılır [76]. UME ile yapılan çalışmalarda akımı veren eşitlik:

$$Iss = 4rnFC^{0}D_{0} \qquad (2.18)$$

şeklindedir. Dönüşümlü voltametriden farklı olarak UME ile alınan voltamogramlarda sonuç pik şeklinde değil S eğrisi şeklinde alınmaktadır. Eş. 2.18 de her ne kadar akım tarama hızından bağımsız olsa da 10 mV/s gibi düşük tarama hızında çalışılması uygun olur.

Elektrokimyasal mekanizmanın aydınlatılmasında transfer olan elektron sayılarının belirlenmesi önem taşır. Buna bağlı olarak, Eş. 2.7 ve 2.18 birleştirildiğinde aşağıdaki Eş. 2.19 elde edilir. Bu eşitlik transfer olan elektron sayısından bağımsızdır. Difüzyon sabiti bilinen referans bir bileşik, örneğin Ferrosen, kullanılarak araştırılan bileşiğin difüzyon sabiti tespit edilebilir. Sonrasında bu değer Eş. 2.18'de veya DDE için Eş. 2.14'te yerine konarak transfer olan elektron sayısı bulunabilir.

$$\frac{D_{0\,Fer}^{\,1/2}}{D_{oX}^{\,1/2}} = \frac{Iss_{Fer}}{Iss_{X}} x \frac{Sx}{S_{Fer}} \qquad (2.19)$$

2.7.6. Yüzey analiz metotları: SEM (Taramalı elektron mikroskopu) ve XRD (X ışını kırınımı)

Elektrokimyasal olarak yapılan çalışmaların spektroskopik çalışmalarla desteklenmesi, mekanizmanın aydınlatılmasında ve elektrot yüzeyindeki değişmelerin belirlenmesinde sıkça başvurulan bir yoldur. Elektrot yüzeyinde birikme gerçekleşiyorsa bu kaplamanın yapısının ve türünün tespitini SEM veya XRD gibi metotlar başarılı biçimde gerçekleştirilebilir.

XRD, katıların kristal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bir metottor ve yüzeye gönderilen X ışınının farklı açılarla kırılmasına ve bu kırılma derecesinin ölçülmesine dayanır. Literatürde yaygın biçimde, kristal yapıyı karakterize eden indis olarak 2-Θ kullanılmaktadır. Elde edilen 2-Θ açı değerleri kadar bu açılardaki piklerin yoğunluğu da (büyüklüğü) kristal yapının aydınlatılmasında kullanılır.

2.7.7. UV-GB Spektrofotometrisi

Pt elektrot üzerine elektrokimyasal yoldan biriktirilen borun kalitatif ve kantitatif analizi spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi, kendini kanıtlamış ve düşük tayin sınırına inilebilme kabiliyeti kadar uygulamasının basit olmasıdır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Çözeltiler

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda borik asitin sulu çözeltisi, borik asitin DMF ortamında hazırlanan organik ortam çözeltisi, BBr_3'ün DMF, DMSO, asetonitril ve diklormetan gibi organik ortamda hazırlanan çözeltilerinde elementel Bor kaplamaların elde edilmesine dair başlangıç çalışmaları yapılmış ancak uygun kaplamaların DMF ortamında elde edildiğine karar verilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalar bu bakımdan DMF ortamında BBr_3 kullanılarak hazırlanan kaplama çözeltileriyle sınırlı tutulmuştur.

Bor tribromür (k.n.: 91 ^oC), son derece reaktif ve toksik özelliklere sahip bir bileşiktir. Buhar basıncı yüksek bir sıvı olduğundan zararlı etkisi fazladır. DMF çözücüsü, bor tribromürü kompleks halinde çözeltide tuttuğundan çalışma ortamına zararlı etkilerini en aza indirmek açısından uygun bir çözücüdür.

Kullanılan bor tribromür % 99,9 (Merck) ve dimetilformamid % 99,9 (Merck) saflıktadır. Çözeltinin iletkenliğini sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB, Aldrich, >% 99,9), sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$, % 99,9) ve Lityum perklorat ($LiClO_4$, elektrokimyasal saflıkta) ayrı ayrı çalışmalarda kullanılmıştır.

0,25 M destek elektrolit içeren DMF çözeltisine, 0,1 M olacak şekilde bor tribromür buz banyosunda damla damla eklenerek stok BBr_3 çözeltisi her bir çalışma öncesinde taze olarak hazırlanmıştır. Destek elektrolit içeren aynı çözeltiden 1:10'luk seyreltmelerle 0,01 M ve 0,001 M'lık (1 mM) BBr_3 çözeltileri hazırlanarak elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kaplama çalışmalarında kullanılacak DMF çözeltisi içerisindeki BBr_3 konsantrasyonu, 0,1 M olacak şekilde belirlenmiştir.

3.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Cihaz Ve Elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler BAS C3 hücre standı ve BAS RDE (döner disk elektrodu) yardımıyla bilgisayar kontrollü CH Instruments 660B potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde yapılan çalışmalarda, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ (0,01 M $AgNO_3$) bulunan 0,2 M TBATFB/DMF organik ortam referans elektrodu, karşıt elektrot olarak da spiral Pt tel kullanılmıştır. Pt çalışma elektrodu (3 mm çapında) her çalışma öncesinde 0,1 μm'lik parlatma kağıdı ve 0,5 μm'lik alüminayla temizlenerek sırasıyla saf su, aseton ve dimetilformamid ile yıkanmıştır. Çalışma öncesinde çözeltiden 10 dakika süreyle argon gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırılmıştır.

3.3. Elektrokimyasal Kaplamalarda Kullanılan Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması

Kaplama yapılacak Ti6Al4V alaşımı 1 cm çapında disk ve St37 yumuşak karbon çeliği 1 x 1 cm olacak şekilde hazırlandı. Kaplama öncesinde en kalından en inceye doğru (en son 1200'lük) SiC zımpara kağıdı kullanılarak kaplanacak malzeme yüzeyi temizlendi. Sonra sırasıyla saf su, aseton ve dimetilformamid ile yıkandı. Kaplama çalışmaları öncesinde çözeltiden 10 dakika argon gazı geçirildi.

3.4. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

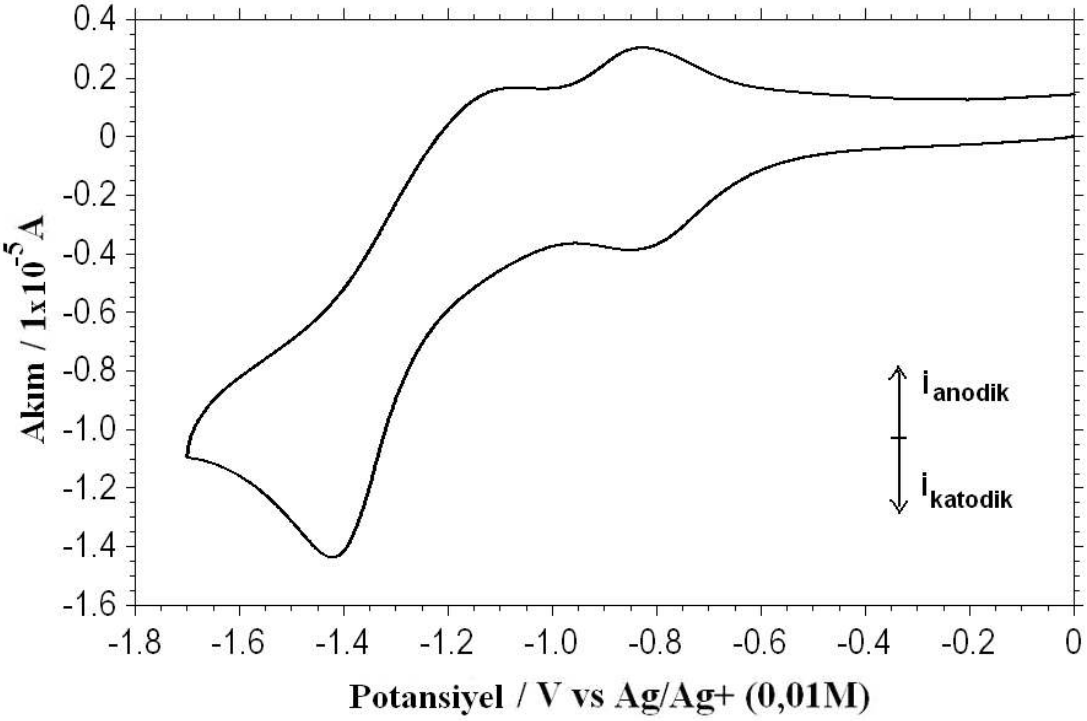
0,1 M BBr_3 ve 0,25 M destek elektrolit içeren DMF çözeltisinden başlangıçta çeşitli hacimlerde (20, 40, 80 mL) alınarak elektroliz kabı içerisine aktarılarak sabit potansiyel uygulamasıyla elektroliz gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt levha (1 cm^2 yüzey alanına sahip), referans elektrot olarak da yine organik ortam Ag/Ag^+(0,01M) referans elektrodu kullanıldı.

4. DENEY BULGULARI VE TARTIŞMA

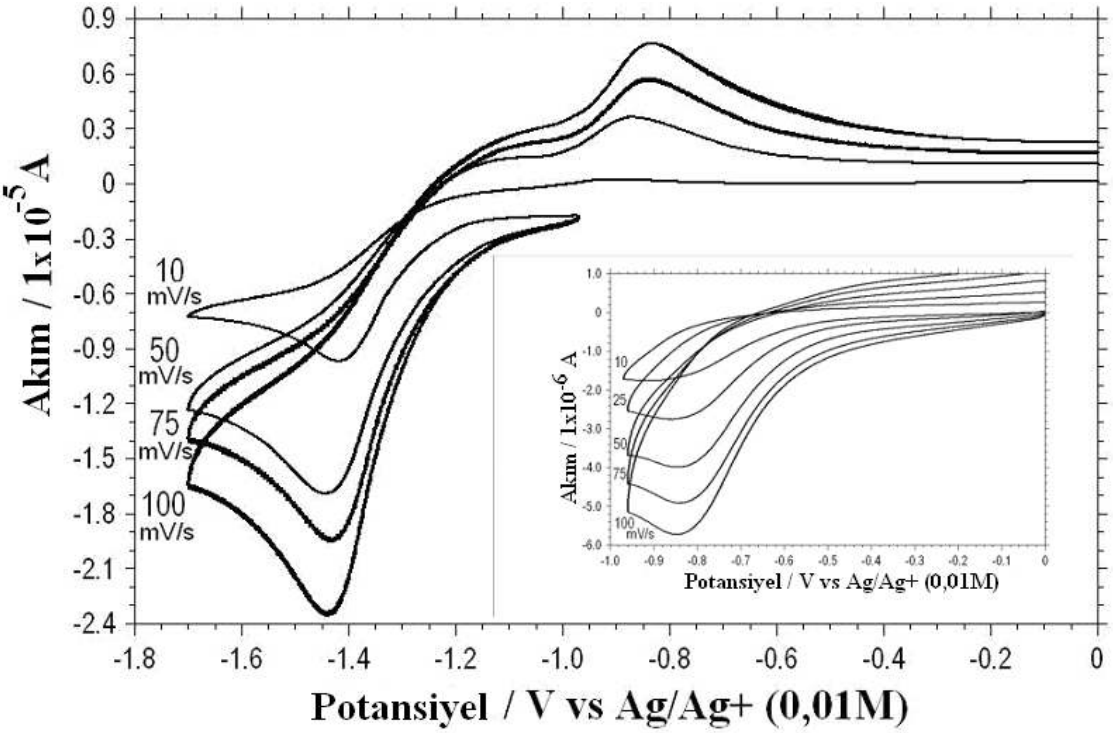
4.1. BBr_3'ün Elektrokimyasal Davranışının Karakterizasyonu

4.1.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te, 0,25 M TBATFB ihtiva eden DMF çözeltisi içinde bulunan 1 mM BBr_3 için Pt çalışma elektroduyla, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltammogramlar sunulmaktadır. Karşıt elektrot olarak BAS spiral Pt tel, referans elektrot olarak 0,2 M TBATFB destek elektroliti ve 0,01 M $AgNO_3$ içeren DMF çözeltisi ihtiva eden susuz ortam referans elektrodu kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda katodik yönde yapılan taramalarda BBr_3'e ait -0,85 V civarında ilk indirgenme piki ve -1,45 V civarında da ikinci indirgenme piki alınmıştır. Anodik yönde yapılan geri tarama sonucunda -0,8 V civarında yükseltgenme piki alınmış, aynı şartlar altında birinci pikin tamamlandığı -0,95 V'dan yapılan geri taramalarda ise bu pik alınamamıştır. Buradan geri yönde yapılan tarama sonucunda alınan anodik pikin -1,45 V'da alınan indirgenme pikinin karşılığı olduğu düşünülmektedir. İkinci indirgenme piki ile yükseltgenme piki arasındaki potansiyel farkının 650 mV kadar olması BBr_3'ün DMF içindeki elektrokimyasal davranışının yarı tersinir karakterde olduğunu göstermektedir.

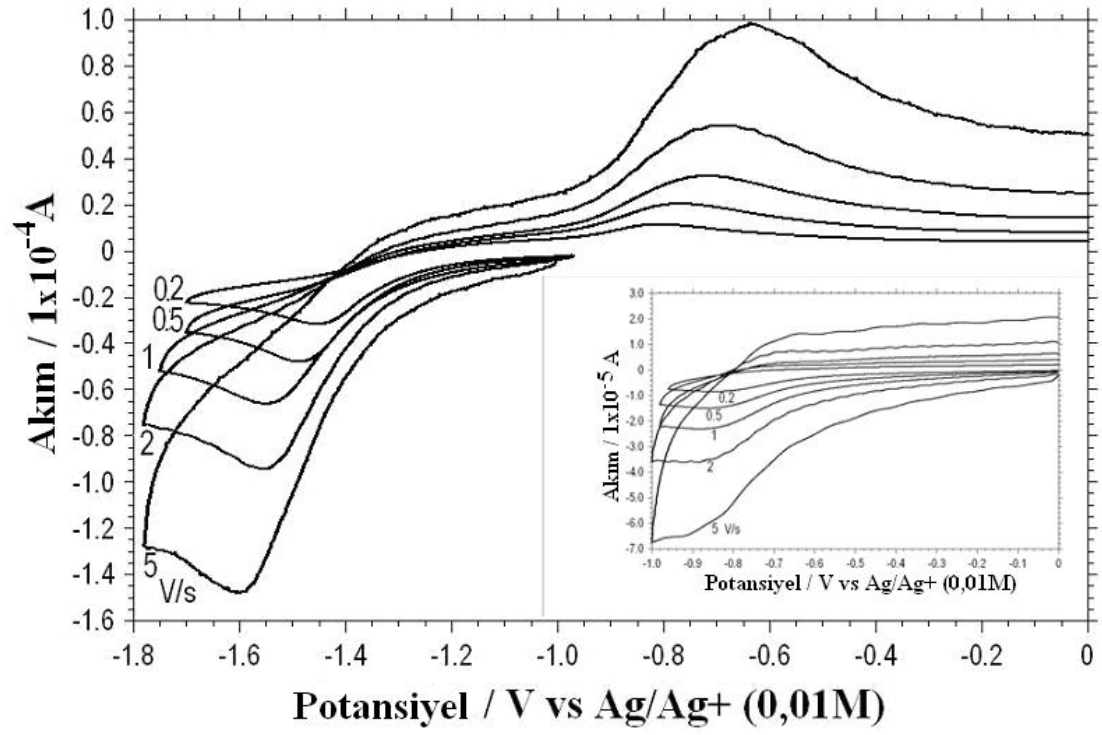


(a)

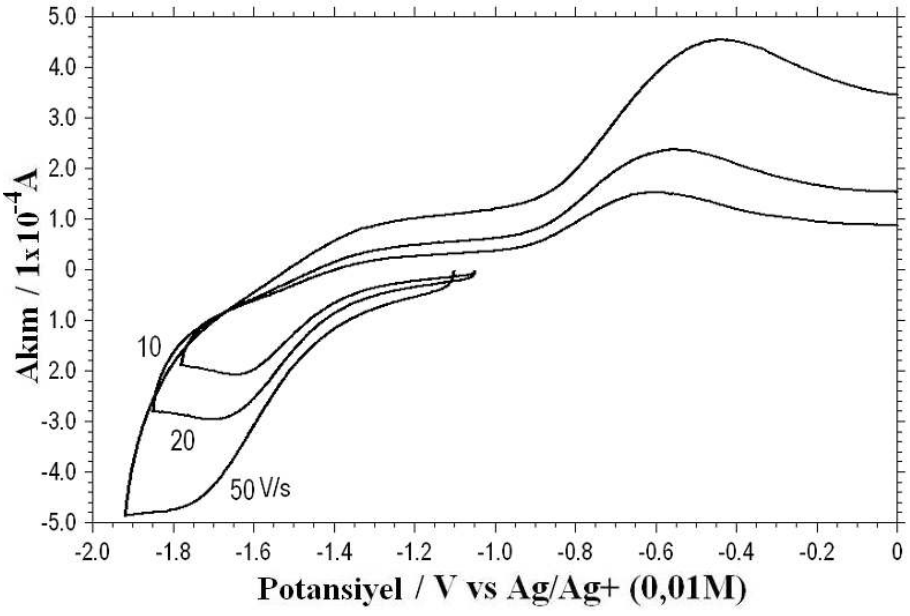


(a)

Şekil 4.1. BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları (a) 50 mV/s tarama hızında, (b) Farklı tarama hızlarında.



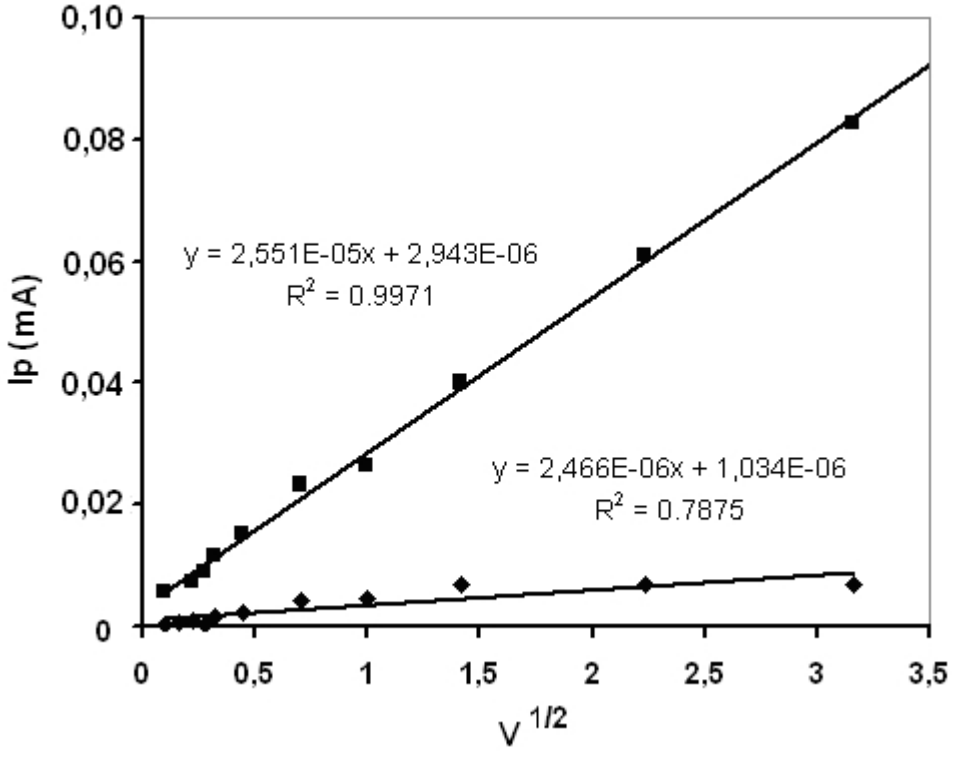
Şekil 4.2. Yüksek tarama hızlarında BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları.



Şekil 4.3. Çok yüksek tarama hızlarında BBr_3'ün Pt çalışma elektroduyla DMF içinde alınan voltamogramları.

Randles-Ševčik Eşitliği (Eş. 2.2), potansiyel taraması neticesinde alınan pikin difüzyon piki olup olmadığının belirlenmesinde kullanılan faydalı bir yöntemdir. Bu yöntemde, farklı tarama hızları için alınan pik akımları, tarama hızının kare kökü alınarak grafiğe geçirilir. Bu değişimin doğrusal olması incelenen pikin difüzyon kontrollü bir pik olduğunu gösterir.

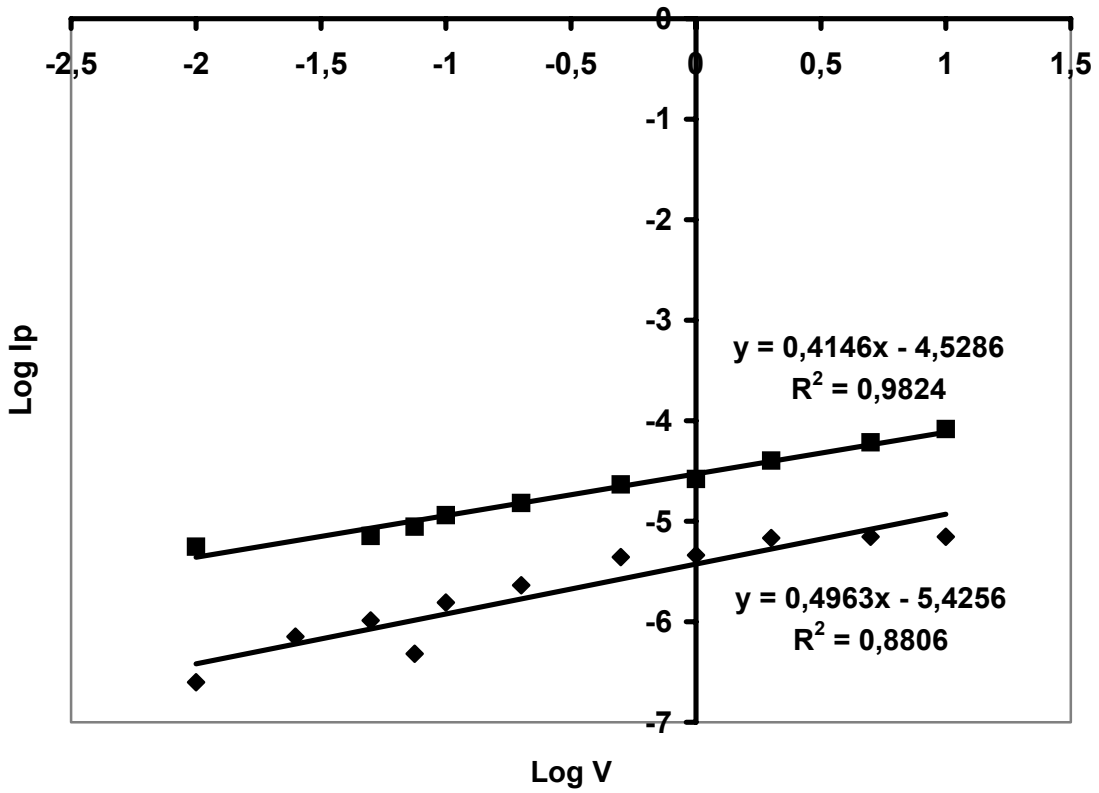
Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilen voltamogramlarda gösterildiği gibi katodik yöndeki taramalardan alınan ilk pik (-0,85 V) ve ikinci pik (-1,45 V) için I_p-$v^{1/2}$ grafiği Şekil 4.4'te verilmektedir. Bu grafikte, ikinci pik için doğrusal bir değişim gözlenirken, ilk pikin doğrusallıktan saptığı grafik üzerinde hesaplanan R^2 testinden anlaşılmaktadır. Bu sonuçtan, -1,45 V pikinin difüzyon kontrollü olduğu, -0,85 V pikinin ise bir adsorpsiyon piki olduğuna karar verilmiştir. Bu durumda, reaktant elektrokimyasal olarak reaksiyona girmeden önce Pt çalışma elektrodu üzerine adsorplanmıştır.



Şekil 4.4. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3 için alınan voltamogramların $Ip/V^{1/2}$ grafiği (◆ -0,85 V piki, ■ -1,45 V piki).

Elektrokimyasal bir çalışmada CV taramaları sonucunda elde edilen piklerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biri de tarama hızları ile akımların logaritmaları alınarak grafiğe geçirilmesidir. Bu şekilde alınan doğruların eğiminin 0,5 olması o pikin difüzyon piki, 1 olması da adsorpsiyon piki olduğunu göstermektedir. 0,5 ile 1 arası bir değer alındığı taktirde adsorpsiyon-difüzyon karışımı kontrollü denir. Şekil 4.5'te çeşitli tarama hızlarında -0,85 V ve -1,45 V'da alınan pikler için log Ip - log V grafiği gösterilmektedir. Her iki pik için de 0,5 civarında değerler alınması, Ip-$v^{1/2}$ grafiğinden alınan sonuçla uyuşmamaktadır. Bununla beraber, Şekil 4.5'te, Şekil 4.4'te olduğu gibi adsorpsiyon piki olduğu düşünülen -0,85 V piki için doğrusallık son derece düşüktür. Bu uyuşmazlık, yarı tersinirliğin sebeplerinden biri olan elektrokimyasal basamak öncesinde kimyasal bir olayın gerçekleşmesiyle izah edilebilir. Elektrokimyasal basamak öncesinde meydana gelen kimyasal reaksiyon, elektrokimyasal basamak için tarama hızlarına eşit hızda cevap verilmesini önleyeceğinden Şekil.4.5'teki uyuşmazlığın sebebi olarak gösterilebilir.

Ayrıca, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te kullanılan veriler yüksek tarama hızlarını içermemektedir. Çünkü yüksek tarama hızlarında çözeltinin iç direncinden ve yüklenme akımından kaynaklanan akımda anormal bir atış söz konusudur.

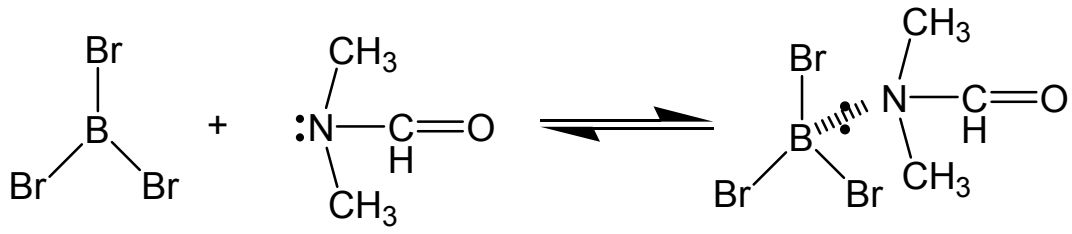


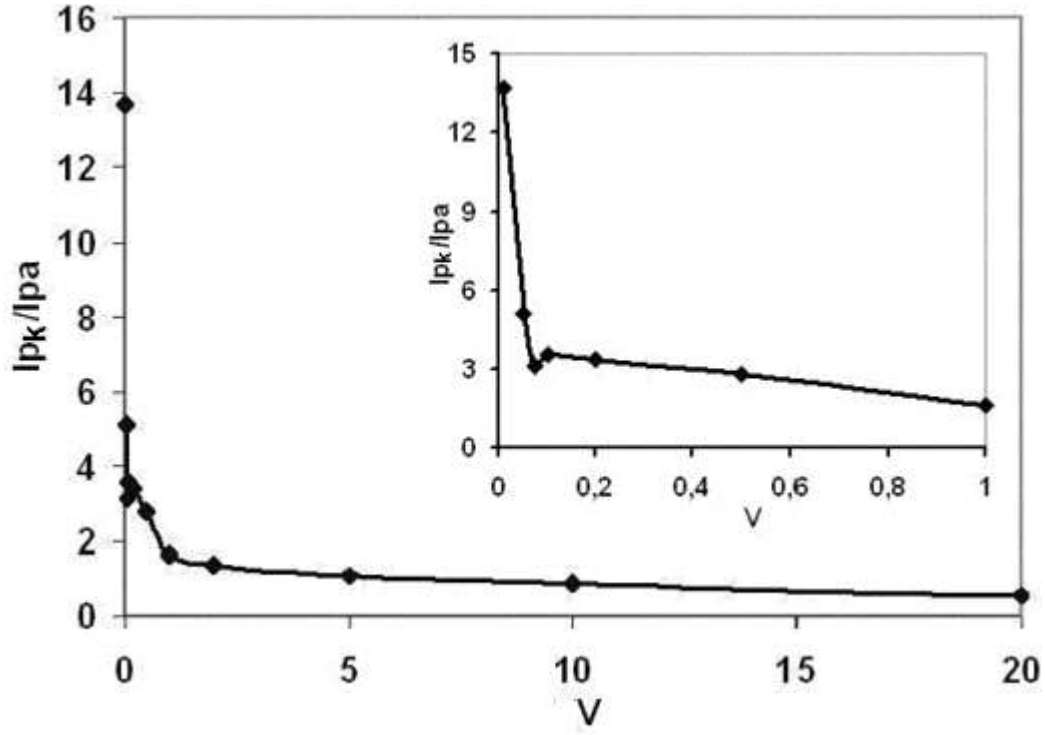
Şekil 4.5. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için Log Ip-Log V grafiği (◆ -0,85 V piki, ■ -1,45 V piki).

4.1.2. DMF içerisinde BBr_3'ün indirgenmesi kinetiğinin incelenmesi

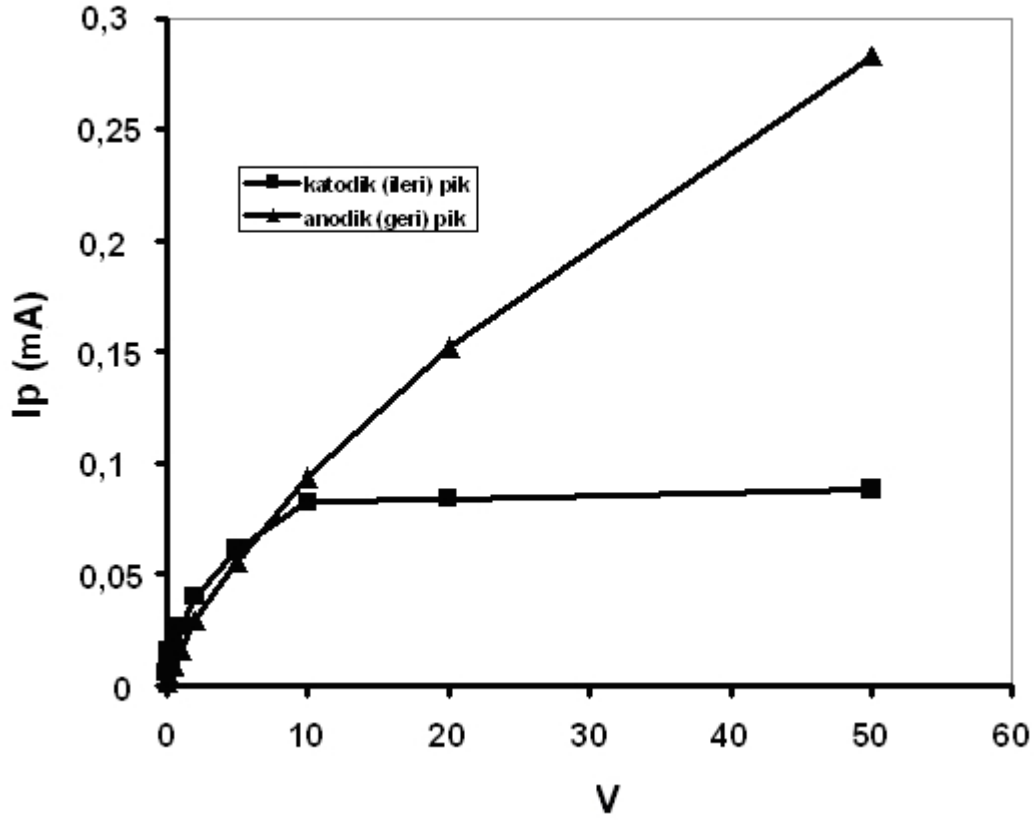
BBr_3'ün DMF çözeltisi içindeki davranışının yarı tersinir olduğu Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'ten anlaşılmaktadır. Yarı tersinirliğe sebep olan mekanizmanın aydınlatılmasında katodik ve anodik pik akımları oranının, tarama hızıyla olan değişiminin grafiğe geçirilmesi faydalı bir metottur [77]. İleri yöndeki taramada alınan akım ile geri yöndeki taramada alınan akımın tarama hızıyla değişiminin incelenmesiyle ilgili ayrıntılı çalışmalar mevcuttur. Şekil 4.6 incelendiğinde, artan tarama hızıyla beraber I_{pk}/I_{pa} oranı azalarak sabitlenmiştir. Şekil 4.7'de katodik ve anodik pik akımlarının, tarama hızıyla olan değişimi verilmektedir. Şekil 4.7'de 10 V/s ve daha yüksek tarama hızlarında katodik pik akımının değişmediği görülmektedir. Bu iki sonuç birleştirildiğinde, elektrokimyasal karakteri incelenen BBr_3'ün indirgenmeden kimyasal bir reaksiyona girdiği ve sonrasında bu kimyasal basamak

ürününün indirgendiği anlaşılmıştır. BBr_3 akseptör davranışı göstererek, azot, oksijen ve kükürt atomları içeren donör moleküleriyle etkileşime girerek izole edilebilir kompleksler oluştururlar [32,78]. Aynı şekilde, DMF içerisindeki BBr_3'ün çözücü moleküleriyle denge halinde reaksiyona girdiği; ancak bu reaksiyon ürününün yerine denge reaksiyonuyla geri ayrışan BBr_3'ün aşağıda gösterilen reaksiyon gereğince geri oluşarak indirgendiği düşünülmektedir.





Şekil 4.6. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için I_{pk}/I_{pa} grafiği (CE mekanizması).

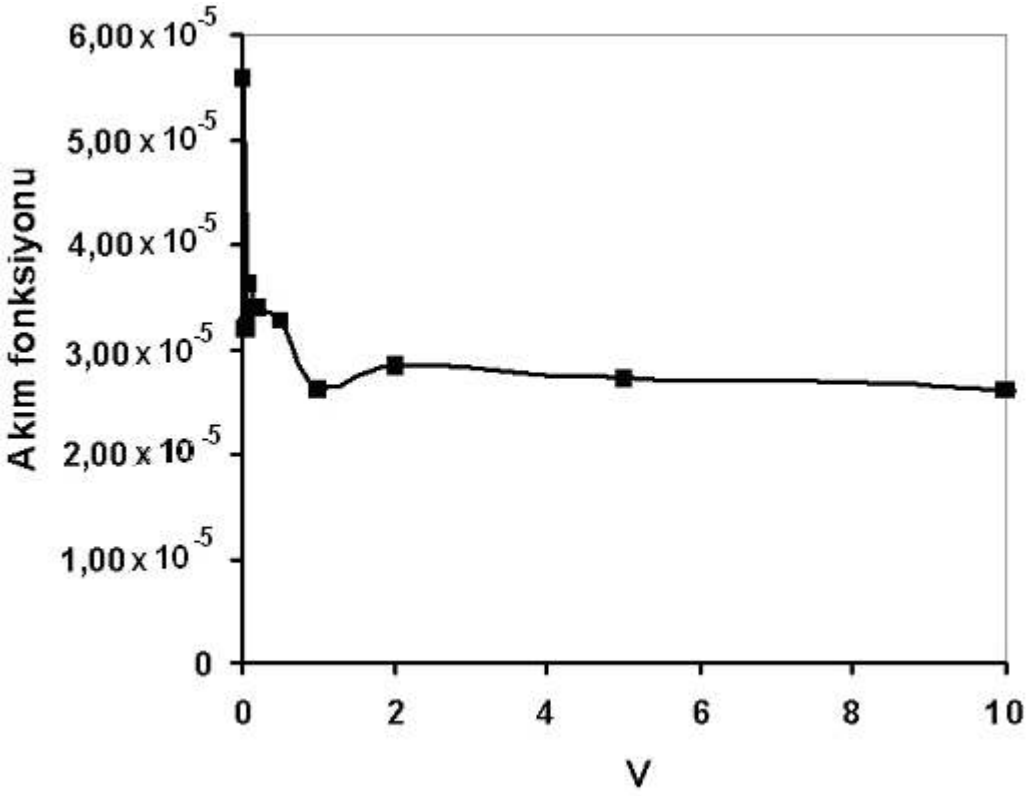


Şekil 4.7. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için Ip- V değişimini gösteren grafik.

Nicholos-Shain [71], farklı tarama hızlarında I_{pk}/I_{pa} ve akım fonksiyonu parametrelerinin, tarama hızlarıyla olan değişiminden elektrokimyasal mekanizmanın çözümlenmesine dair çalışmalar yapmıştır. BBr_3'ün DMF içinde indirgenmesine ait Şekil 4.7 ve 4.8'deki değişim, Nicholson-Shain parametreleriyle uyum içinde C_rE_r (önce tersinir kimyasal bir reaksiyon, sonrasında tersinir elektrokimyasal bir reaksiyon) mekanizmasının varlığını göstermektedir.

$$Z \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} Ox$$

$$O + e \rightleftharpoons R$$

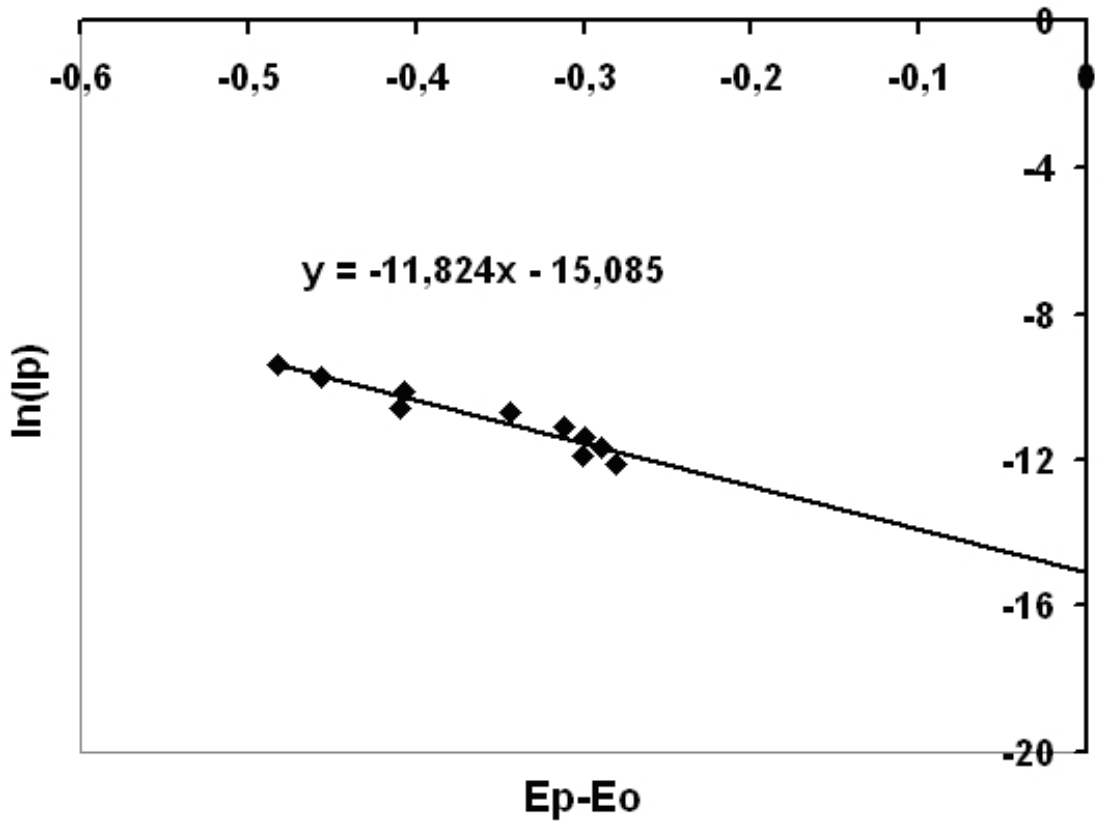


Şekil 4.8. Çeşitli tarama hızlarında BBr_3'ün için alınan voltamogramlar için alınan akım fonksiyonu-tarama hızı ($Ip/v^{1/2}$ – V) grafiği.

Kimyasal ve elektrokimyasal basamaklar içeren toplam tepkimenin hızını yavaş olan basamak kinetik olarak kontrol eder ve reaksiyon hızını belirler. Eş. 4.1'e göre [79] tersinmez bir reaksiyon için pik akımının, aşırı gerilimle (η veya $Ep-E^0$) olan ilişkisi görülmektedir. Bu eşitlikte, α elektron transfer sabiti, n_a hız belirleyen basamaktaki aktarılan elektron sayısı, k^0 heterojen transfer hız sabiti, Ep pik potansiyeli ve E^0 BBr_3 için standard indirgenme potansiyelidir. E^0 potansiyeli, $B^{3+} \rightarrow B$ için -0,789 V (SHE) olarak bilinmektedir [80]. Aynı deney şartları altında ferrosen kullanılarak kalibre edilen deney sisteminde kullanılan organik ortam referans elektroduna göre $B^{3+} \rightarrow B$ indirgenme potansiyeli değeri, E^0, -1,142 V olarak hesaplanmıştır.

$$Ip = 0{,}227nFAC_0k^0 \exp\left[-\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E_p - E^0\right)\right] \qquad (4.1)$$

Şekil 4.9, yukarıdaki eşitlik kullanılarak elde edilmiştir. Ln Ip'nin, (Ep-Eo) ile değişimi doğrusal çıkmaktadır ve doğrunun eğimi $-\frac{\alpha n_a F}{RT}$'ye eşittir. Buradan αn_a değeri 0,304 olarak bulunmuştur. Şekil 4.9'daki doğrunun kesim noktasından nk^0 değeri bulunur. Kesimden bulunan nk^0 $1{,}814 \times 10^{-4}$ değerindedir. Kingler-Kochi Metodu (81) olarak adlandırılan bu yöntem sadece düşük tarama hızları için doğru sonuçlar vermektedir. Bulunan α ve k^0 değerleri, Şekil 4.1 - Şekil 4.3'ten varılan yarı tersinir durum sonuçları ile uyum içindedir ve elektrokimyasal açıdan yarı tersinir durum şartlarını göstermektedir.



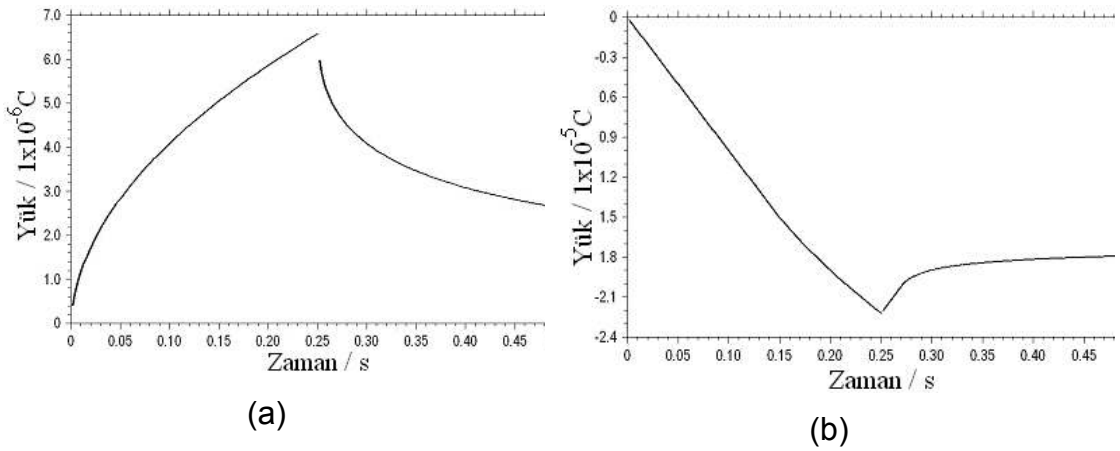
Şekil 4.9. Düşük tarama hızları için LnI_p - η (E_p-E_o) değişimi.

4.1.3. Kronoamperometri ve kronokulometri

Kronokulometri ve kronoamperometri, difüzyon sabitlerinin ve aktarılan elektron sayılarının hesaplanmasında sıkça başvurulan uygun bir tekniktir. Krono teknikler Pt disk elektroduyla uygulanabildiği gibi elektron transfer sayılarının hesaplanmasında ultramikro disk elektrot kullanımını gerektirir. Kronokulometri ve kronokulometri çalışmalarında kullanılan eşitlikler sırasıyla Cottrell denklemi (Eş. 2.6) ve integre edilmiş Cottrell denklemi (Eş. 2.7) verilmektedir.

Akım veya yük, zamanın karekköküne karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden faydalanılarak Eş. 2.6 ve Eş. 2.7 eşitlikleri elde edilmiştir.

Şekil 4.10, 1 mM Ferrosen ve 1 mM BBr_3 olacak şekilde ayrı ayrı hazırlanmış DMF çözeltilerinden Pt disk elektroduyla alınan kronokulometri sonuçlarını göstermektedir. Ferrosen için -0,1 ile 0,2 V , BBr3 için de -0,85 ile -1,4 V potansiyel aralıklarında çalışılmıştır. Ferrosen için ölçülen Sp değeri $1{,}39 \times 10^{-5}$ ve BBr_3 için de $5{,}86 \times 10^{-5}$ olarak bulunmuştur.



(a) (b)

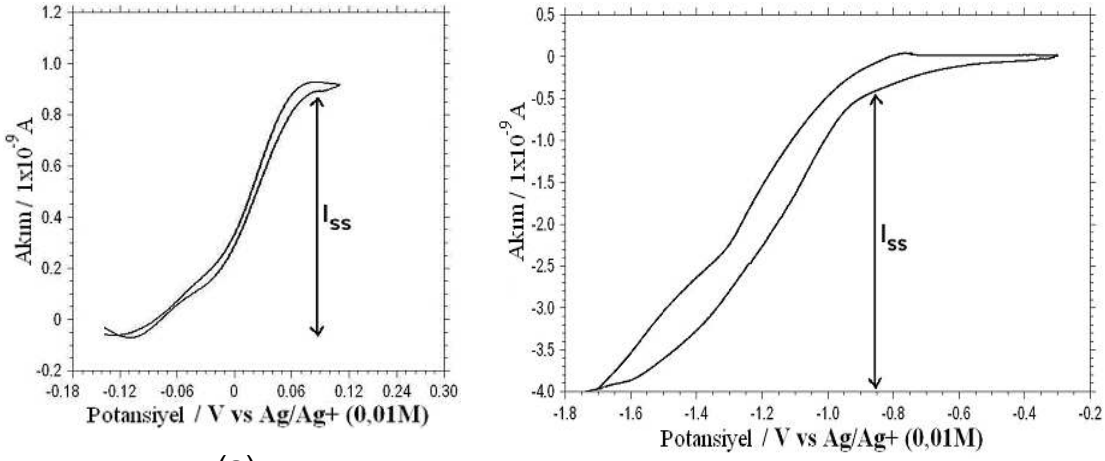
Şekil 4.10. 1 mM BBr_3 ve ferrosen için Pt elektrotta alınan kronokulometri sonuçları, a) Ferrosen ve b) BBr_3 için.

Ferrosen için bulunan S_p değeri, Eş. 4.7'de yerine yazıldığında Ferrosen için çalışılan şartlar altında D_o değeri tespit edilmiştir. Ferrosen için Pt elektrot alanının 0,0707 cm^2, konsantrasyonun 10^{-6} mol/cm^3, aktarılan elektron sayısı 1 alınarak BBr_3 için çalışılan ortam şartlarında D_0 değeri $3,264x10^{-6}$ cm^2/s olarak bulunmuştur.

4.1.4. Ultra mikro disk elektrot sonuçları

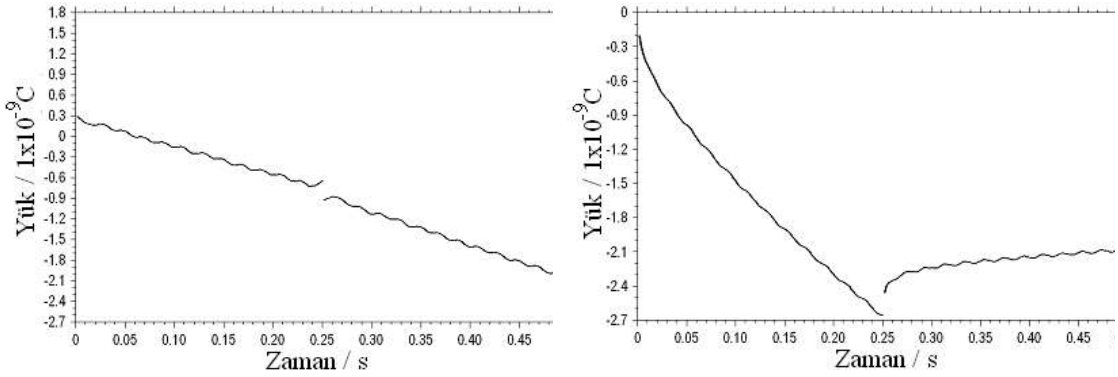
Ultramikro elektrotlar, normal disk elektrotlardan farklı olarak çok küçük yüzey alanlarına sahip olduklarından potansiyel taramaları esnasında düşük kapasitans değerine sahiptir. Bu bakımdan çok yüksek tarama hızlarında çalışmaya imkan sağlar. Ultramikro disk elektrotlar için akımı veren Eş. 2.17'de verilmektedir.

1 mM Ferrosen ve 1 mM BBr_3 ile DMF içinde ultra mikro Pt disk elektrodu ile alınan I_{ss} voltamogramları Şekil 4.11'de verilmektedir. Şekil 4.12'de ise ultra mikro Pt disk elektrodu ile alınan kronokulometri sonuçları sunulmaktadır. Şekil 4.11'den Ferrosen için I_{ss} değeri $1,01x10^{-9}$ A ve BBr_3 için de $3,90x10^{-9}$ A olarak bulunmuştur. Şekil 4.12'den ultramikro Pt disk elektrodu için Sp değerleri ferrosen için $2,93x10^{-9}$ ve $5,86x10^{-9}$ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler Eş. 2.18'de yerine konulduğunda BBr_3 için D_o değeri olarak $1,217x10^{-5}$ cm^2/s olarak hesaplanmıştır.



(a) (b)

Şekil 4.11. 1 mM BBr_3 ve 1 mM ferrosen için ultramikro Pt elektrot ile alınan I_{ss} eğrileri, a) Ferrosen ve b) BBr_3 için.



(a) (b)

Şekil 4.12. 1 mM BBr_3 ve 1 mM ferrosen için ultramikro Pt elektrot ile alınan kronokulometri sonuçları a) Ferrosen ve b) BBr_3 için.

Ultramikro disk elektrot için Eş. 2.17, aynı zamanda transfer olan elektron sayısını bulmada da kullanılır. Çok basamaklı reaksiyonlarda bulunan aktarılan elektron sayısı hızlı basamakta gerçekleşen elektron sayısıdır. Bundan dolayı EC veya CE gibi mekanizmalara sahip elektrokimyasal sistemlerde ultramikro elektrot kullanılarak bulunan elektron transferi değerleri, kulostatik yapılan ölçümlerle bulunan kesin elektron sayılarından daha küçük çıkabilir [82].

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den BBr_3 için bulunan I_{ss} ve hesaplanan D_0 değerleri, Eş. 2.17'de yerine konduğunda, aktarılan elektron sayısı 1,67 bulunur. Bu değer, net 2 elektron olarak kabul edildiğinde hızlı basamakta gerçekleşen elektron aktarım sayısı bulunmuş olur. BBr_3'ün elektrokimyasal olarak indirgenerek elementel bora dönüşmesi için gereken elektron sayısının 3 olduğu düşünüldüğünde, elektrokimyasal olarak indirgenmenin toplam 2 basamakta gerçekleştiği sonucuna varılır. Yani, önce hızlı basamakta 2 elektron sonrasında yavaş transfer basamağında 1 elektron transferi gerçekleşmektedir.

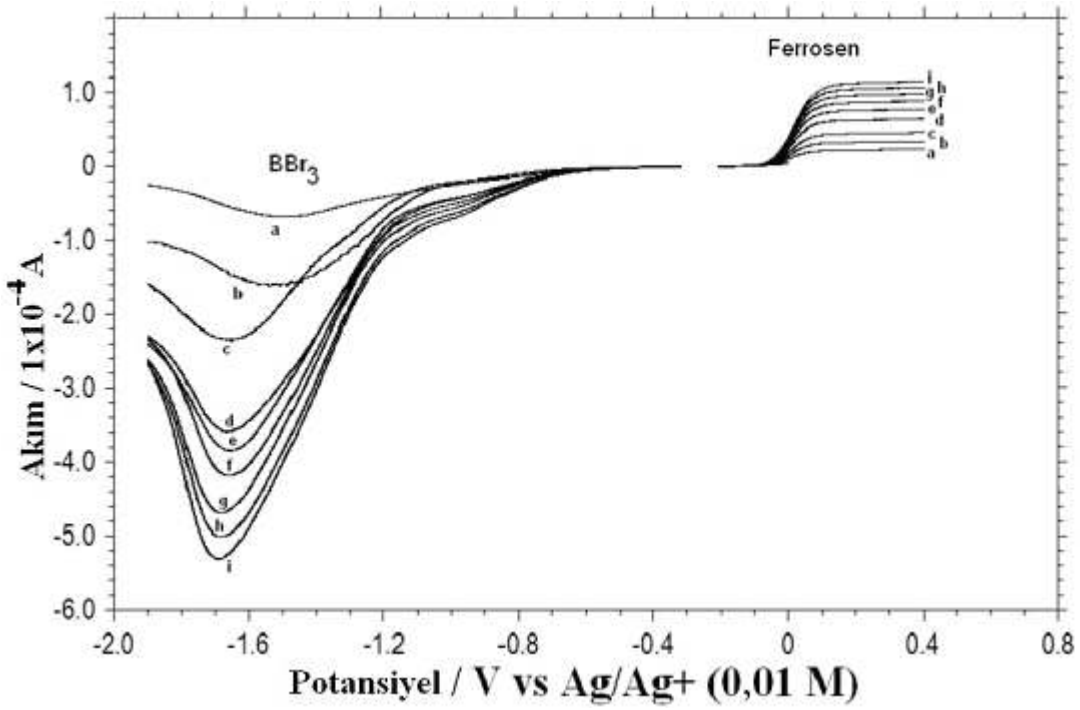
Marcus Teorisine göre, bir defada en fazla 2 elektron transfer edilebileceği [83] düşünüldüğünde 3 elektron transferi gerektiren bor katyonunun indirgenmesinin en az iki basamakta gerçekleşmesi mümkündür.

Makyta ve arkadaşlarının [56] yüksek sıcaklıkta eriyik halde bulunan bor tuzlarını ihtiva eden eriyikte gerçekleştirdikleri elektrokimyasal yoldan indirgeme çalışmasında B(III) → B(I) → B(0) şeklinde önce 2 elektron, sonrasında 1 elektron transferi olan iki basamaklı bir mekanizma önermişlerdir. Tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen indirgenme mekanizması, bu bakımdan literatürdeki bor tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi çalışmalarıyla uyum içindedir.

4.1.5. Döner disk elektrodu (DDE) çalışmaları

Elektrokimyasal reaksiyon esnasında, döner disk elektrodu (DDE) kullanıldığında madde aktarımının sadece difüzyon yoluyla gerçekleştiğinden özellikle kinetik çalışmaların aydınlatılmasında avantajları bulunduğu ve yüksek dönüş hızlarında elektrod üzerinde reaktant veya ürün dahil olmak üzere herhangi bir maddenin kalmadığının kabul edildiği daha önce belirtilmişti.

1 mM Ferrosen içeren 0,25 M TBATFB destek elektrolitli DMF çözeltisi ile 1 mM BBr_3 içeren 0,25 M TBATFB destek elektrolitli DMF çözeltisinden farklı dönüş hızlarında alınan DDE sonuçları birleştirilerek Şekil 4.13'te sunulmuştur.



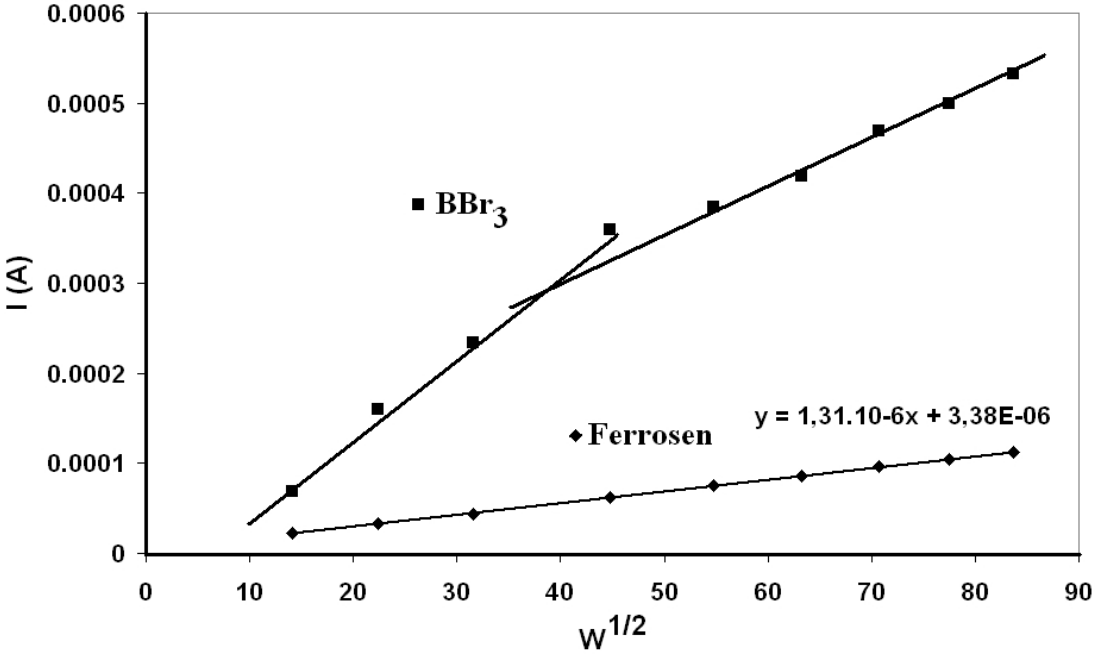
Şekil 4.13. 1 mM BBr_3 ve Ferrosen için alınan DDE eğrileri ve bu eğrilere ait $I\text{-}W^{1/2}$ ve $I^{-1}\text{-}W^{-1/2}$ grafikleri (a: 200, b: 500, c: 1000, d: 2000, e: 3000, f: 4000, g: 5000, h: 6000, i: 7000 rpm).

Şekil 4.13'te gösterilen deneysel bulguları değerlendirmek amacıyla, Ferrosen için daha önceden bulunan D_0 değeri Eş. 2.14'te yerine konularak, 4000 rpm dönüş hızı için çalışılan ferrosen çözeltisinin kinematik viskozitesi (ϑ) 0,0991 m^2/s olarak bulundu. Seyreltik çözeltilerde çözünenin türüne bağlı olarak kinematik viskozitenin çok fazla değişmediği kabul edilerek aynı değer BBr_3'ün DMF'deki çözeltisi için de kullanılabilir. BBr_3'ün DDE ile 4000 rpm dönüş hızında yapılan çalışması için bulunan ϑ ve Şekil 4.13'ten alınan akım ve önceden bulunan D^0 değerleri Eş. 2.14'te yerine yazıldığında aktarılan elektron sayısı olarak 1,92 değeri bulunmuştur. Bu değer yaklaşık olarak 2 kabul edilebilir ve ultramikro elektrot kullanılarak bulunan değerler ile

örtüşmektedir. Bu sonuç da ultra mikro disk elektrodu sonuçları gibi hızlı elektron transfer basamağında gerçekleşen elektron sayısını göstermektedir. Bu durum, hızlı elektron transferi basamağında geçen 2 elektronu takiben yavaş elektron basamağında 1 elektron transferi olması ve toplam 3 elektron transferi ile bor bileşiği, elementel bora indirgendiğini göstermektedir.

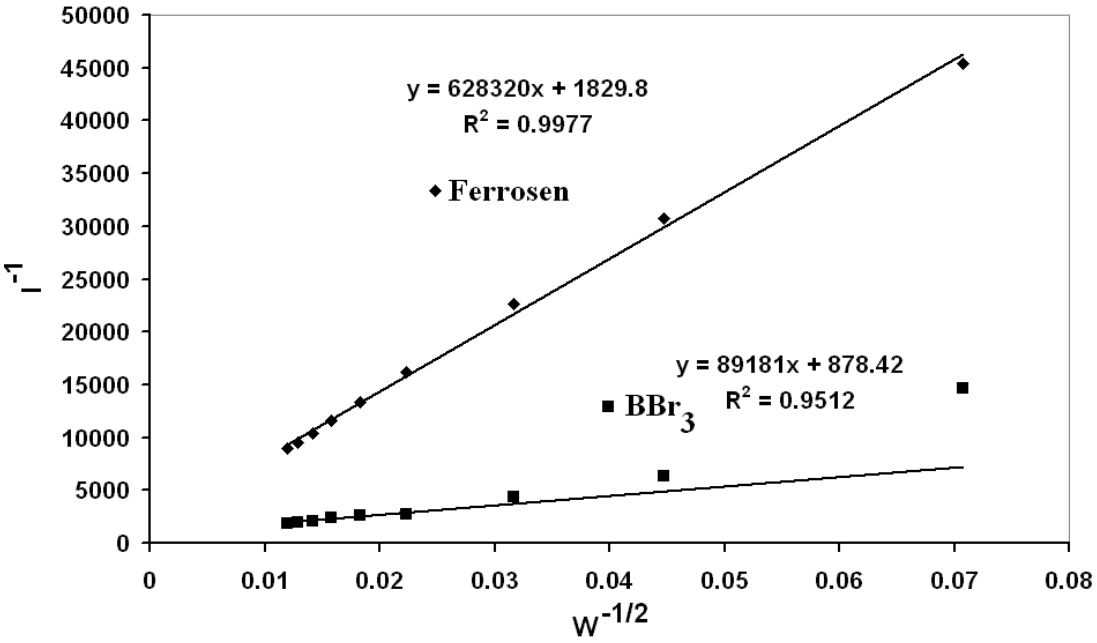
Ayrıca, Şekil 4.13'e bakıldığında ideal bir referans madde olarak ferrosenin yükseltgenmesi neticesinde plato şeklinde bir difüzyon akımı vermiştir. Oysa BBr_3 için durum farklı çıkmıştır. İndirgenme sonrası meydana gelen akımdaki düşüş 7000 rpm gibi çok yüksek tarama hızlarında bile söz konusudur. Bu durum indirgenme ürününün Pt elektrot yüzeyine kuvvetle tutunarak yüzeyden ayrılmadığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Şekil 4.13'te gösterilen voltamogramlar Levich Eşitliği'ne (Eş. 2.14) göre dönme hızının karekköküne karşılık, ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.14 elde edildi. Bu grafikte ferrosen için bir doğru elde edildiği halde BBr_3 için çıkması gereken bu doğru dönme hızı 1000 ile 2000 arasında kırılarak iki doğruya dönüşmüştür. Bilindiği gibi, Levich Eşitliği elektrokimyasal mekanizmaya herhangi bir kimyasal katkının olmadığı durumlarda geçerlidir. Sonuç olarak Şekil 4.14'ten kimyasal bir basamağın elektrokimyasal mekanizmaya katılması gerektiği anlaşılmaktadır ve bu durum önceden değerlendirmesi yapılan dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil 4.14. 1 mM BBr_3 ve ferrosen için alınan DDE eğrilerine ait I-$W^{1/2}$ grafiği.

Dönme hızının artmasıyla beraber elektrot yüzeyinde reaksiyona giren maddeler, ara ürünler veya ürünler, elektrot yüzeyinde yeterince uzun süre kalamazlar. Bu sebepten, yüksek dönme hızlarında kinetik olaylardan doğan kinetik akım iyice ayrılır ve Koutecký-Levich Eşitliği'ne göre (Eş. 2.15) kinetik akım hesaplanabilir. Bu amaçla dönme hızı kare kökünün tersine karşılık akımın tersi grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.15 elde edilir. Eş. 2.15, 1000 rpm'den yüksek tarama hızlarında geçerli olduğu daha önce belirtilmişti. Buna uygun olarak 1000 rpm ve daha küçük dönme hızlarında elde edilen doğrudan sapma görülebilir ve Şekil 4.15'te olduğu gibi doğrunun eğiminin ve kesim noktasının belirlenmesinde doğrudan sapan noktalar dikkate alınmayarak diğer noktalar birleştirilerek bir doğru elde edilmiştir.



Şekil 4.15. 1 mM BBr_3 ve ferrosen için alınan RDE eğrilerine ait I^{-1}-$W^{-1/2}$ grafiği.

Şekil 4.15'teki BBr_3 için elde edilen doğrunun kesim noktasından bulunan $1/I_k$ değeri Eş. 2.16'da yerine konulduğunda k_f değeri $\frac{0,167}{n}$ bulunmuştur. Bu değer ve önceden dönüşümlü voltametri sonuçlarından bulunan α ve η değerleri Eş. 2.17'de kullanılarak heterojen standard hız sabiti olan k^0 değeri $4,079x10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç daha önceden CV sonuçlarından hesaplanan $1,814x10^{-4}$'e oldukça yakın bir değerdir. Anlaşılacağı üzere, DDE ve dönüşümlü voltametri çalışmalarından bulunan elektrokimyasal mekanizmayı ve kinetiği aydınlatmaya yönelik veriler ve hesaplamaların sonuçları birbirini doğrulamaktadır.

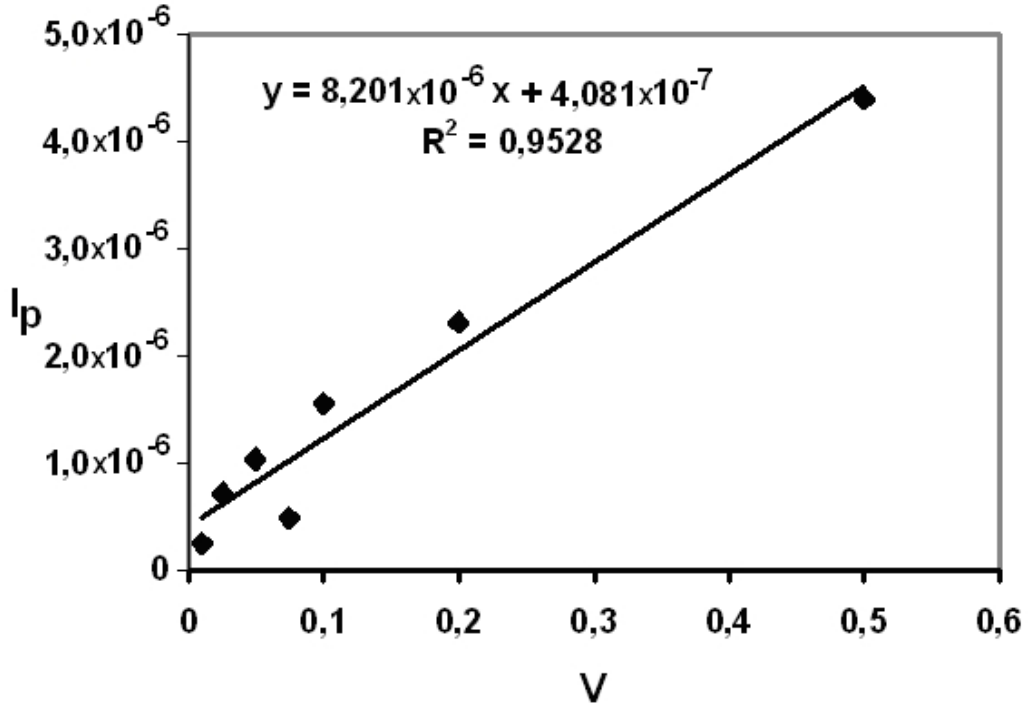
4.1.6. Pt yüzeyine adsorbe olan BBr_3 miktarının hesaplanması

Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen voltamogramlarda görülen -0.85 V civarındaki pikin bir adsorpsiyon piki olduğuna daha önceden karar verilmişti. Adsorpsiyon pikleri için, Eş. 4.1'e göre pik akımıyla tarama hızı arasındaki ilişki doğrusaldır. Doğru şeklinde çıkan I_p-v grafiğinden doğrunun eğimi

kullanılarak, çalışma elektrodu yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplanabilir.

$$I_p = \frac{n^2F^2}{4RT}\upsilon A\Gamma^0 \qquad (4.1)$$

Şekil 4.16'da verilen 0,85 V piki için alınan voltamogramlardan elde edilen veriler doğrultusunda çizilen I_p-v grafiğinin eğimi 8,201x10^{-6} değerindedir. Bu sayı Eş. 4.1'de yerine yazıldığında bulunan Γ^0 1,372x10^{-11} mol/cm^3 değerindedir.

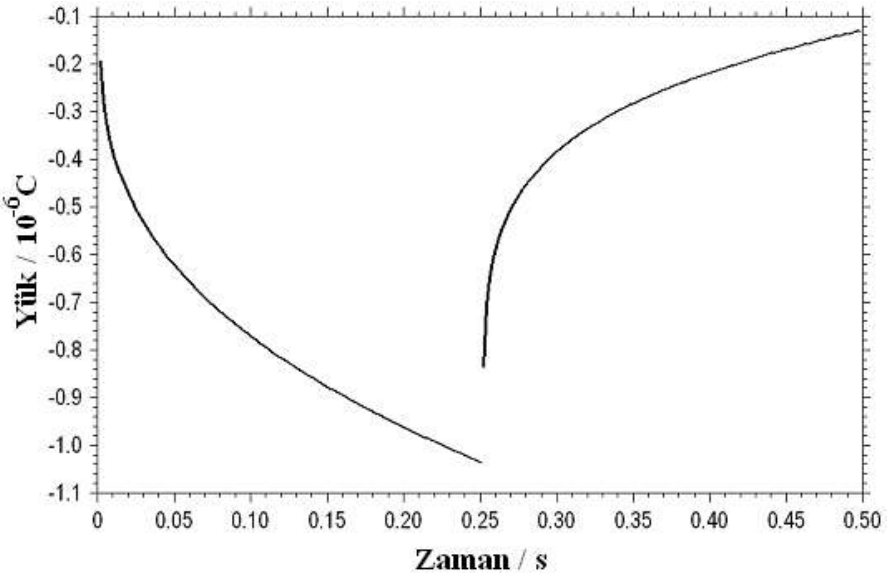


Şekil 4.16. 1 mM BBr_3 ile -0,85 V piki için akımın, tarama hızıyla olan değişimi.

Elektrot üzerine adsorbe olan madde miktarını hesaplamada kullanılan bir başka yöntemde kronokulometrik ölçümdür. -0,6 ile -0,95 V arasında yapılan BBr_3 çözeltisi için yapılan kronokulometrik ölçümden y ekseninin kesim noktasından alınan yük değeri 1,95x10^{-7} C olarak bulunmuştur. Q_{dl} ihmal

edilerek Eş. 2.11'de Q_{ads} olarak kullanılarak adsorplanan BBr_3 miktarı Γ^0 $0.953x10^{-11}$ mol/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

DV ve kronokulometri yöntemleriyle hesaplanan adsorbe olan BBr_3 konsantrasyonu oldukça yakın değerlerdedir ve sonuçlar birbiriyle tutarlıdır.



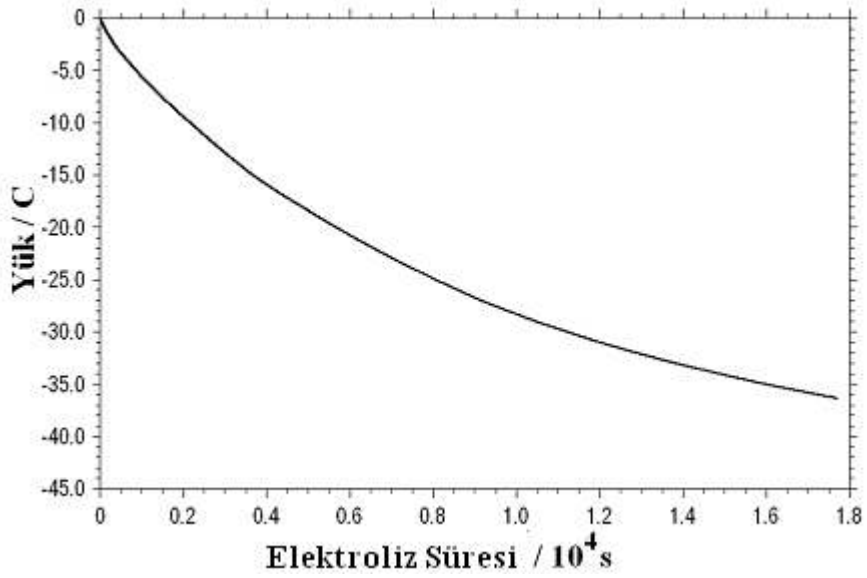
Şekil 4.17. 1 mM BBr_3 için -0,6 ile -0,95 V aralığında alınan kronokulometrik ölçüm sonucu.

4.1.7. Kulometrik olarak aktarılan elektron sayısının bulunması

Yavaş elektron transferinin, toplam elektron transfer sayısının bulunmasını güçleştirdiği daha önceden belirtilmişti. Bulk elektroliz yoluyla kulometrik ölçüm almak son derece basit ve güvenilir bir tekniktir. Bu yöntemle hızlı ve yavaş basamaklardaki aktarılan toplam elektron sayısını bulmak mümkündür. Bunun için Faraday Yasası'ndan faydalanılır. Şekil 4.18'de anot ve katot bölmelerinin poröz bir diskle ayrılarak yapılan kulometrik çalışmaya ait sonuç verilmektedir. Kulometri çalışması, 0,01 M BBr_3 ihtiva eden 11,0 mL'lik DMF çözeltisinde, poröz bir diskle birbirinden ayrılmış spiral Pt tel çalışma ve karşıt elektrotları kullanılarak yapıldı. Ag/Ag^+ (0,01 M) organik ortam referans

elektroduna karşı -1,85 V'luk sabit bir gerilim uygulanarak elektroliz gerçekleştirildi.

Elektroliz neticesinde toplam geçen yük miktarı, 35,2 C ve buna karşılık gerçekleşen elektron transferi sayısı da 3,32 olarak bulundu. Bu değer BBr_3'ün elektrokimyasal yoldan indirgenmesi için gerektiği öngörülen 3 elektron sayısını vermektedir.

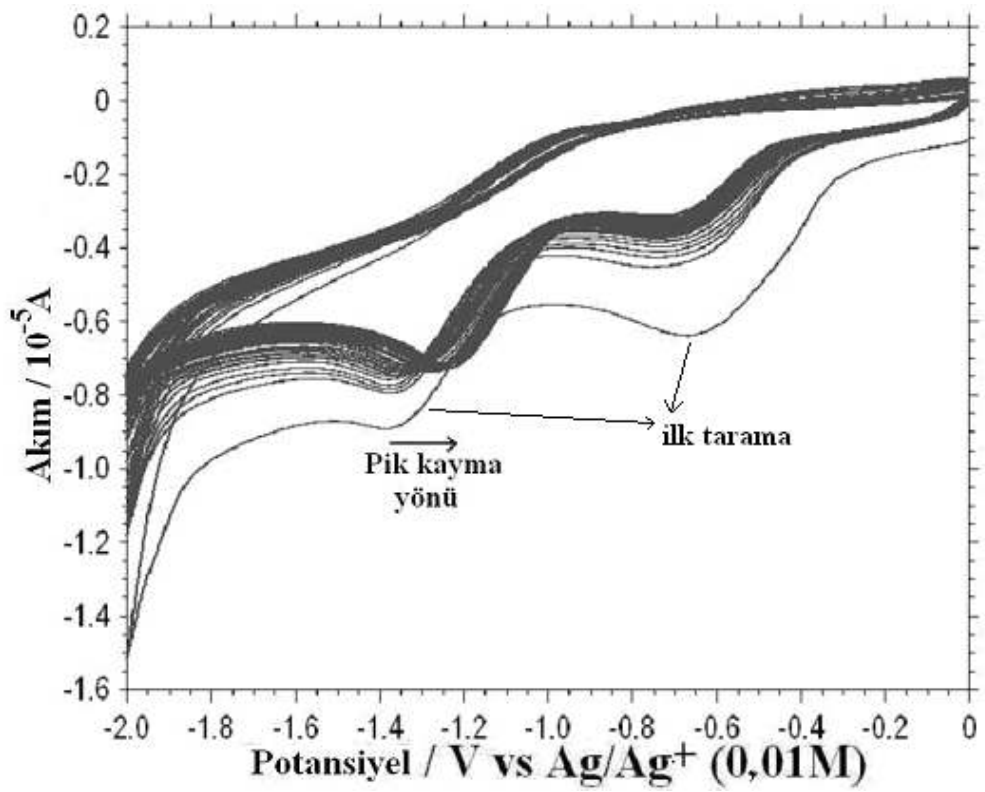


Şekil 4.18. 11,0 mL 0,01 M BBr_3 içeren DMF çözeltisinden alınan kulometrik ölçüm için zamana karşılık geçen yük grafiği.

4.1.8. Pt çalışma elektrodu üzerinde yapılan çoklu dönüşümlü voltamogramlar

Çalışma elektrodu üzerinde peş peşe yapılan potansiyel taramaları, uygulanan gerilim altında elektrot yüzeyinin değişip değişmediğini gösteren sonuçlar verir. BBr_3 içeren çalışma çözeltisinden Pt disk çalışma elektrodu kullanılarak 50 mV/s tarama hızında birbirini takip eden 50 potansiyel taraması yapılmış ve voltamogramlar Şekil 4.19'da sunulmuştur. Şekil 4.19'da -1,45 V civarındaki pikin önce bir miktar akım yönünde azaldığı daha sonra da sabitlenerek pozitif potansiyele doğru kaydığı, -0,8 V civarındaki

pikin ise sadece akım yönünde azaldığı gözlenmektedir. Bu, -1,45 V civarında uygulanan potansiyele bağlı olarak meydana gelen reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyinin değiştiği sonucunu gösterir. Bu potansiyel altında meydana gelen reaksiyon sonucunda oluşan ürünün elektrot yüzeyinde kaldığı da Şekil 4.19'dan anlaşılmaktadır. Özellikle pik potansiyelindeki pozitife doğru kayma son derece önemlidir. Çünkü, yüzeyde meydana geldiği düşünülen birikme esnasında elektrot yüzeyinin yapısı değişir [84]. Böylece elektrodun yüzeyine biriken maddenin yapısına benzer ve yüzeyde meydana gelen birikmenin devam etmesi kolaylaşır [85]. Bu durum elektrokimyasal işlem için potansiyelde azalma olarak karşımıza çıkar.

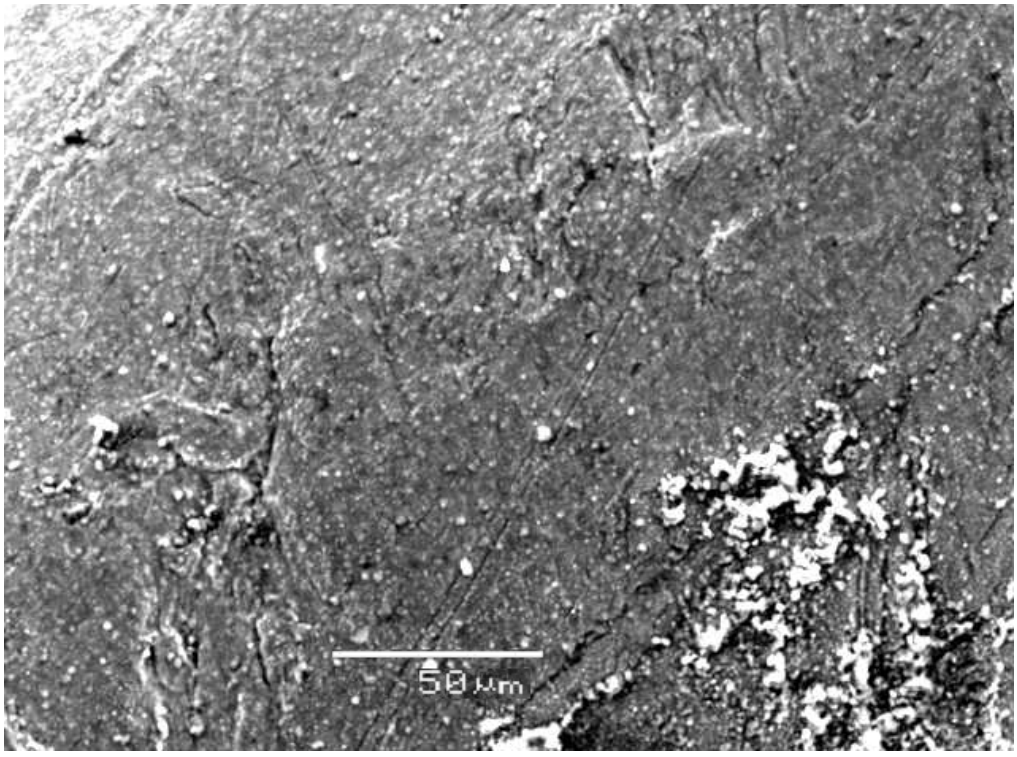


Şekil 4.19. 1 mM BBr_3 içeren DMF çözeltisinde yapılan 50 dönüşümlü voltamogramın üst üste çakıştırılmış şekli.

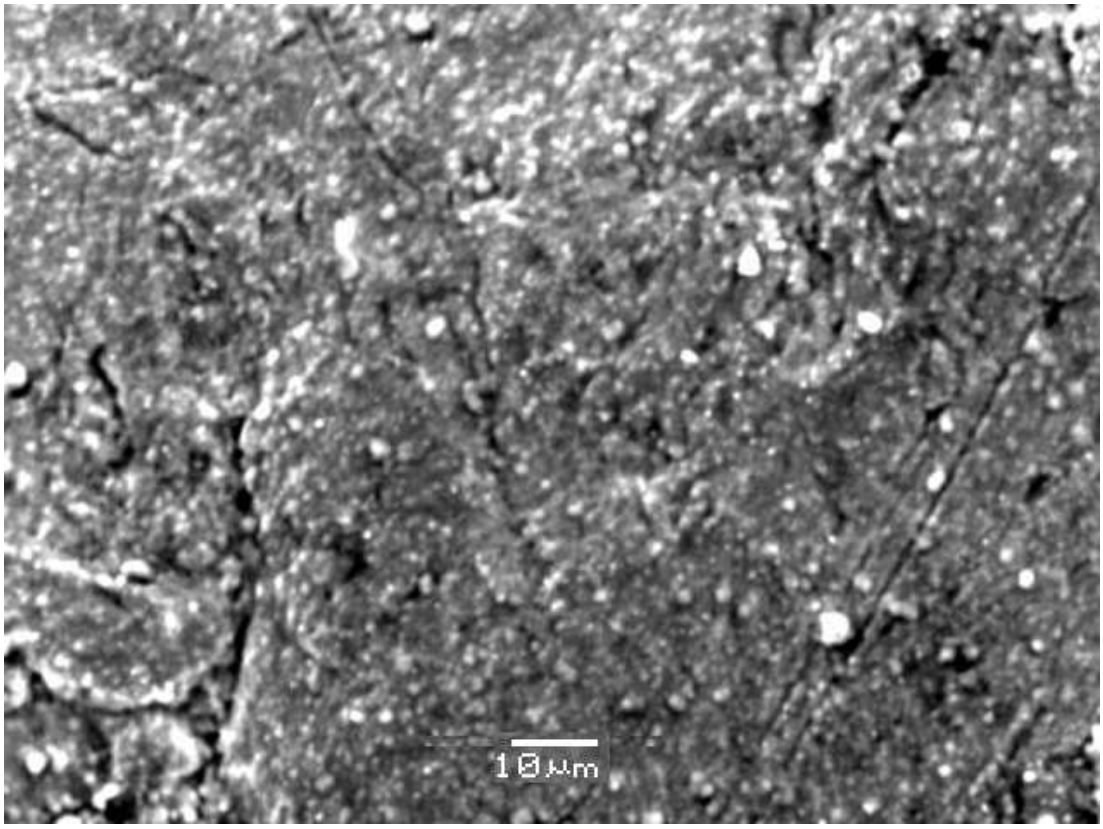
4.2. Pt Elektrot Üzerine Elementel Borun Biriktirilmesi

Elektrokimyasal olarak BBr_3'ün indirgenmesi esnasında geçen elektron sayısı, beklendiği gibi yaklaşık olarak 3 değerinde bulunmuştur. Tez

kapsamında çalışılan BBr_3'ün indirgenmesi sonucunda oluşan elementel borun elektrot yüzeyindeki varlığı, beklenen sonucu destekleyen önemli bir bulgudur. Bu amaçla 1,0 cm x 1,0 cm boyutlarındaki Pt levha üzerine daha önceden belirlenen şartlarda sabit potansiyel uygulamasıyla elementel bor biriktirilmiştir. Uygulanan potansiyelin seçiminde daha Şekil 4.1'de verilen CV sonuçlarından faydalanılmıştır. -1,45 V civarında olduğu tespit edilen +3 değerli borun indirgenmesine karşılık, kaplama potansiyeli aşırı gerilim dikkate alınarak -1,60 V olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 16 saat süren kaplama sonucunda elde edilen kaplamaya ait SEM fotoğrafları Resim 4.1 ve Resim 4.2'de sunulmaktadır.



Resim 4.1. Pt levha üzerine biriktirilen elementel bora ait SEM fotoğrafı (500x).



Resim 4.2. Pt levha üzerine biriktirilen elementel bora ait SEM fotoğrafı (1000x).

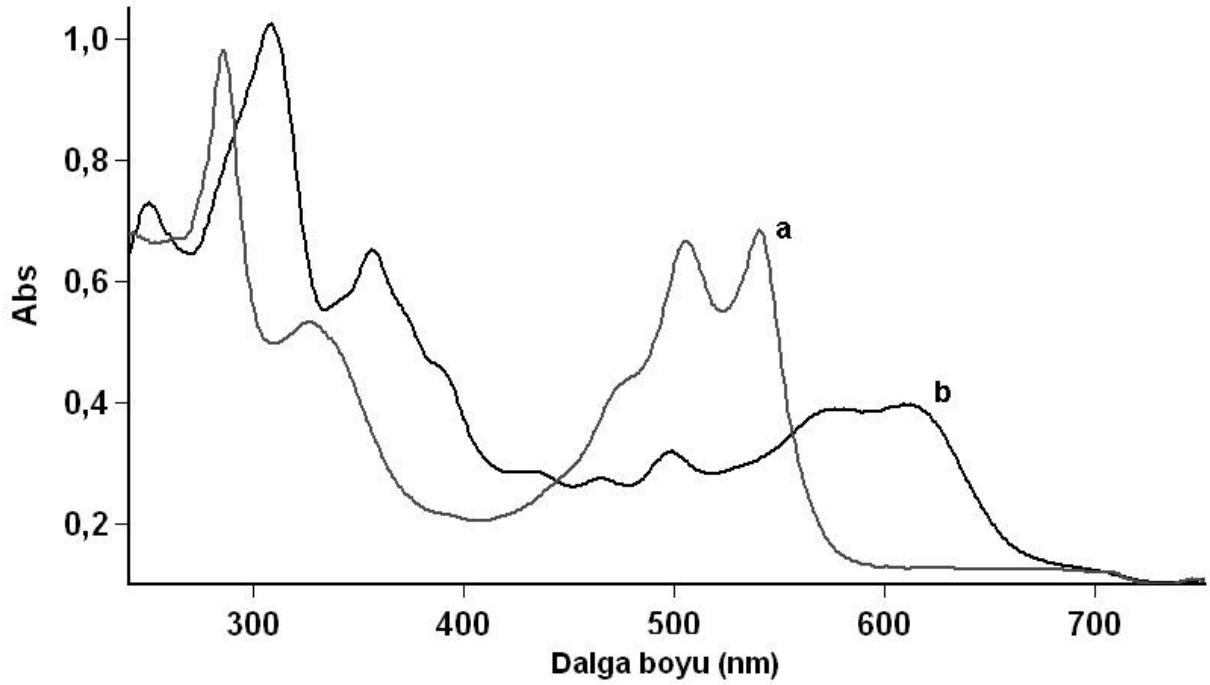
SEM fotoğraflarından elde edilen kaplamanın yerel kırıklar içerdiği görülmektedir. Bu durum kaplamaların tek düzeliğini olumsuz etkilemektedir. Daha kalın kaplamalar yapıldığında ise kaplama yüzeyi pütürlü olmakta ve kaplama kolayca kalkmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda kalın kaplamanın kaldırılan üst tabakasının altında daha düz ve pütürsüz kaplama açığa çıkmıştır. Bu durum, iletkenliği düşük (bazı kaynaklarda yarı iletken olarak kabul edilen) borun iletkenliği daha iyi olan metal yüzeyinde kolayca indirgenerek metale tutunduğu, sonraki birikmelerde ise yüzeydeki kimyasal potansiyel farkından dolayı pütürlü bir kaplamanın oluştuğu düşünülmektedir.

Sulu çözeltilerdeki bor varlığı elektrokimyasal ve spektrokimyasal yöntemlerle ppm mertebesinde tayin edilebilmektedir [86]. Yüzeyde meydana gelen kaplamanın elementel bor olduğunu belirlemek amacıyla yüzeydeki kaplama

kazınarak sıcak nitrik asitte çözülmüş, sonra bu çözeltideki bor miktarı dikkate alınarak ve yöntemin kolay uygulanır oluşu nedeniyle spektrofotometrik yoldan [87] nicel olarak tayin edilmiştir.

Elektrokimyasal biriktirme sonrasında oluşan elementel bor kolorimetrik yöntemle spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Spesifik bir organik maddeyle borik asitin verdiği kompleksin belirli bir dalga boyunda absorbansının ölçülmesiyle nitel ve nicel bor analizi yapılabilmektedir. Kompleksleştirici olarak kurkumin, karmin [87], metilen mavisi ve azomethine-H ile diğer kinolizarin, arsenazo kristal viyole reaktifleri kullanılmaktadır.

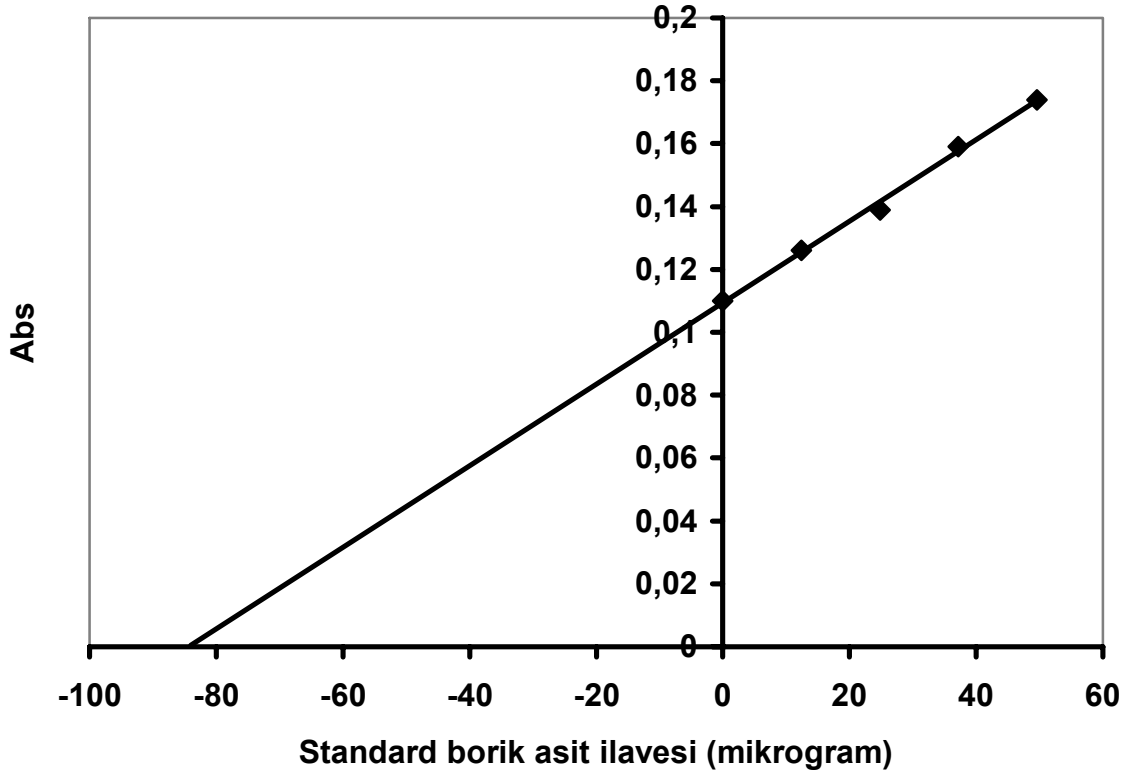
Karmin reaktifinin metanolde çözeltisi (kütlece yüzde 0,5) hazırlandı. Bu çözeltinin 200-800 nm dalga boyu aralığında spektrofotmetrik taraması yapıldı (Şekil 4.20.a). Bu çözeltiye yaklaşık 10^{-3} M olacak şekilde 0,01 M'lık sulu borik asit stok çözeltisinden ilave edildi ve aynı şartlarda spektrofometrik taraması yapıldı (Şekil 4.20.b). Spektrofotometrik ölçümlerde Varian Carry 50 UV-GB Spektrofotometresi cihazı kullanıldı. Literatürde verildiği gibi [88] borik asit-karmin kompleksine ait dalga boyu 615 nm olan yeni bir pik gözlendi ve spektrofotometrik yolla bor tayininde bu dalga boyunda yapılan ölçümler için standart ilavelere karşılık gelen absorbans değerleri kullanıldı.



Şekil 4.20. Karmin reaktifinin (a) ve borik asit – karmin kompleksinin (b) UV-GB spektrumları.

Pt yüzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen birikme kazınarak yüzeyden alındı ve sabit tartıma getirilmiş 10 mL'lik bir beher içerisine alındı. İki defa diklorometan ile yıkanarak içerdiği artıklar uzaklaştırıldı. Sonra, 100 ^{o}C'lik etüvde 6 saat boyunca bekletilerek kurutuldu ve sabit tartıma getirildikten sonra 0,0084 g tartıldı. Tartılan örnek üzerine 1 mL HNO_3 (Sigma Aldrich, ultra saf) ilave edilerek ısıtıldı ve katı tamamen çözüldükten sonra soğutuldu ve saf su ilave edilerek toplam hacim 25 mL'ye tamamlandı. Bu işlemler sırasında çözünürleştirme sonucunda oluşacak olan borik asitin su içerisindeki çözünürlüğünün 25 ^{o}C sıcaklıkta 5,75 g H_3BO_3 / 100 g su olduğu dikkate alındı. 25 mL'lik çözeltiden 1 mL alınarak iki defa yapılan 1/10'luk seyreltmelerle 100 kat seyreltildi. Seyreltilen numune çözeltisinde 4,5 mL alındı ve 0,5 mL karmin reaktifi eklendi ve oluşan kompleksin 615 nm de absorbansı ölçüldü. Bu çözeltiye dört defa 20 µL 0,01 M'lık stok borik asit ilave edilerek 615 nm değerinde absrobans değerleri üçer defa ölçüldü ve bu değerlerin ortalaması konsantrasyona karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.21). Numunedeki borik asit miktarı grafik kullanılarak 84 ± 2 µg olarak bulundu. Seyreltmeler ve borik asit/bor çevirme faktörü dikkate alındığında ve yüzeyde

biriken maddenin elementel bor olduğu düşünüldüğünde başlangıçta bulunması gereken miktarın 0,0082 gram olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuca göre % 2,38 lik bir negatif hata çıkmıştır. Oldukça yüksek bir doğrulukta elde edilen bu sonuca göre yüzeyde bulunan birikintinin çok büyük bir kısmının elementel bor olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.21. Elektrokimyasal biriktirilen ve çözeltisi hazırlanan örneğin 615 nm dalga boyunda standart ekleme kalibrasyon grafiği.

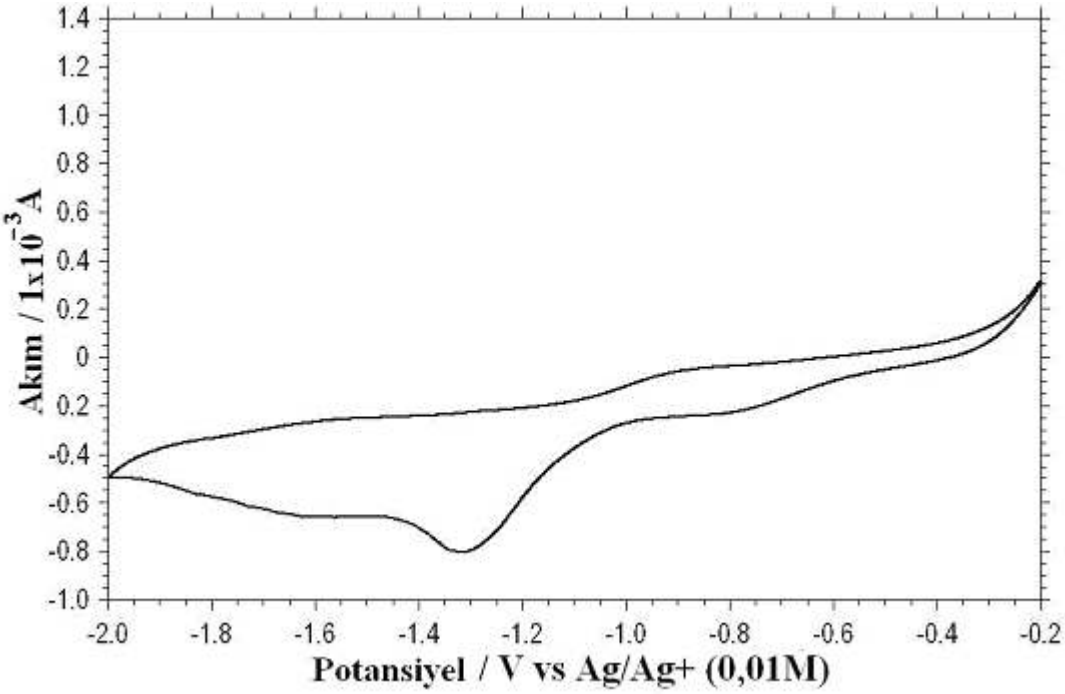
4.3. Ti Alaşımı ile Yapılan Çalışmalar

4.3.1. Ti alaşımı ile yapılan elektrokimyasal çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmanın yapılacağı çözelti içinde elektriksel temasın sağlanması amacıyla, Ti6Al4V diskleri dikkatlice Pt tele lehimle tutturuldu. Bu temas mümkün olduğunda elektrodun en tepe kısmından yapılmaya

çalışılarak, kaplamaya lehimden gelebilecek olumsuz etkiler önlenmeye çalışıldı.

Ti alaşımı diski parlatıldıktan sonra, argon gazıyla oksijeni temizlenmiş 0,1 M BBr_3 içeren 0,25 M TBATFB destek elektrolitli 50 mL'lik DMF çözeltisine daldırıldı ve zaman kaybetmeden CV çalışması başlatıldı. 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV çalışmasına ait voltamogram Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



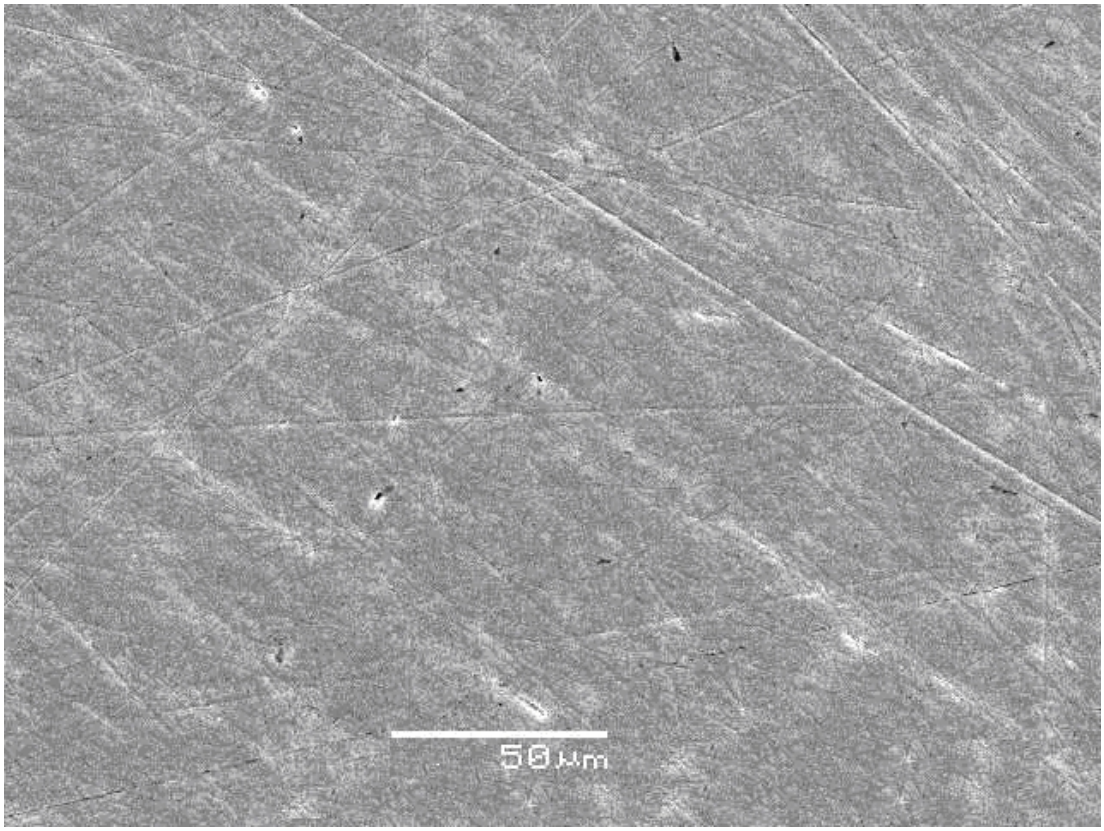
Şekil 4.22. Ti6Al4V diski için 0,1 M BBr_3 çözeltisinden alınan dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.22 ve Pt elektrot için alınan Şekil 4.1 birbirine oldukça benzemektedir. Şekil 4.22'deki -0,8 V pikinin Pt çalışma elektroduyla yapılan çalışmada olduğu gibi bir adsorpsiyon piki, -1,3 V pikinin ise +3 değerlikli borun indirgenerek elementel bora dönüştüğü indirgenme piki olduğu düşünülmektedir. 0,1 M oldukça yüksek bir konsantrasyon olduğundan adsorpsiyon etkileri çok daha kolay gözlenebilmektedir. Bu bakımdan -1,3 V sonrasındaki -1,6 V civarındaki omuz şeklinde çıkan pikin de reaksiyon

ürününden kaynaklanan adsorpsiyon piki yada elektrot yüzeyinin birikme sonucunda değişerek BBr_3'ün indirgenmesine ait bir pik olduğu düşünülmüştür.

4.3.2. Ti alaşımı üzerine elektrokimyasal yolla bor biriktirilmesi

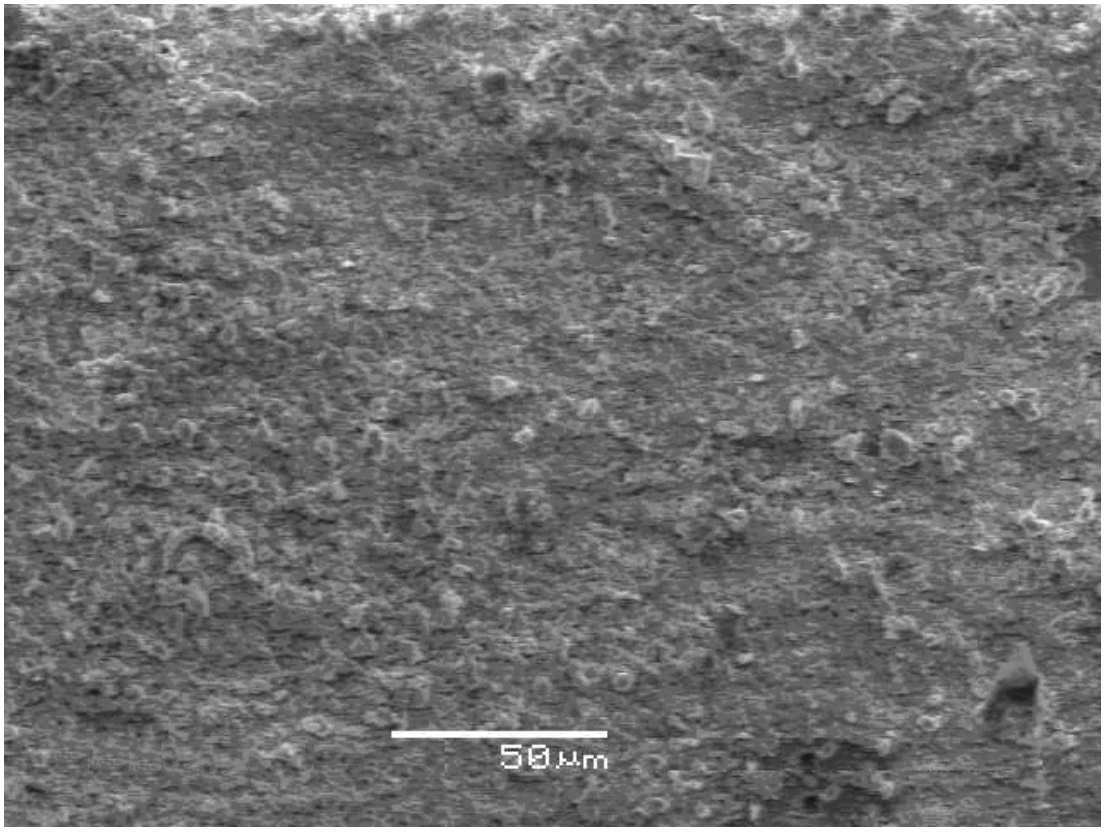
Parlatma işlemi yapılan Ti alaşımı disklerine ait SEM fotoğrafları Resim 4.3'te gösterilmektedir. Parlatılan Ti alaşımı üzerine Kısım 4.3.1'de bahsedilen elektrokimyasal çalışma şartlarında sabit potansiyel uygulamasıyla biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.3. Parlatılan Ti6Al4V alaşımına ait SEM fotoğrafı (500x).

Kaplama potansiyeli Şekil 4.22'de görülen ve borun indirgenme piki olduğuna karar verilen -1,3 V pikine göre daha negatif bir değer olan -1,6 V olarak belirlendi. Bu potansiyelde yaklaşık 16 saat süreyle çözelti karıştırılmaksızın

bekletilen disk, bu süre sonunda biriktirme çözeltisinden alınarak diklormetan çözücüsünde bekletilerek biriktirme çözeltisinden gelen safsızlıkların uzaklaştırılması amaçlandı. Bu işlem üç defa tekrarlandı. Sonrasında biriktirme yapılan diskler 120 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilerek diklormetan ve uçucu diğer kimyasallar tamamen uzaklaştırıldı. Bu şekilde bor biriktirilen diske ait SEM fotoğrafı Resim 4.4'te gösterilmektedir.

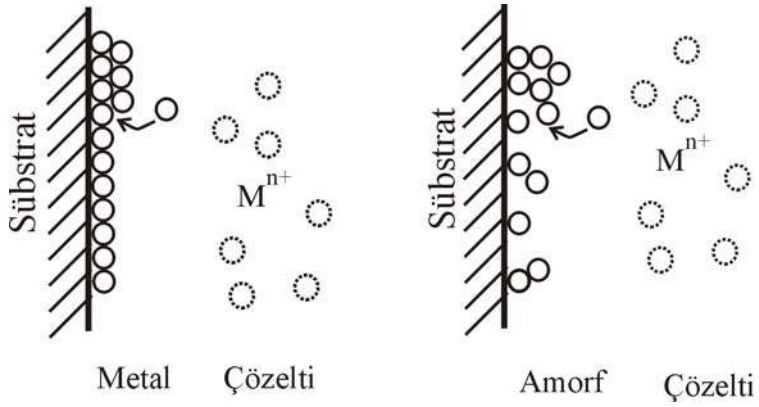


Resim 4.4. Bor biriktirilen Ti6Al4V diske ait SEM fotoğrafı (500x).

Elektrokimyasal olarak bor biriktirilen Ti alaşımının yüzeyinde bulunan bor taneciklerinin büyüklüğü mikrometre düzeyindedir. Alaşım yüzeyini tamamen örttüğü ve kaplamanın oldukça tekdüze dağıldığı Resim 4.4'ten anlaşılmaktadır. Bir kaplamanın özelliklerini ifade eden en önemli kriterlerden bir tanesi de kaplamanın tek düzeliğidir. Resim 4.1'deki Pt üzerine yapılan bor biriktirme çalışmasına ait SEM fotoğrafında çok daha küçük tanecik boyutunda kaplama yapılmasına rağmen kaplamada yer yer bulunan

kırıkların ve oyukların kaplamanın tek düzeliğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Yapılan bor biriktirme çalışması için daha küçük tane boyutuna sahip kaplamanın daha tek düze olmasının gerekmediği, kaplamanın homojenliğini daha çok biriktirmenin yapıldığı malzemenin kendine has özelliklerinin belirlediği anlaşılmaktadır. Ancak, aynı türden malzemeye yapılan bir kaplama için küçük tanecik boyutundaki kaplamalar büyük tanecik boyutuna göre daha tek düze kaplamalar verdiği söylenebilir.

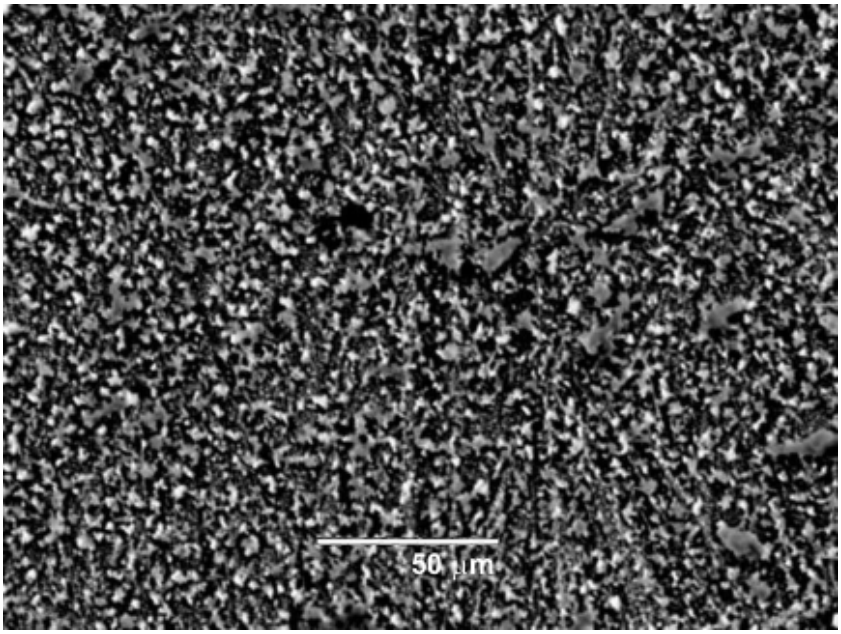
Elektrokimyasal biriktirme, çözeltideki iyonların elektrik alanı varlığında elektrot üzerine hareketiyle başlayan bir süreçtir. Devamında elektron aktarımı gerçekleşir. Meydana gelen yük boşalımını takiben indirgenmiş ürün elektrot üzerinde tutunur. Bu olayın şematik gösterimi aşağıda gösterilmektedir:



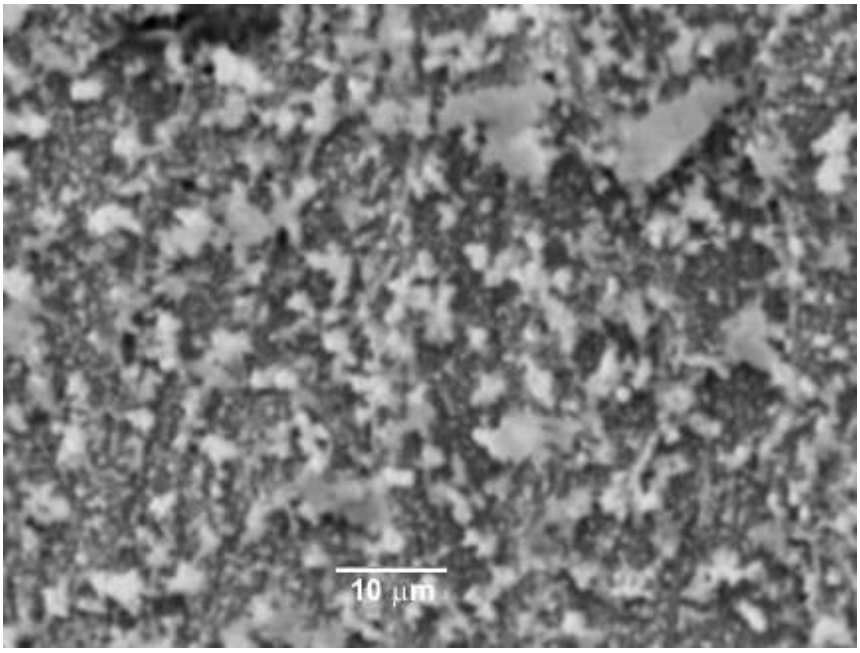
Şekil 4.23. Elektrokimyasal olarak indirgenen iyonların elektrot üzerinde birikmeleri; a) Metalik birikme, b) Amorf birikme.

Elektrot üzerinde biriken metal atomu yüzeye adsorplanarak tutunabilir. Bu durumda yüzeyde biriken bu atoma adsorplanan atom anlamına gelen ad-atom adı verilir. Ya da yüzeyde biriken atomlar yan yana gelerek kristallenirler ve yüzeyde metalin özelliklerini taşıyan kristalin bir yapı meydana gelir. Her iki durumda da kaplama yapılan malzeme yüzeyinin özellikleri değiştirilmiş olur. Ad-atom meydana gelmesi durumunda, kristal yapıdan farklı olarak aynı zamanda kaplama yapılan taban malzemenin

yüzeyi bir miktar açıkta kalır ve bu malzemeye ait özellikler yanında ad-atomun da özellikleri beraber gözlenir. Elektrokimyasal biriktirmenin devam etmesi halinde ad-atom birikimi de devam eder ve herhangi bir kristallenmeyi sağlayıcı etki uygulanmaması durumunda meydana gelen kaplama amorf yapıda gerçekleşecektir. Buradan, elektrokimyasal biriktirmenin başlangıç safhalarının araştırılmasının önemi açığa çıkmaktadır. Çünkü biriken atomlar yüzeyde kristal yapı oluşturdukları taktirde üzerine devam eden birikim de kristal yapıya katılarak devam etmesi beklenir.



(a)



(b)

Resim 4.5. Ti6Al4V üzerinde meydana gelen ilk bor birikimini gösteren SEM fotoğrafları; a) 500x, b) 1500x.

Resim 4.5'ten Ti alaşımı üzerindeki birikimin metalin yüzeyini tamamen örtmediği ve birikimin yer yer topaklar şeklinde oluştuğu anlaşılmaktadır. Elde edilen kaplamaların elle yapılan muayenelerinde de yüzeyde meydana gelen toz şeklindeki kaplamanın dayanıklı olmadığı görülmüştür.

4.3.3. Bor kaplı Ti6Al4V alaşımının ısıl işleme tabi tutulması

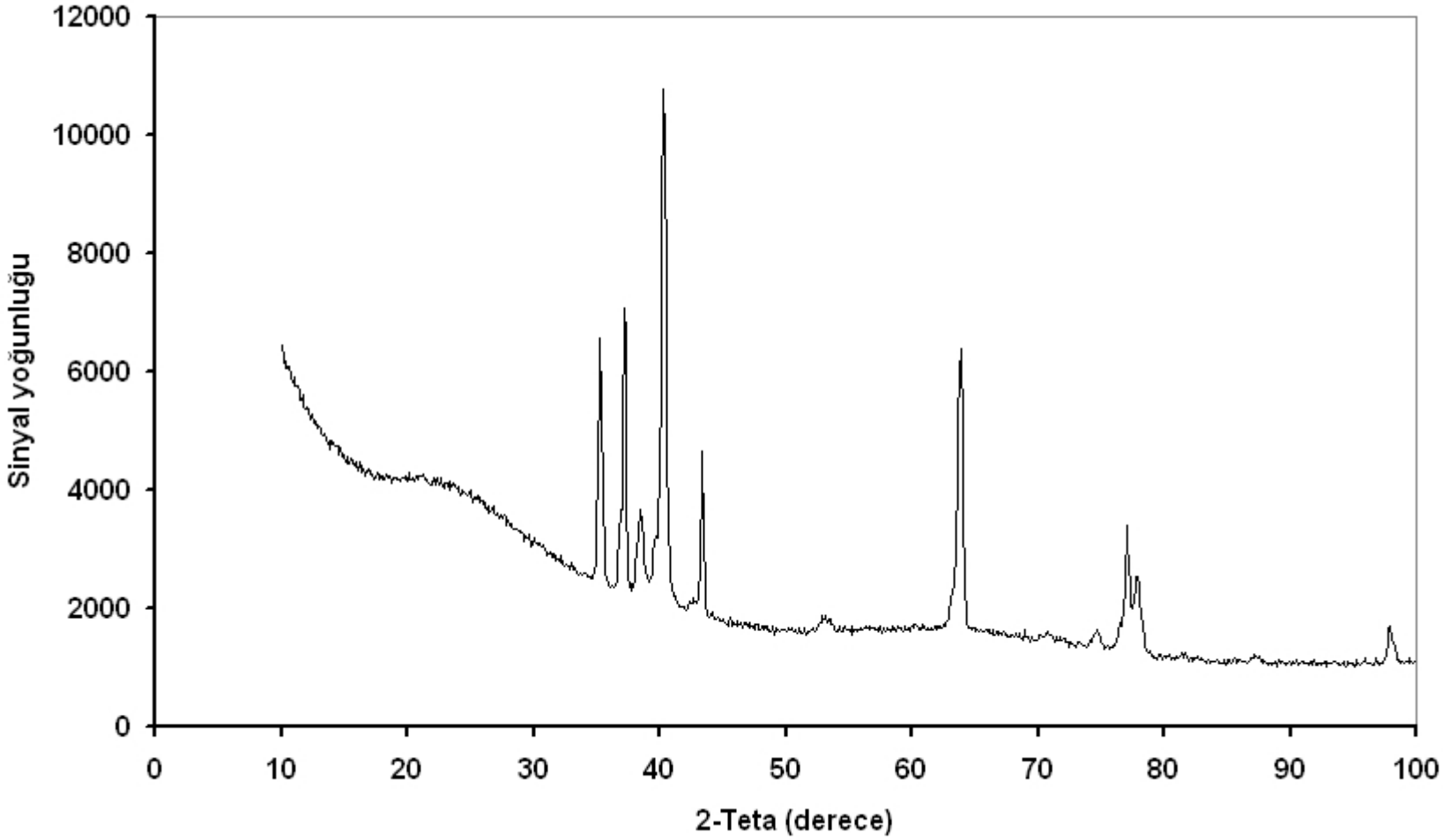
Daha önceden de belirtildiği gibi borlama işlemi birkaç basamaktan meydana gelmektedir: Bunlardan ilki taban malzeme yüzeyinde borun oluşması, yüksek sıcaklığın etkisiyle yüzeydeki borun taban malzeme içine doğru difüzlenmesi ve metale bağlanarak dayanıklı borürlerin meydana gelmesi. Borlama işleminin gerçekleştirileceği sıcaklık, borlama yöntemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Borlamada kullanılacak malzeme bor oksidi gibi yüksek sıcaklıkta eriyik haline geliyorsa, erime noktasının üzerinde bir ısıl işleme tabi tutulmalıdır ki erime sonrasında bor oksidi bozunarak taban malzeme yüzeyinde bor elementini oluştursun. Her durum için borlama işlemi esnasında taban malzeme yüzeyinde elementel bor oluşumuna ihtiyaç vardır.

Difüzyon, maddenin az yoğun ortamdan çok yoğun ortama doğru göçü olarak özetlenebilir. Ancak gaz karışımlarında olduğundan farklı olarak bir katının başka bir katı içerisinde difüzyonu için yüksek sıcaklık şarttır. Ayrıca gazlardan farklı olarak katıların birbiriyle karışmaya yatkın olmaları gerekmektedir. Bu durum iki maddenin birbirine karşı afinitesi olarak adlandırılır.

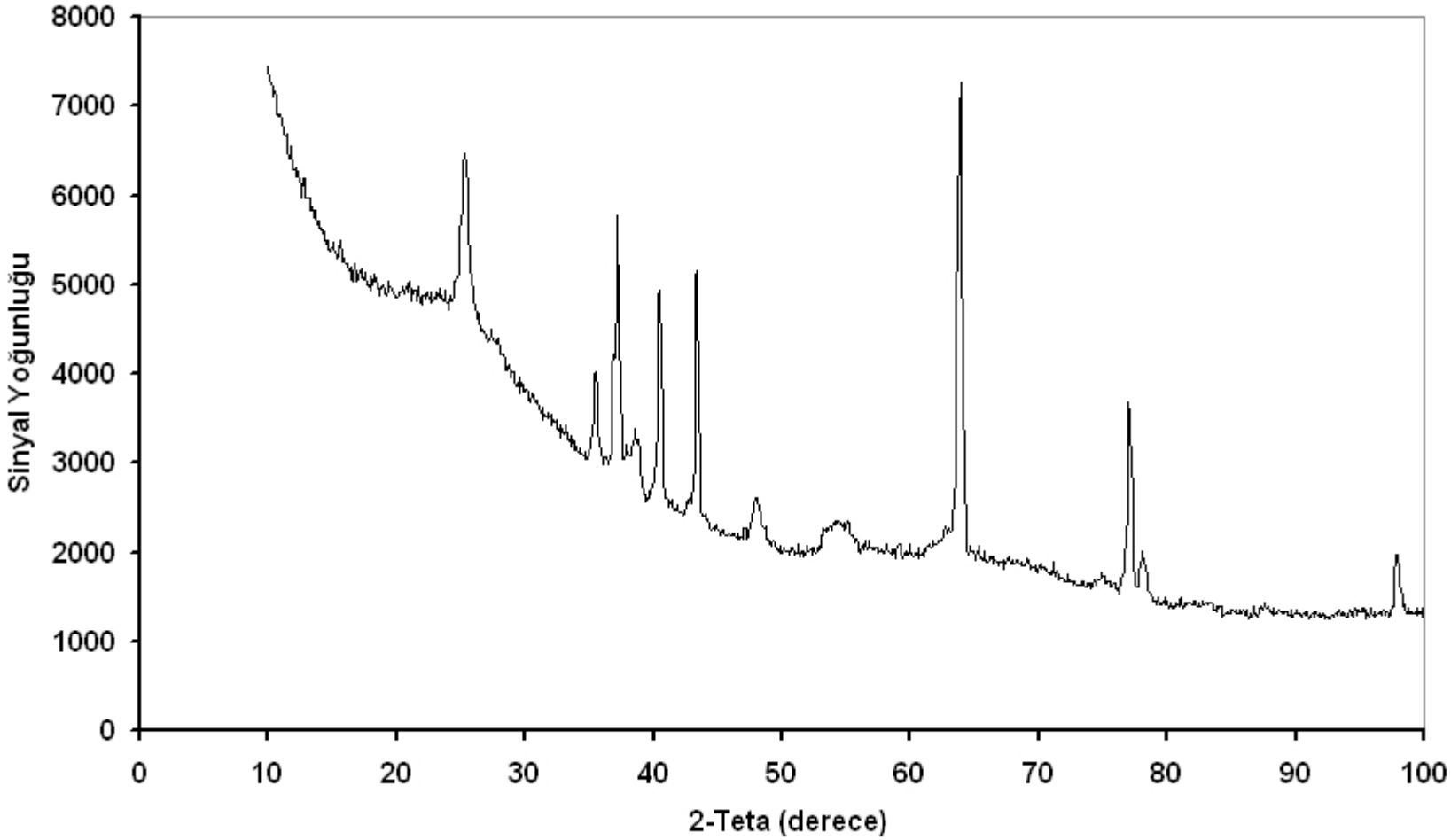
Difüzyon işleminin gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklık taban malzeme malzemenin yapısını bozabileceğinden mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta ve kısa zamanda gerçekleştirilmelidir.

Literatürde, Ti tozlarının ve alaşımlarının borlanması işlemi 1000-1200 ^{o}C gibi sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [51, 53]. Bu sıcakların altında borlamanın gerçekleşmesi taban malzemedeki bozulmaları önlediği gibi sanayi uygulamaları açısından maliyetlerin düşmesine neden olacaktır. Bu amaçla, elektrokimyasal olarak bor biriktirilmiş Ti alaşımları 500, 700 ve 900 ^{o}C gibi literatürdeki sıcaklıkların çok daha altında ısıl işleme tabi tutularak yüzeylerinde meydana gelen borür oluşumları incelenmiştir. 300 ^{o}C ve altı sıcaklıklarda ise herhangi bir borlamanın meydana gelmediği ve önceden

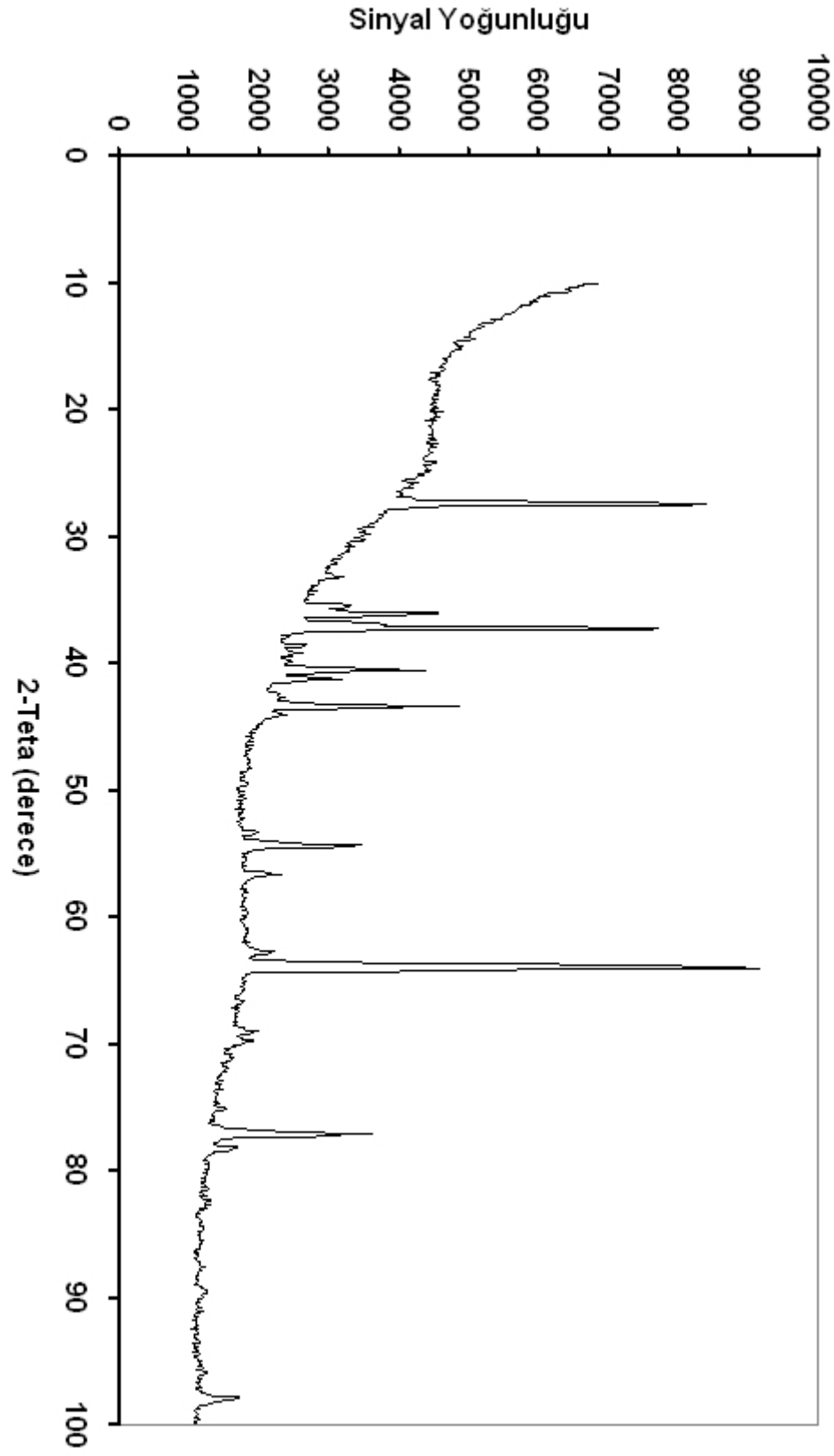
biriktirilen borun alaşım yüzeyinden kolayca ayrılmasından anlaşılmıştır ve 500 ^{o}C sıcaklığın altında yapılan çalışmalara ait sonuçlar sunulmamıştır. Isıl işlem süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Isıl işleme tabi tutulan malzemelere ait XRD sonuçları Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de sunulmaktadır. Herhangi bir biriktirme ve ısıl işlem uygulanmamış Ti6Al4V alaşımına ait XRD sonucu ise Şekil 4.24'te sunulmuştur.



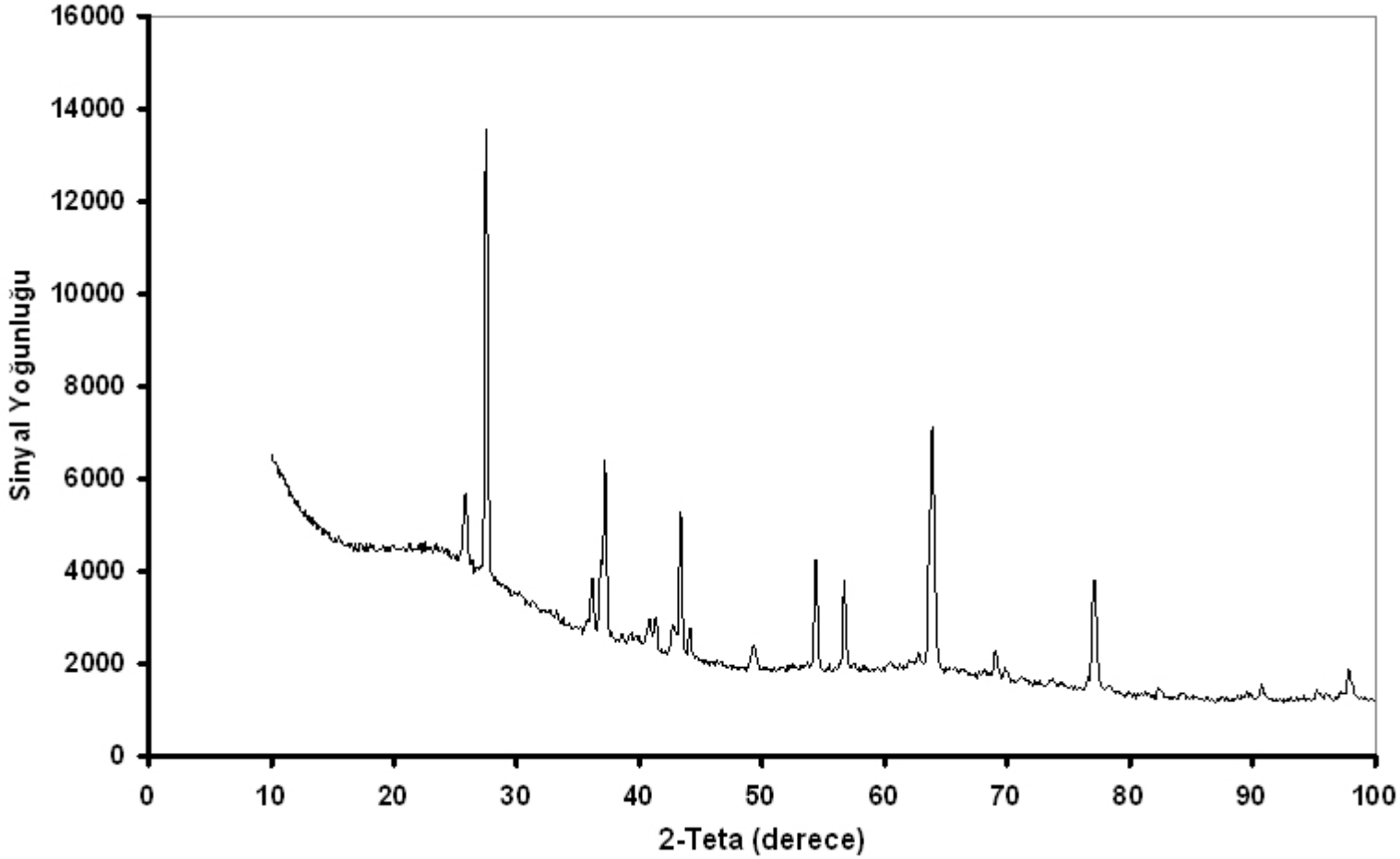
Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımına ait XRD sonucu.



Şekil 4.25. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu.



Şekil 4.26. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu.



Şekil 4.27. 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımı diskine ait XRD sonucu.

Şekil 4.24'ten Ti6Al4V alaşımına ait karakteristik piklerin 2-teta 36^o, 44^o, 65^o, 77^o ve 79^o'de yer aldıkları görülmektedir. Borlanma ürünü olan TiB ve TiB_2 de 2-teta 44^o'de yer aldığından, değerlendirmeye alınmamıştır. TiB'e ait piklerin 2-teta 49^o, 54^o ve 69^o'de yer aldığı, TiB_2'e ait piklerin de 2-teta 25^o, 27^o, 49^o, 59^o ve 70^o'e bulunduğu XRD cihazının bilgi bankasından ve literatürdeki pek çok çalışmadan bulunmuştur.

Şekil 4.25'te 500 ^oC sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan bor kaplı Ti alaşımına ait XRD sonucu verilmektedir. Şekil 4.25'ten 2-teta 25^o'de bulunan pik TiB_2 oluşumuna aittir. Bu pikin her iki kristal oluşumunu da gösterdiğine karar verilmiştir. Ayrıca 2-teta 54^o ve 56^o'de oldukça yaygın olarak bulunan küçük pik sırasıyla TiB ve TiB_2 oluşumunu göstermektedir.

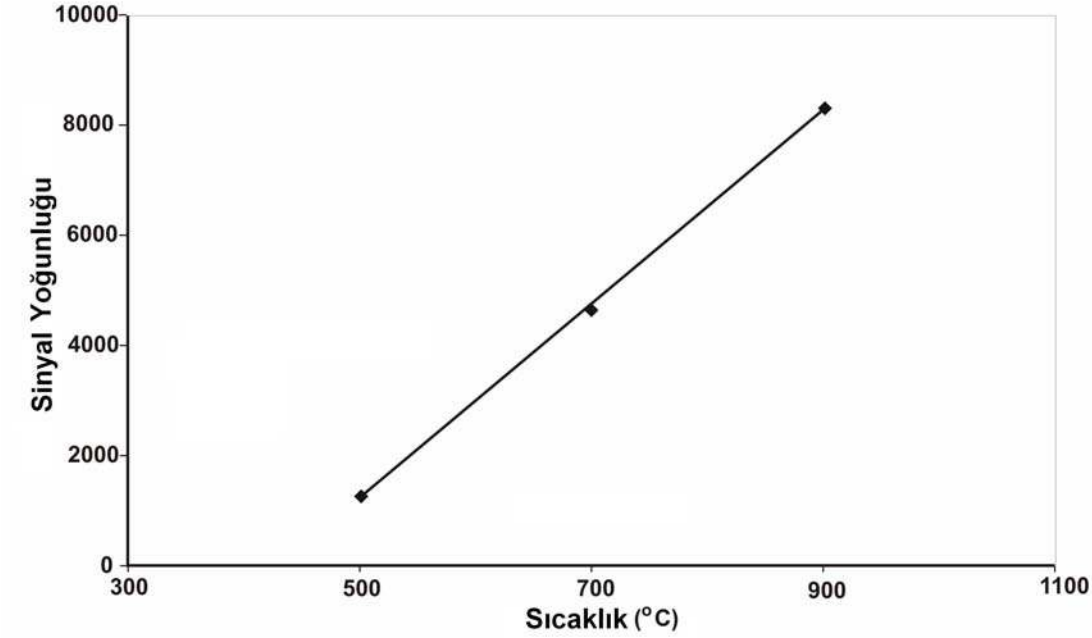
Şekil 4.26'da bulunan 700 ^oC ısıl işleme tabi tutulan kaplamaya ait XRD sonucundan 2-teta 27^o'de bulunan TiB_2 pikinin, Şekil 4.30'daki 25^o pikine göre daha büyük olduğu TiB_2 oluşumunun sıcaklıkla beraber arttığını göstermektedir. 2-teta 54^o'de bulunan pik TiB, 56^o'deki ise TiB_2 oluşumuna bağlanmıştır. 2-teta 69-70^o civarındaki iki pikin de sırasıyla TiB ve TiB_2 oluşumundan ileri geldiği belirlenmiştir.

900 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören kaplama için alınan ve Şekil 4.27'de sunulan XRD sonucundan 2-teta 27^o'de bulunan ve TiB_2'e ait pikin, Şekil 4.26'dakinden çok daha büyük oluşu, sıcaklık artışıyla beraber beklendiği gibi TiB_2 oluşumunun da arttığını göstermektedir. Bunun yanında 2-teta 25^o'de bulunan TiB_2 piki de bu sonucu desteklemektedir. 2-teta 49^o'de bulunan pikin hem TiB_2 hem de TiB'e ait olduğu, önceki XRD bulgularının da desteklediği bir sonuçtur. 2-teta 54^o ve 56^o'de bulunan eş boylu pikler de sırasıyla TiB ve TiB_2 oluşumlarını ispatlar. Şekil 4.26 sonucuyla karşılaştırıldığında ise bu piklerden TiB'e ait olan 54^o pikinin değişmezken 56^o pikinin artması, sıcaklık artışıyla beraber TiB_2 oluşumunun arttığını gösterir başka bir delildir. Aynı şekilde 2-teta 69^o ve 70 'de görülen iki pik sırasıyla TiB ve TiB_2 varlığını ispatlar.

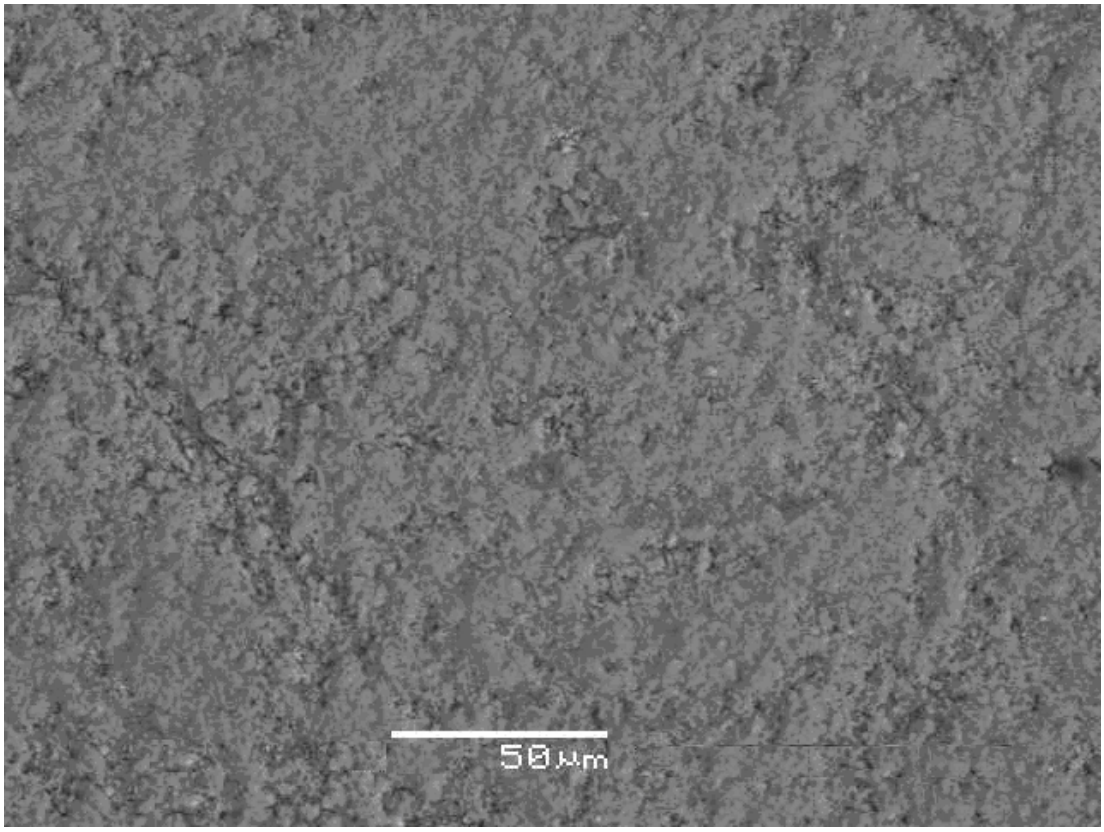
TiB_2'e ait en büyük XRD piklerinin 2-teta 44^o ve 27^o de çıktığı bilinmektedir. 44^o pikinin Ti6Al4V pikleriyle örtüştüğü dikkate alındığında 27^o pikinin artışı, sıcaklıkla beraber TiB_2 oluşumunun arttığını gösteren aynı zamanda 500 ^oC sıcaklıkta bile Ti börürlerinin oluşabileceğini gösteren ilginç bir sonuçtur. Başka bir çalışmada Ricceri ve arkadaşları TiO_2, B_2O_3 ve Mg tozlarının bilyalı değirmende öğütülmesiyle mekanokimyasal olarak nano TiB_2 partiküllerinin oluştuğunu göstermişlerdir [89]. Bu çalışmadan, herhangi bir ısıl işleme tabi tutmadan bilyalı değirmenin karıştırma etkisiyle ve karışma esnasında açığa çıkan sıcaklığın etkisiyle TiB_2 oluştuğu anlaşılmaktadır. Birbirine yüksek afinite gösteren iki element olan Ti ve B atomları, yeterince küçük partikül seviyesine indirildiğinde reaksiyona girerek Ti borürleri oluşturmasıyla beraber, borlamada kullanılan bor taneciklerinin küçültülerek ısıl işlem sıcaklığının düşmesi beklenen bir sonuç olacaktır. Resim 4.4'te gösterilen mikron seviyesinde bor taneciklerinin yüzeyde oluşmasını sağlayan elektrokimyasal biriktirme işleminin başlangıç aşamalarında daha küçük boyutlardaki bor tanecikleriyle taban malzeme yüzeyinde biriktiği, Resim 4.5'te gösterilen kaplama sonucunun değerlendirilmesinde anlaşılmıştı. Bu durum dikkate alındığında elektrokimyasal yoldan taban malzeme yüzeyinde son derece küçük partikül boyutlarında meydana getirilen bor tanecikleri, taban malzeme yüzeyine difüzlenmesi için gereken sıcaklığında azalmasına neden olmaktadır. Bu şekilde yapılan borlama ile litaretürdeki borlama işlemleri için gerekli olan ısıl işlem sıcaklıkları karşılaştırıldığında, 300-500 ^oC gibi oldukça büyük bir sıcaklık azalması olduğu görülmüştür. Bu durum borlama maliyetinin düşürülmesi yanında yüksek sıcaklıkta zarar gören metal yada alaşımların borlanması işleminde kullanılabilecek uygun bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki ve ısıl işlem gören biriktirmelerdeki hekzagonal kristal yapıya sahip olan TiB_2 varlığını gösteren 2-teta 25^o ve 27^o piklerinin boyları, ısıl işlem sıcaklığına göre grafiğe geçirilmiş ve elde edilen sonuç Resim 4.5'te sunulmuştur. Resim 4.5'te görülen doğrusal değişim, sıcaklık artışıyla beraber TiB_2 oluşumunun doğrusal biçimde arttığını

göstermektedir. TiB_2 oluşumu, taban malzeme yüzeyindeki bor atomlarının taban malzeme içine doğru difüzyonuyla birlikte meydana gelen bir işlemdir ve Resim 4.5'te görülen doğrusal değişim, sıcaklığın borlama işleminde büyük oranda difüzyonu kontrol eden bir etkisinin olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

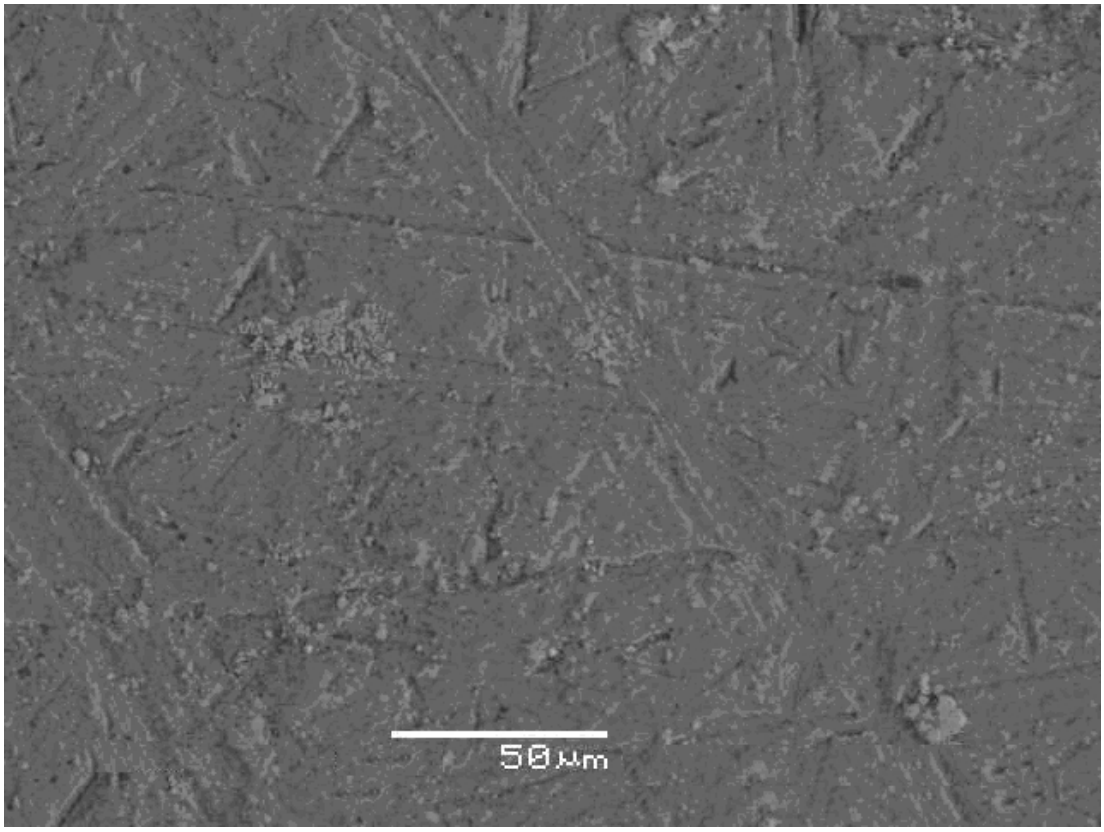


Şekil 4.28. TiB_2 varlığını gösteren 2-teta 25^o ve 27^o piklerinin sinyal yoğunluklarının, ısıl işlem sıcaklığıyla değişimi.



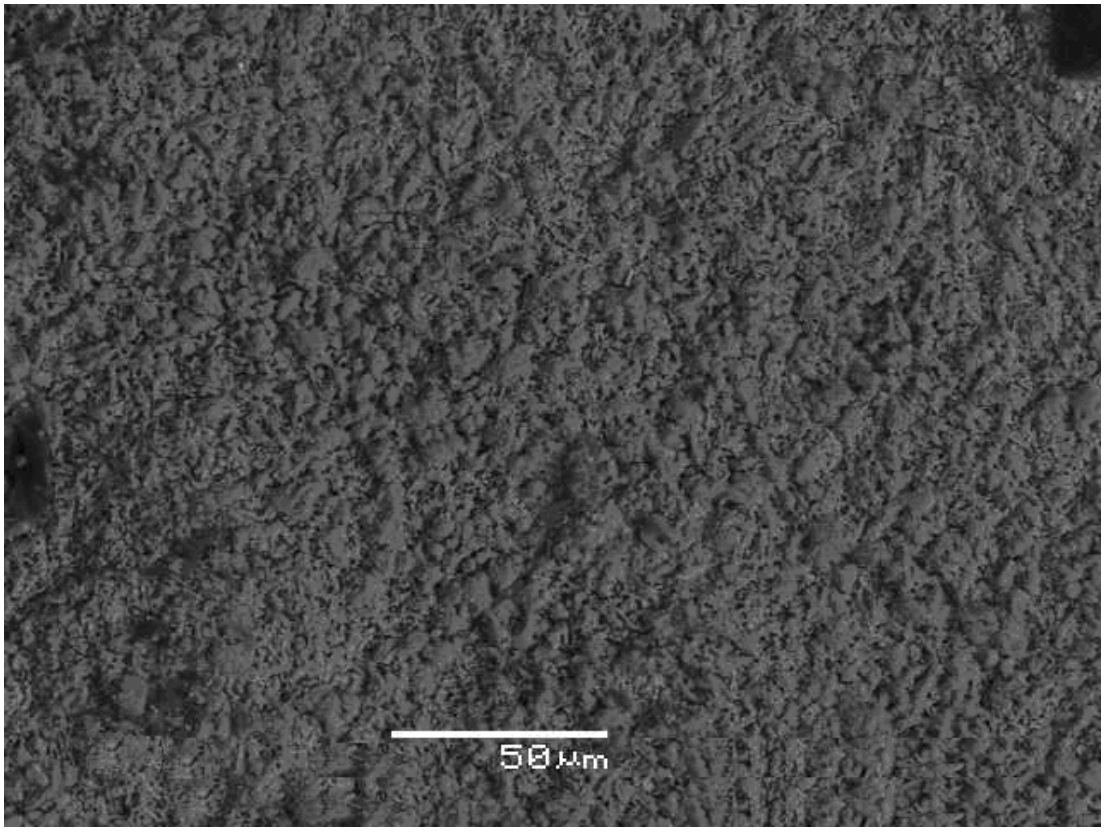
Resim 4.6. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x).

500, 700 ve 900 ^{o}C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan elektrokimyasal yoldan bor biriktirilmiş Ti alaşımlarına ait 500 büyütmede alınmış SEM fotoğrafları sırasıyla Resim 4.6, Resim 4.7 ve Resim 4.8'de sunulmuştur. Resim 4.6'dan görüldüğü üzere, Resim 4.4'teki borla kaplı Ti alaşımı yüzeyine benzer bir görüntü arz etmektedir. Bu durum, 500 ^{o}C sıcaklıktaki ısıl işlem sonucunda Şekil 4.25'de görüldüğü gibi Ti borürlerinin oluştuğu ancak bu oluşumun tamamlanmadığı anlaşılmaktadır.



Resim 4.7. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x).

Resim 4.7'de gösterilen 700 ^{o}C ısıl işlemli biriktirmeye ait SEM fotoğrafından yüzeyde kısım kısım farklı yönlenmelere sahip Ti borürlerin oluştuğu görülmektedir. "Grain" olarak adlandırılan bu parçaların, TiB ve TiB_2 fazları olduğu ve beraber görüldüğü XRD gibi SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. TiB_2 oluşumunun arttığı 900 ^{o}C ısıl işlem görmüş ve Resim 4.8'de SEM fotoğrafı sunulmuş olan çalışma arasındaki kristal oluşum farkı, iki SEM fotoğrafının karşılaştırılmasıyla net biçimde görülmektedir. Şekil 4.27'de sunulan XRD çalışmasından da anlaşıldığı gibi TiB_2 oluşumunun artması, Resim 4.8'deki SEM fotoğraflarından karakteristik TiB_2 oluşumunun görülmesiyle de desteklenmektedir [90].



Resim 4.8. 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş Ti6Al4V alaşımının SEM fotoğrafı (500x).

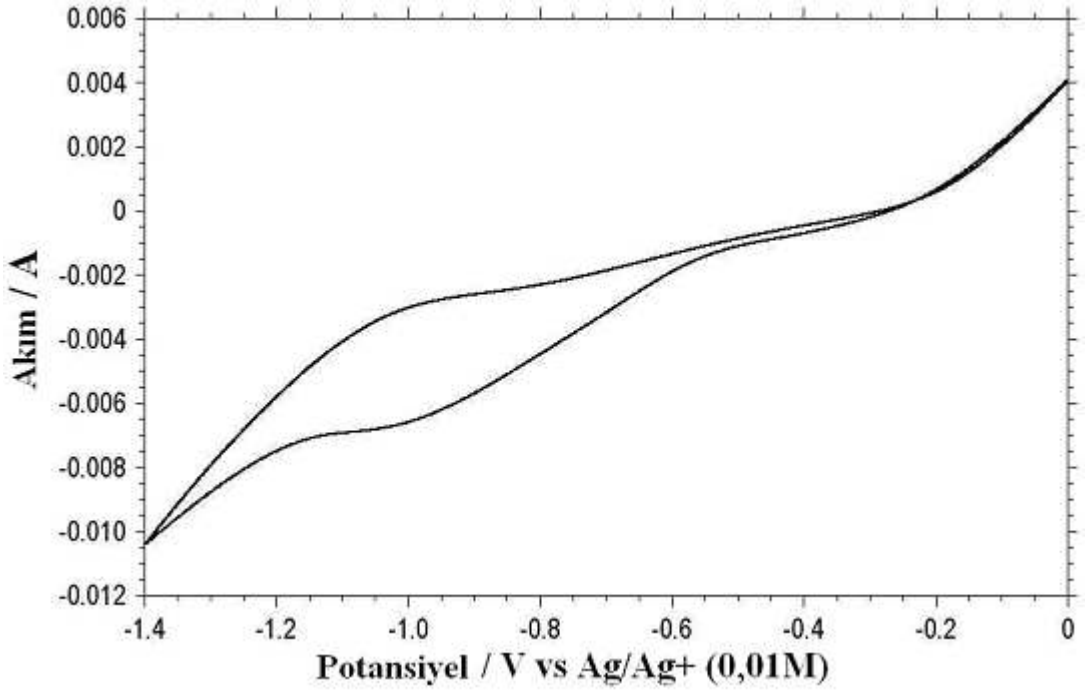
4.4. St37 (Yumuşak Karbon Çeliği) ile Yapılan Çalışmalar

4.3.1. St37 ile yapılan elektrokimyasal çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmalar, Ti alaşımlarla aynı çözelti şartlarında gerçekleştirildi. Önceki çalışmadan farklı olarak 1cmx1cm boyutlarındaki St37 çeliğinden hazırlanan kare şeklindeki elektrotlar üzerine elektrokimyasal biriktirmeler gerçekleştirildi. St37 elektroduna elektriksel temas, önceden yapıldığı gibi Pt bir tele lehimlenerek sağlandı.

St37 elektrodu parlatıldıktan, yukarıda belirtildiği gibi Pt tele tutturulduktan sonra önceden argon gazı geçirilerek oksijeni uzaklaştırılmış olan 0,1 M BBr_3 içeren 0,25 M TBATFB destek elektrolitli DMF'nin 50 mL'lik çözeltisine

daldırıldı ve zaman kaybetmeden CV çalışması başlatıldı. 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV çalışmasına ait sonuç Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



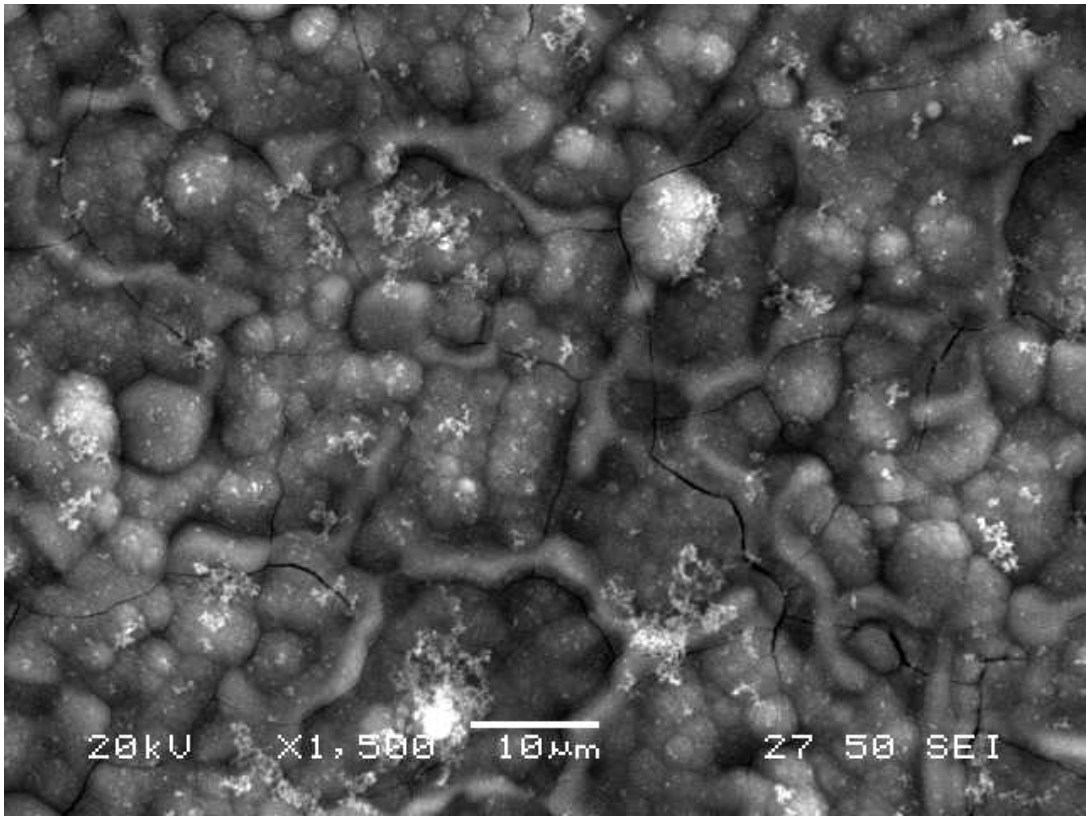
Şekil 4.29. St37 levhası için 0,1 M BBr_3 çözeltisinden alınan dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.22'de gösterilen Ti alaşımının kaplama çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramıyla karşılaştırıldığında, Şekil 4.29'daki St37 çeliğine ait voltamogramlar, borun indirginme pikinin çıkış potansiyelleri açısından farklılık arz etmektedir. St37 çeliği için -1,0 V civarında gözlenen bu pik, Ti alaşımına göre 200 mV kadar daha pozitifte yer almaktadır. Potansiyel taraması daha negatife doğru ilerlediğinde (> -1,3 V) hızla artan bir pik gözlenmekte ve elektrot üzerinde gaz çıkışı olmaktadır. Bor tribromür son derece reaktif bir kimyasaldır. Bu gaz çıkışının çözücüyle Bor tribromürün etkileşmesine ve St37 de bulunan Fe'nin de bu reaksiyonun gerçekleşmesi için katalitik etki göstermesine bağlanmaktadır.

4.4.2. St37 üzerine elektrokimyasal yolla bor biriktirilmesi

Elektrokimyasal biriktirme işlemi yapılan St37 çeliği elektrodu öncelikle parlatıldı. Parlatılan çelik malzemeler üzerine, Kısım 4.3.1'de belirtildiği gibi sabit potansiyel uygulamasıyla elektrokimyasal yoldan bor biriktirildi. Kaplama potansiyeli, Şekil 4.29'da görülen ve borun indirgenmesine ait olduğu düşünülen –1,0 V civarındaki pikten 200 mV kadar daha negatif bir potansiyel olan –1,2 V olarak belirlendi.

Değişik süreler boyunca çözelti karıştırılmaksızın biriktirme potansiyelinde bekletilen St37 çeliği levhaları, bu süre sonunda biriktirme çözeltisinden alınarak diklormetan çözücüsünde bekletildi ve biriktirme çözeltisinden gelebilecek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Yıkama işlemi üç defa tekrarlandı. Sonrasında kaplama yapılan diskler 120 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilerek diklormetan ve bulunabilecek tüm uçucu bileşikler tamamen uzaklaştırıldı. Bu şekilde 24 saat boyunca süren bir kaplama zamanı sonunda elde edilen birikmeye ait SEM fotoğrafları Resim 4.9, Resim 4.10 ve Resim 4.11'de gösterilmektedir.



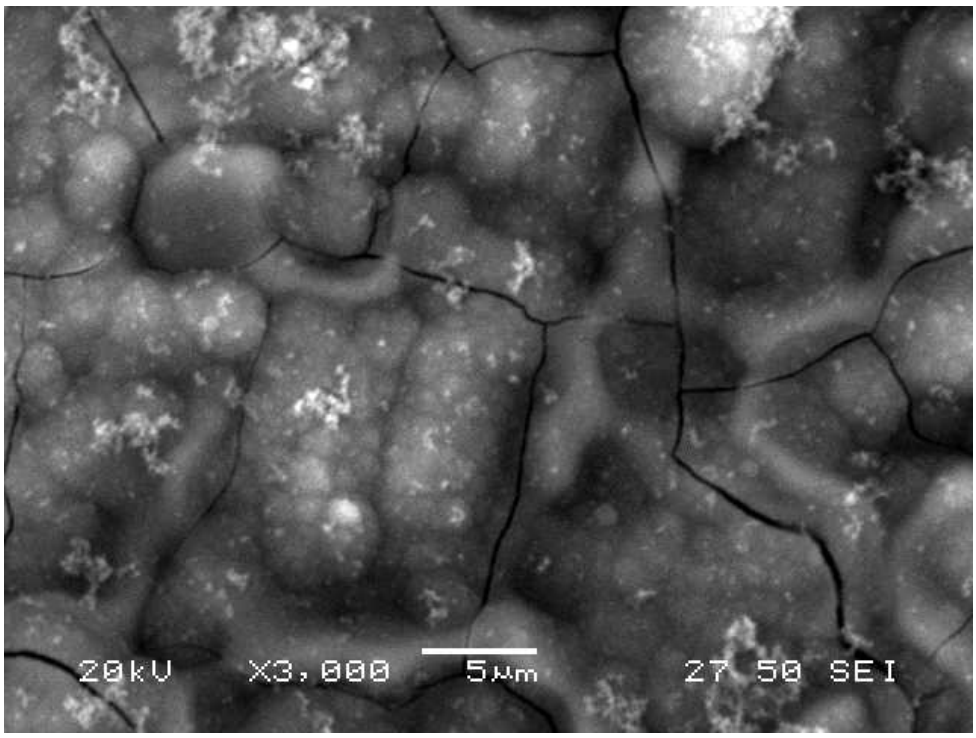
Resim 4.9. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (500x).

Biriktirmenin yapıldığı potansiyel olan -1,2 V'un üstü gerilimde çalışma elektrodu üzerinden gaz çıkışı gözlenmiştir. Ti6Al4V elektrodu ile yapılan çalışmalarda uygulanan herhangi bir potansiyelde gaz çıkışına rastlanmazken, St37 çeliği kullanıldığında uygulanan kaplama potansiyelinin artışıyla beraber artan bir gaz çıkışının gözlenmesi, St37 çeliği yüzeyinin çalışma çözeltisi üzerindeki katalitik etkinliğine bağlanmıştır.

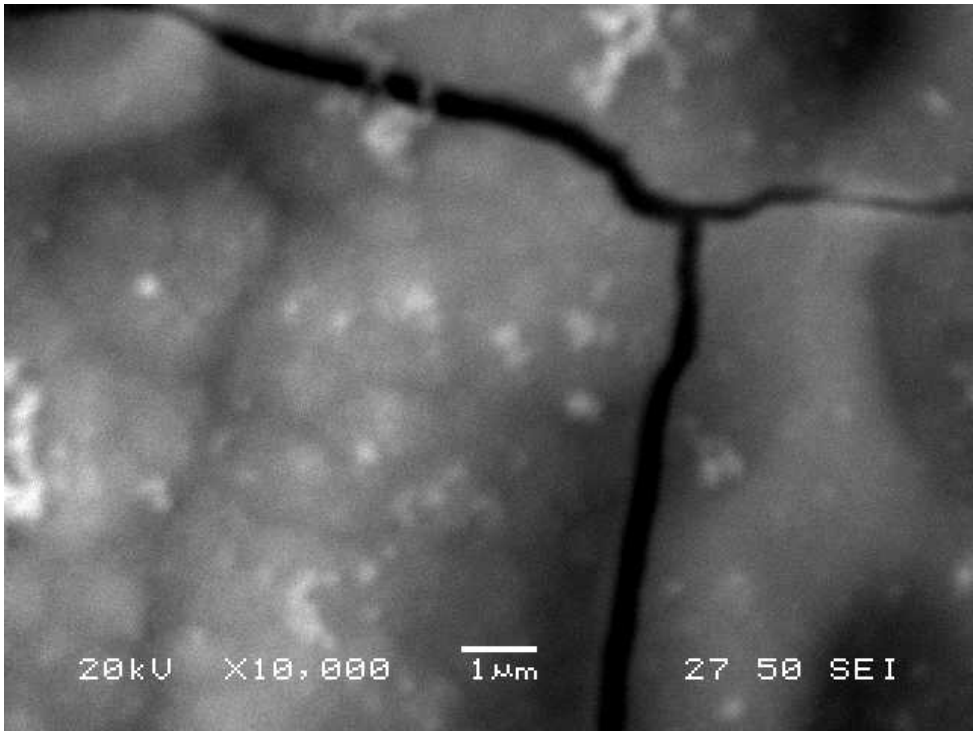
24 saat boyunca süren kaplama esnasında belirli aralıklarla gözle yapılan muayenelerde potansiyel uygulamasının başlangıcında gözlenmeyen gaz çıkışının, –1,2 V'luk bir gerilim altında bile belirli aralıklarla olduğu görülmüştür. Resim 4.9'da gösterilen 1500 büyütmelik kaplama fotoğrafında dikkati çeken çatlak ve yarıkların belirli aralıklarla meydana gelen gaz çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. –1,2 V'un üstü bir gerilimde yapılan kaplamalarda gözle görülen şekil bozukluklarıyla beraber şiddetli gaz

çıkışından kaynaklanan, çelik üzerinde biriken kaplamaların dağılarak kaybolması ve yüzeyin tam olarak kaplanamaması durumu belirlenmiştir.

Resim 4.10'da ve Resim 4.11'de daha yüksek büyütmede alınan bor kaplı St37 çeliğine ait SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Resim 4.9 ve Resim 4.10'dan kaplama yüzeyinin morfolojisinin Ti alaşımında olduğu gibi düz olmadığı, boğumlar halinde tepelerin oluştuğu görülmektedir.



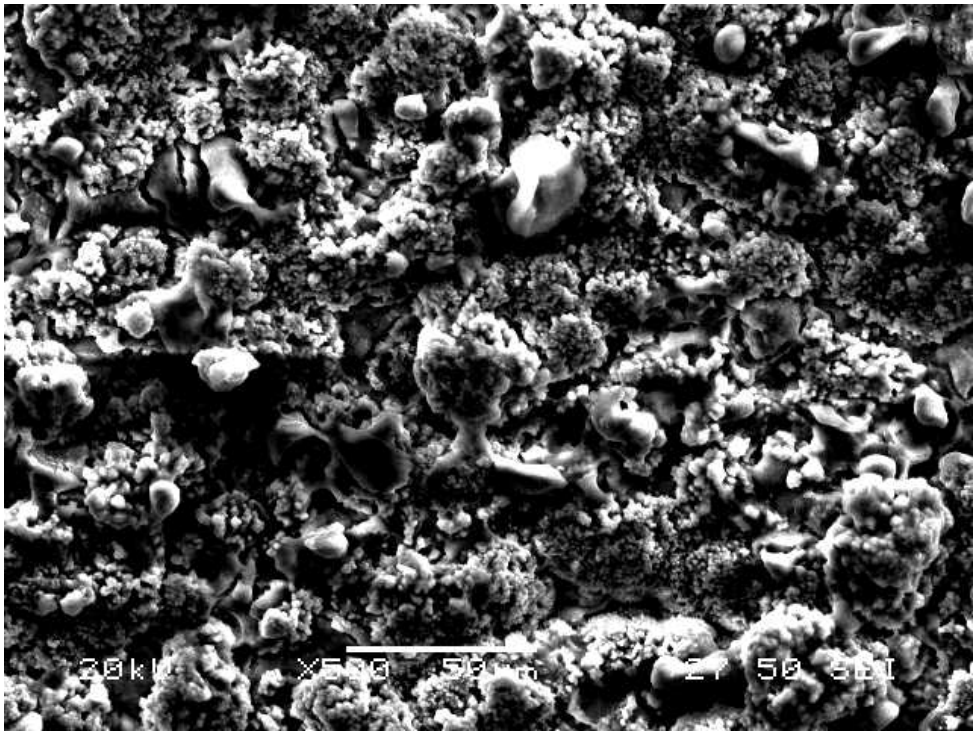
Resim 4.10. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.



Resim 4.11. 24 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.

Resim 4.11'de büyük yarıklarla beraber kaplama halindeki bor birikmelerinin üzerinde damarlar şeklinde yapıların oluştuğu görülmektedir. St37 çeliği üzerindeki kaplamanın strese maruz kaldığı ve bu gerilmenin de kaplama üzerindeki gaz çıkışıyla yan yana geldiğinde kırıklara ve çatlaklara sebep olduğu düşünülmüştür.

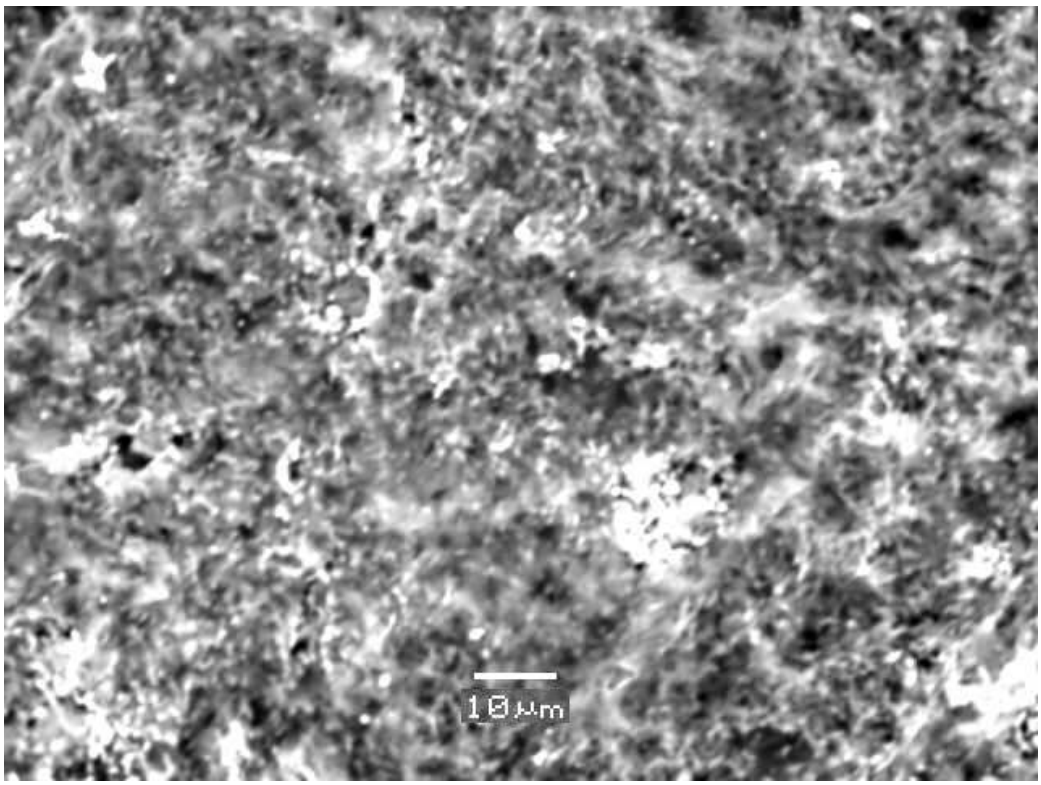
Şekil 4.29'dan St37 çeliği üzerinde -1,0 V'ta gerçekleştiği anlaşılan borun indirgenme potansiyelinin 200 mV daha negatifinde zaman zaman gaz çıkışının olması nedeniyle daha düşük bir potansiyel olan –1,0 V'luk bir gerilim altında biriktirme çalışması yapıldı. Bu çalışmaya ait 24 saatlik bir elektrokimyasal biriktirmeye ait SEM fotoğrafı Resim 4.12'de verilmektedir. Yüzeyde son derece heterojen bir şekilde birikmenin gerçekleştiği bu fotoğraftan anlaşılmaktadır. Oldukça pürüzlü ve girintili çıkıntılı olan bu birikme için tekdüzelikten bahsetmek zordur.



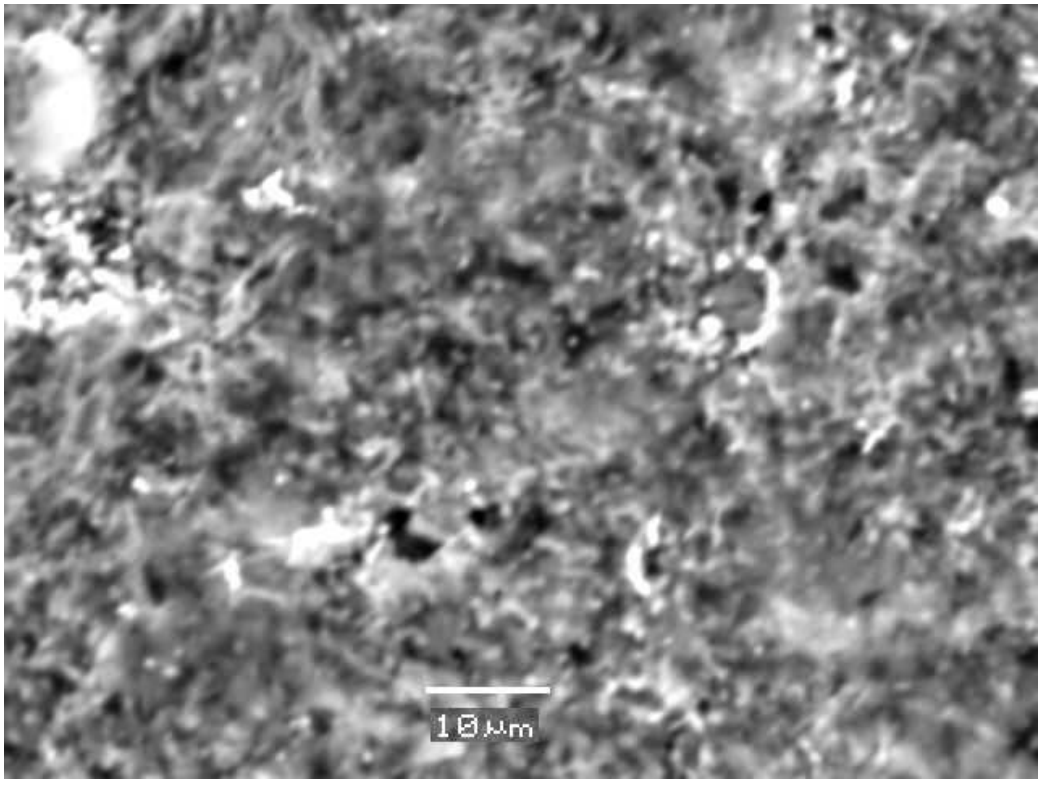
Resim 4.12. -1,0 V da bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.

Yukarıda Resim 4.9 ve Resim 4.12'de verilen kaplamalar karşılaştırıldığında uygulan voltajın ne kadar önemli bir parametre olduğu açıktır. Biriktirme işlemi genelde, metalin indirgenme potansiyelinin 100-200 mV daha negatifinde gerçekleştirilir. Şekil 4.29'da verilen CV sonucuna göre –1,0 V olarak çıkan indirgenme potansiyelinin tam üzerinde gerçekleştirilen biriktirmenin son derece düzensiz gerçekleşmesinin nedeni sırasıyla: (i) Yüzeyin birikme boyunca değişmesi, (ii) dolayısıyla iletkenliğinin değişmesi, (iii) birikmenin meydana geldiği yerlerde çelik yüzeyine birikme olmayan bölgelere göre kimyasal potansiyelin daha yüksek oluşu ve (iv) uygulanan potansiyelin yetersiz kalması ve kimyasal potansiyeli yüksek uçlardan indirgenmenin ve birikmenin devam etmesi, şeklinde açıklanmıştır. Tıpkı potansiyel altı birikme olayında olduğu gibi, erken çöken bor metalleri yüzeyin potansiyelini değiştirmiş ve birikmenin bunlar üzerinden gerçekleşmesini sağlamıştır.

Resim 4.13 ve Resim 4.14'te 6 saat süreyle yapılan biriktirmeye ait SEM fotoğrafları sunulmuştur. Bu fotoğraflardan, elektrokimyasal biriktirmenin başlangıç safhalarında meydana gelen birikme olayının son derece düzensiz bir biçimde gerçekleştiği gözlenmektedir. Yüzeyde rasgele meydana gelen birikme, elektrokristallenme yerine yüzeyde indirgenerek meydana gelen atomların rasgele üst üste biriktiği ve kristal yerine amorf yapıların meydana gelmesi şeklinde gerçekleşmiştir.

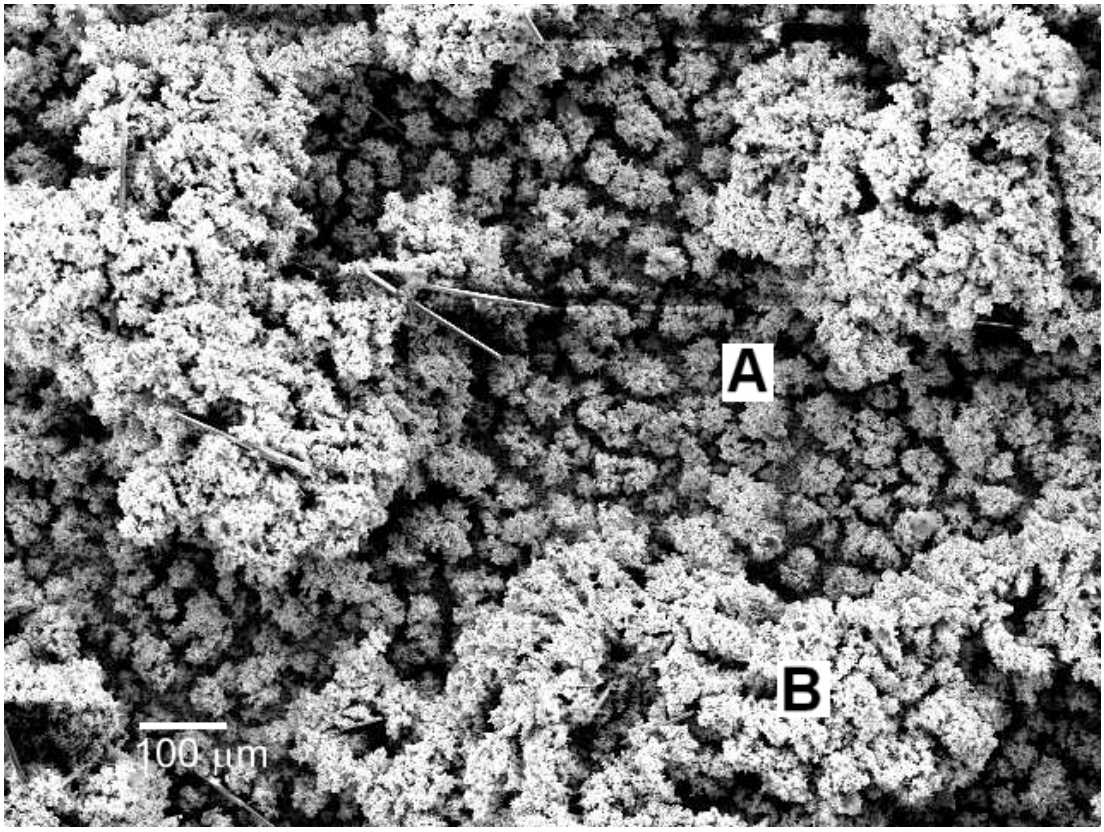


Resim 4.13. 6 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (1000x).



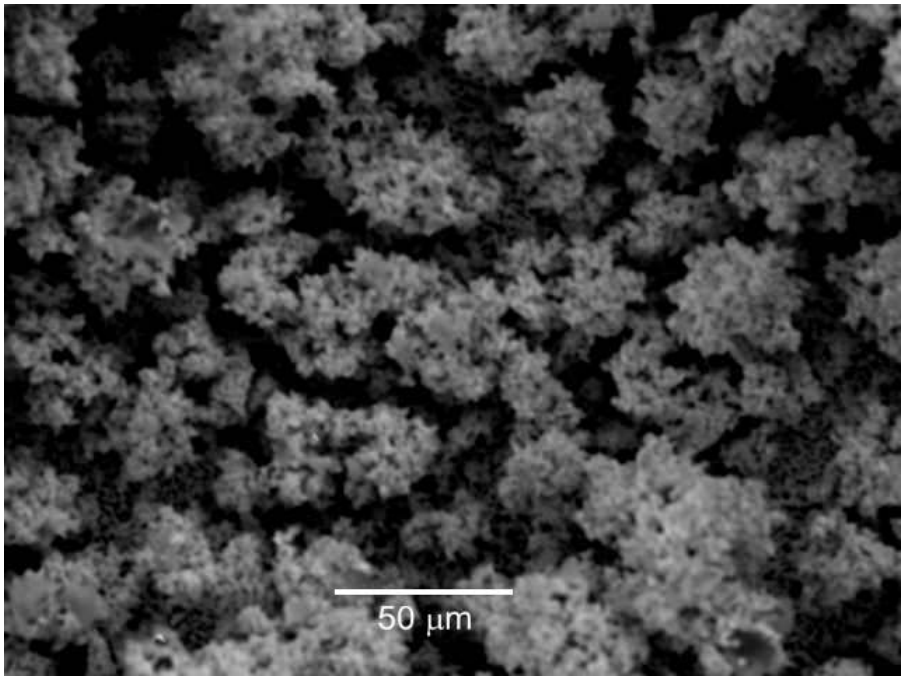
Resim 4.14. 6 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (1500x).

Yukarıdaki bilgiler ışığında 24 saatten daha uzun sürede yapılan kaplamaların rasgele büyümeler göstermesi beklenir. Resim 4.15'te 48 saat süren biriktirme sonrasında elde edilen kaplamaya ait 150 büyütmeli SEM fotoğrafı sunulmaktadır. Bu fotoğrafta görülen fraktal oluşumlar büyümenin beklendiği gibi rasgele olduğunu doğrular niteliktedir.

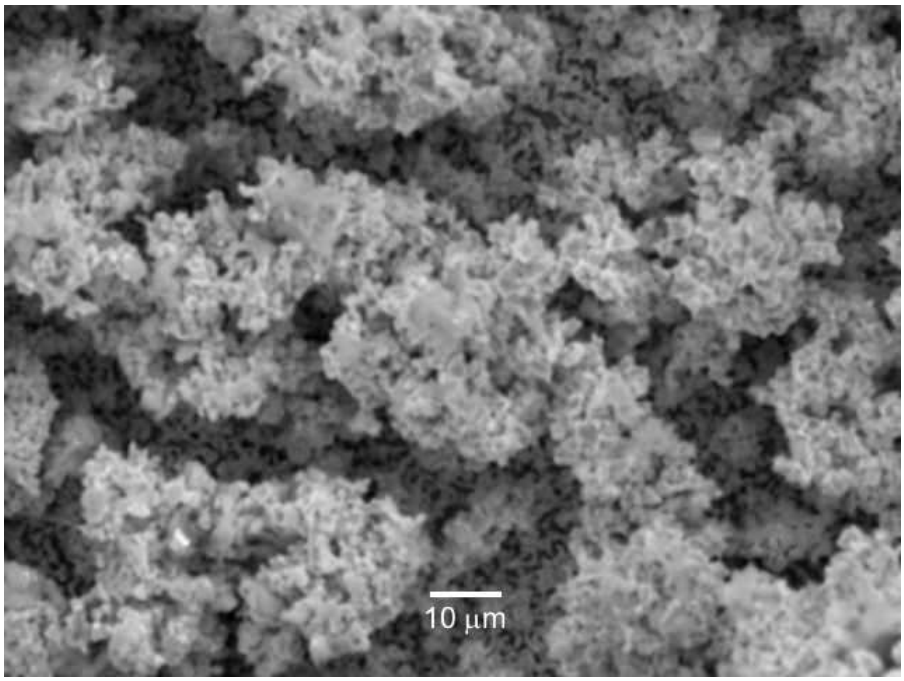


Resim 4.15. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı (Birikmenin a: Az, b: Çok, olduğu kısımlar).

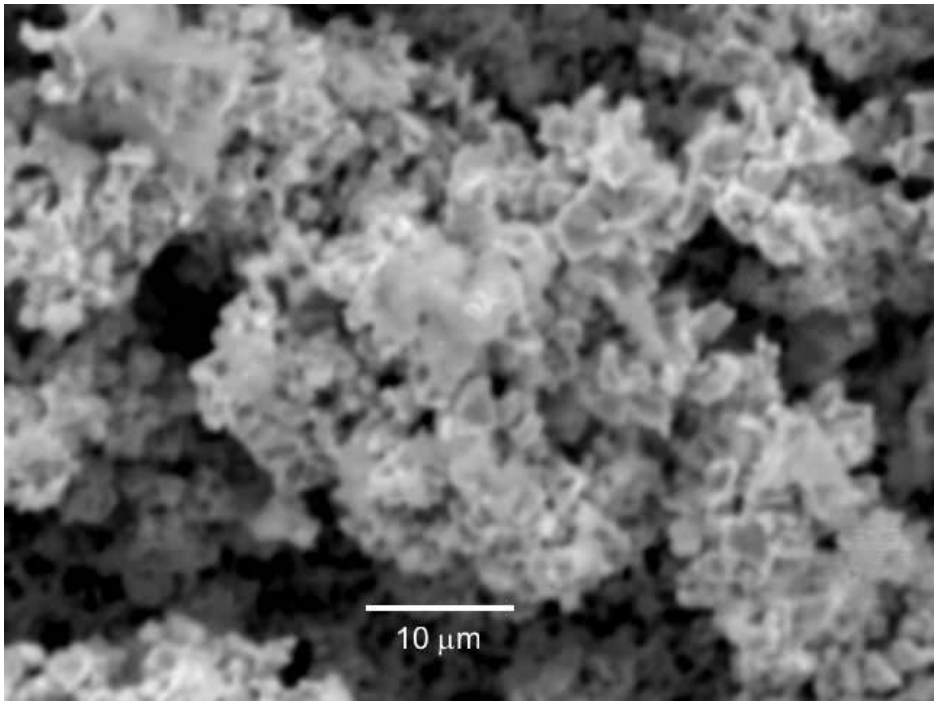
Resim 4.16, Resim 4.17 ve Resim 4.18, Resim 4.15'te "A" ile ifade edilen çukur şeklinde olan ve birikmenin devam etmediği bölgeye ait 500, 1000 ve 2000 büyütmede alınan SEM fotoğraflarıdır.



Resim 4.16. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (500x).



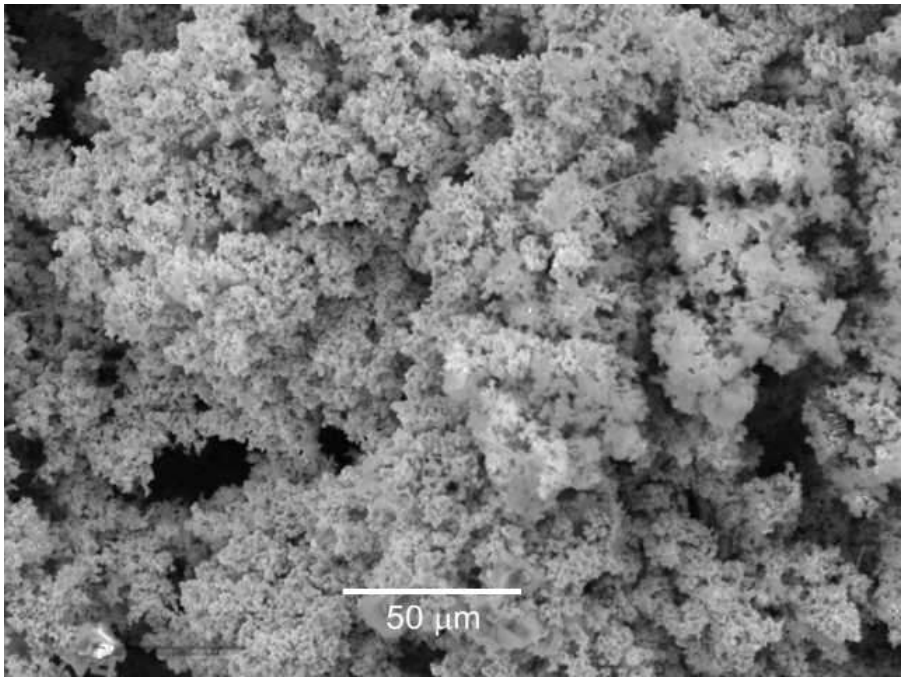
Resim 4.17. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (1000x).



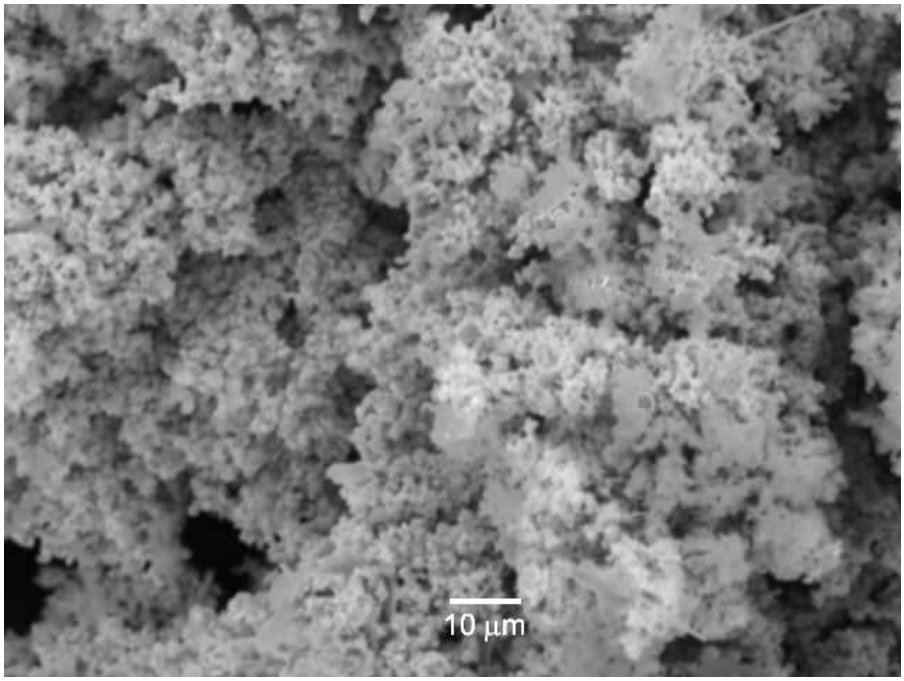
Resim 4.18. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin az olan kısımlarına ait SEM fotoğrafı (2000x).

Resim 4.12'den farklı olarak Resim 4.16'da görüldüğü gibi, ilerleyen birikme sürecinde kısmen düzenli yapıların düzensizliğe doğru kaydığı anlaşılmaktadır. Aynı zamanda genel bir birikmenin yerini yer yer birikmelerden kaynaklanan öbekleşmelerin varlığı görülmektedir. Buradan biriktirme süresinin artmasıyla beraber, zaten birikmenin başlangıcında düzensiz meydana gelen birikmenin ileri aşamalarda heterojen kaplamalara sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

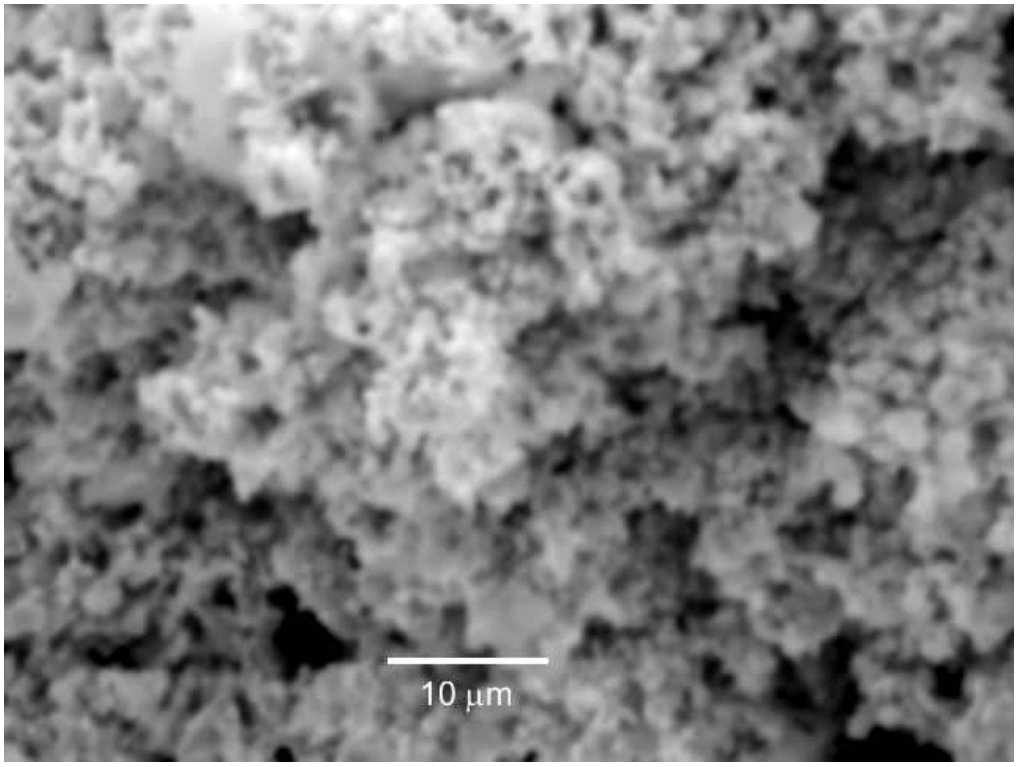
Resim 4.15'te "B" ile ifade edilen ve heterojen birikmenin ileriki basamağını gösteren SEM sonuçları 500, 1000 ve 2000 büyütmelerde sırasıyla Resim 4.19, Resim 4.20 ve Resim 4.21'de sunulmaktadır.



Resim 4.19. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin çok olan kısımları için SEM fotoğrafı (500x).



Resim 4.20. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin çok olan kısımları için SEM fotoğrafı (1000x).



Resim 4.21. 48 saatlik biriktirme sonucunda elde edilen bor biriktirilmiş St37 çeliğinde birikmenin çok olan kısımları için SEM fotoğrafı (2000x).

4.4.3. Bor biriktirilmiş St37 alaşımının ısıl işleme tabi tutulması

Literatürde, Fe esaslı alaşımların borlanması işlemi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilse de difüzyon işleminin gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklıkta taban malzemenin yapısını bozulabileceğinden mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta ve kısa zamanda gerçekleştirilmesi esas alınmalıdır. Bu amaçla yumuşak-alaşımsız çeliklerin borlamasının 900 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğine dair çalışmalar görülmektedir [91, 92]. Bu sıcakların altında borlamanın gerçekleşmesi taban malzemedeki bozulmaları önlediği gibi sanayi açısından maliyetlerin düşmesine neden olacaktır. Elektrokimyasal yoldan Resim 4.12'de gösterildiği gibi bor biriktirilmiş St37 yumuşak karbon çeliği 500, 700 ve 900 ^{o}C gibi literatürdeki ısıl işlem sıcaklıklarının altında muamele edilerek yüzeylerinde meydana gelen borür oluşumları incelenmiştir. Isıl işlem süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Isıl

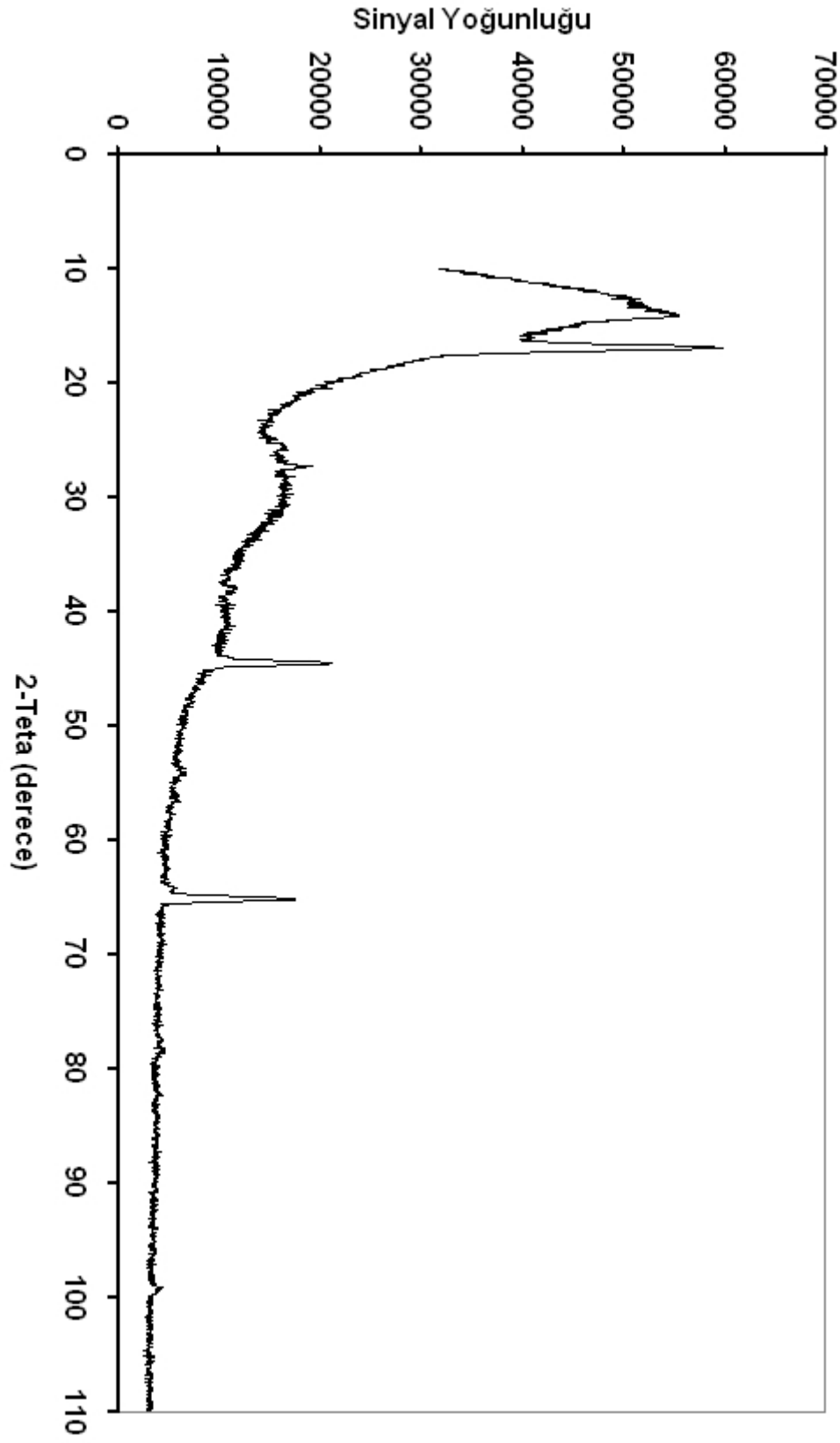
işleme tabi tutulan malzemelere ait XRD sonuçları Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te sunulmaktadır. Herhangi bir biriktirme ve ısıl işlem uygulanmamış St37 çeliğine ait XRD sonucu ise Şekil 4.30'da sunulmuştur.

Şekil 4.30, plastik destek malzemesi üzerine yerleştirilen temiz yüzeyli St37 yumuşak karbon çeliğine ait 2-teta 26^o, 44^o, 53^o, 65^o ve 100^o piklerini göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan çeliklerin XRD sonuçlarını incelemeden önce 2-teta 44 pikinin, hem FeB hem de FeB_2 için de en yüksek pik yoğunluğuna sahip pik yeri olduğunu belirtmekte fayda vardır.

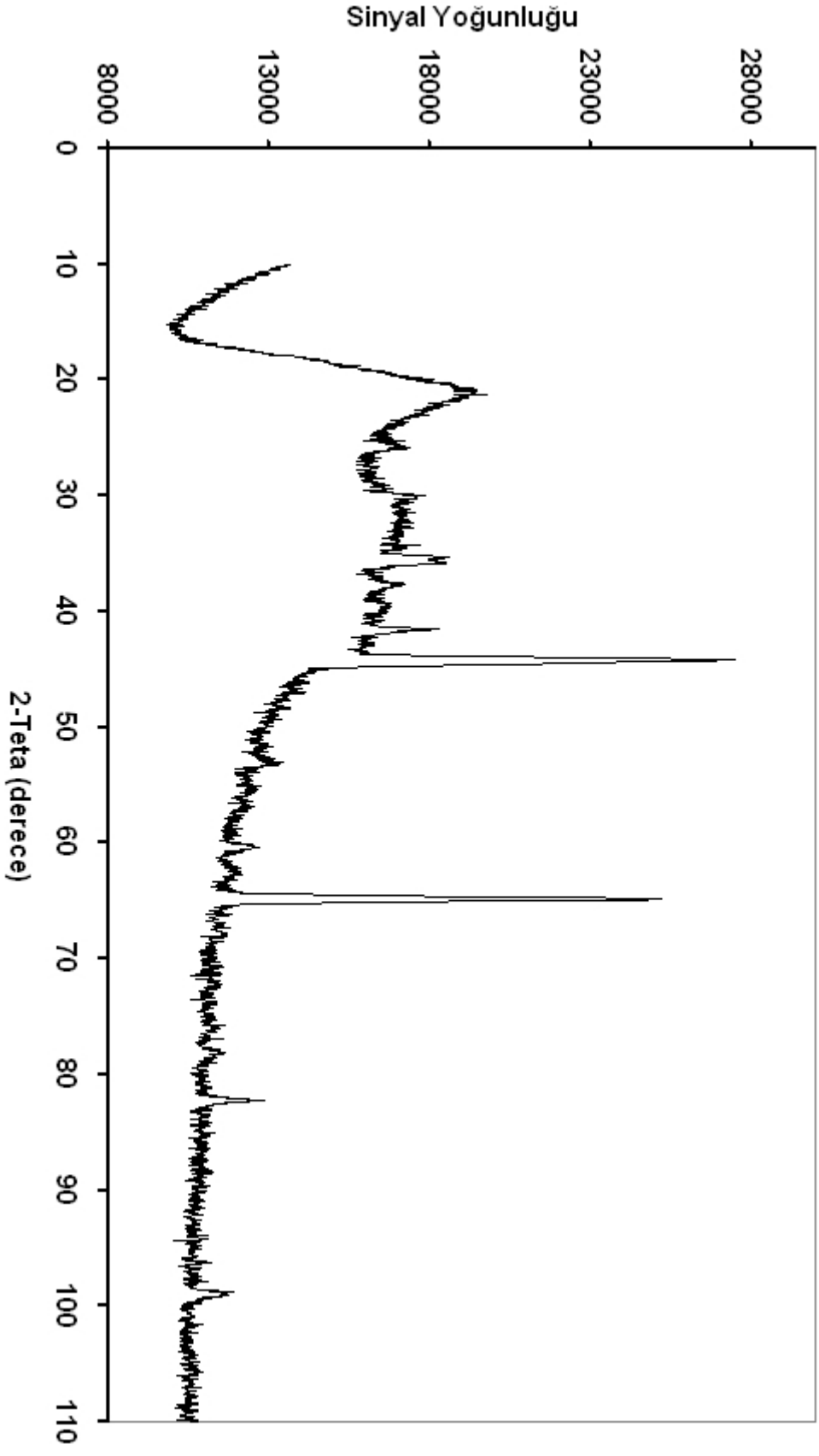
500 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor kaplı St37 çeliğine ait XRD sonucu Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Şekil 4.52'den 2-teta 38^o, 62^o, 78^o ve 82^o pikleri çeşitli pik yoğunluklarına sahip karakteristik FeB pikleridir. Bu piklerin yerleri, çalışılan cihazın bilgi bankası ve literatürdeki pek çok çalışmadan tespit edilmiştir.

Şekil 4.32, 500 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor kaplı St37 çeliğine ait XRD sonucunu göstermektedir. Şekil 4.32'den 2-teta 38^o, 62^o, 78^o ve 82^o pikleri karakteristik FeB pikleri olup, Şekil 4.31 ile benzerlik arz etmektedir.

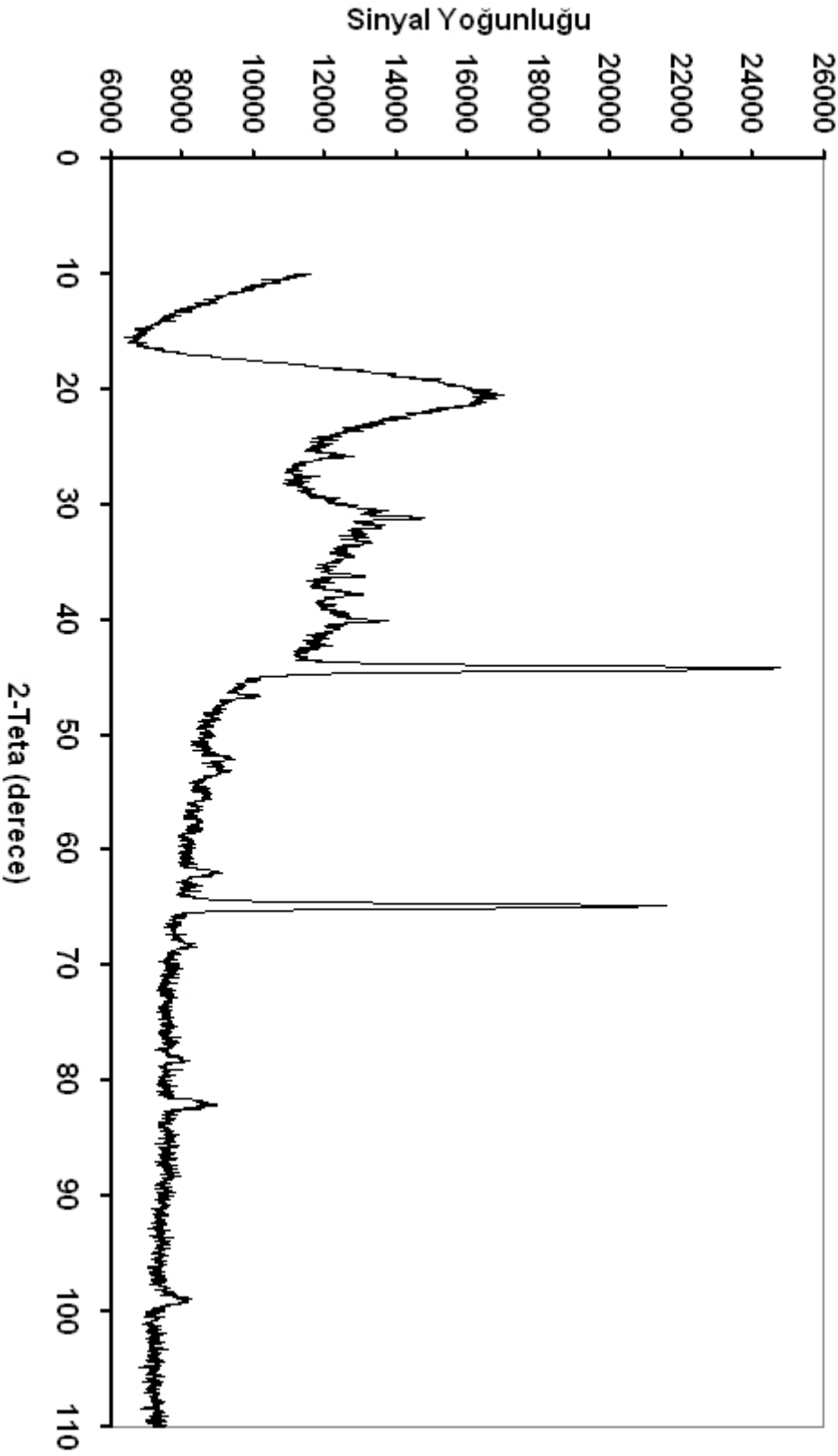
900 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem gören bor kaplı St37 çeliğine ait XRD sonucu Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Aynı şekilde 2-teta 38^o, 78^o ve 82^o pikleri FeB varlığını göstermektedir. Ancak Şekil 4.32 ve 4.31'den farklı olarak 62^o piki çıkmamıştır. 900 ^oC sıcaklık, yumuşak karbon çeliğinin borlanması için oldukça yüksek bir sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta çeliğin yapısında muhtemel değişiklikler ve buna bağlı olarak kristal yapısında değişim söz konusu olacaktır. 500 ve 700 ^oC sıcaklıktaki ısıl işlem sonuçlarına göre daha az sayıda pik çıkması ancak FeB piklerinin gözlenmesi, çeliğin kristal yapısındaki muhtemel değişimlerin yanı sıra bu değişimlerin FeB oluşumunu engellemediği sonucunu doğurmuştur.



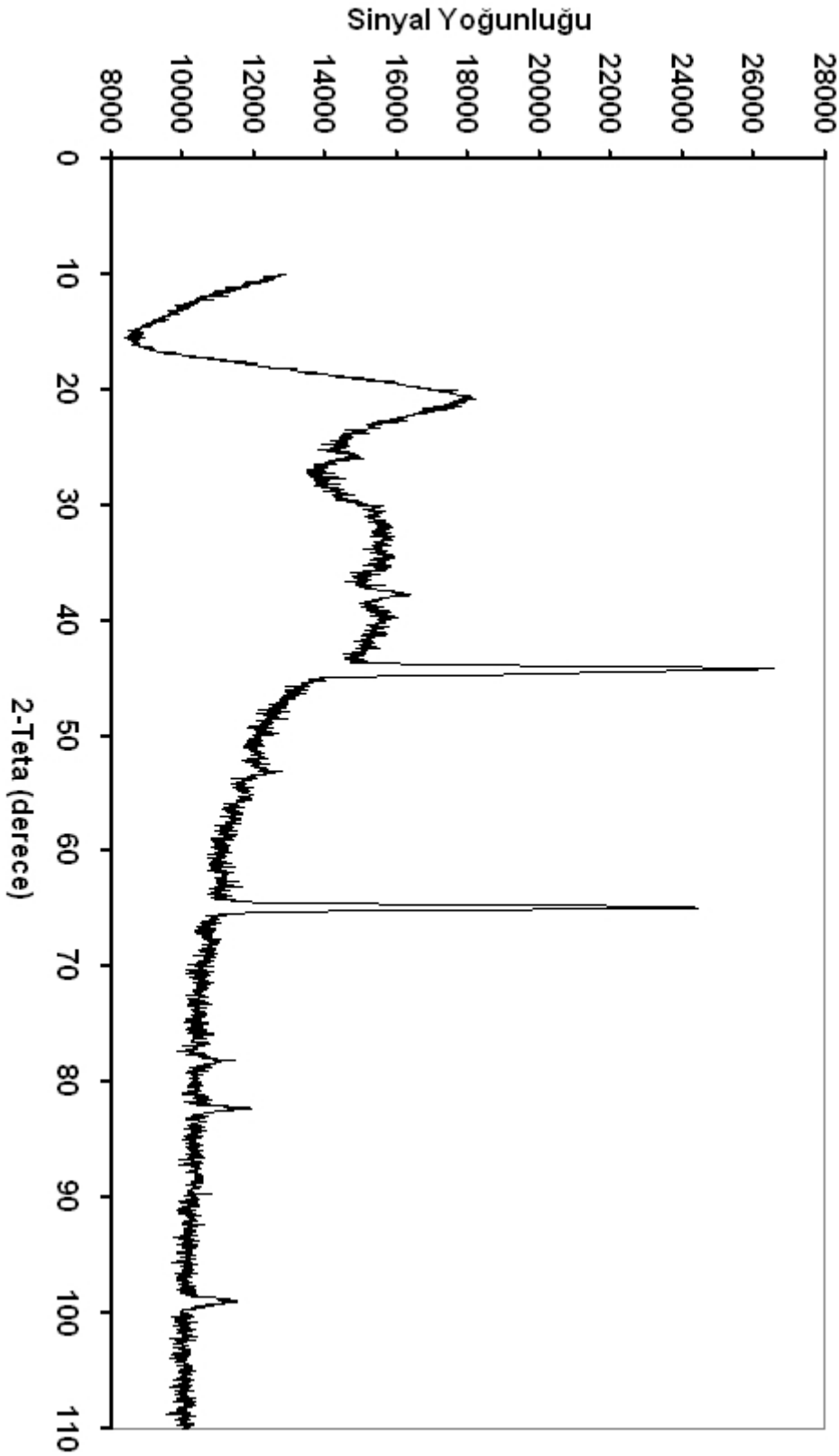
Şekil 4.30. St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu.



Şekil 4.31. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu.

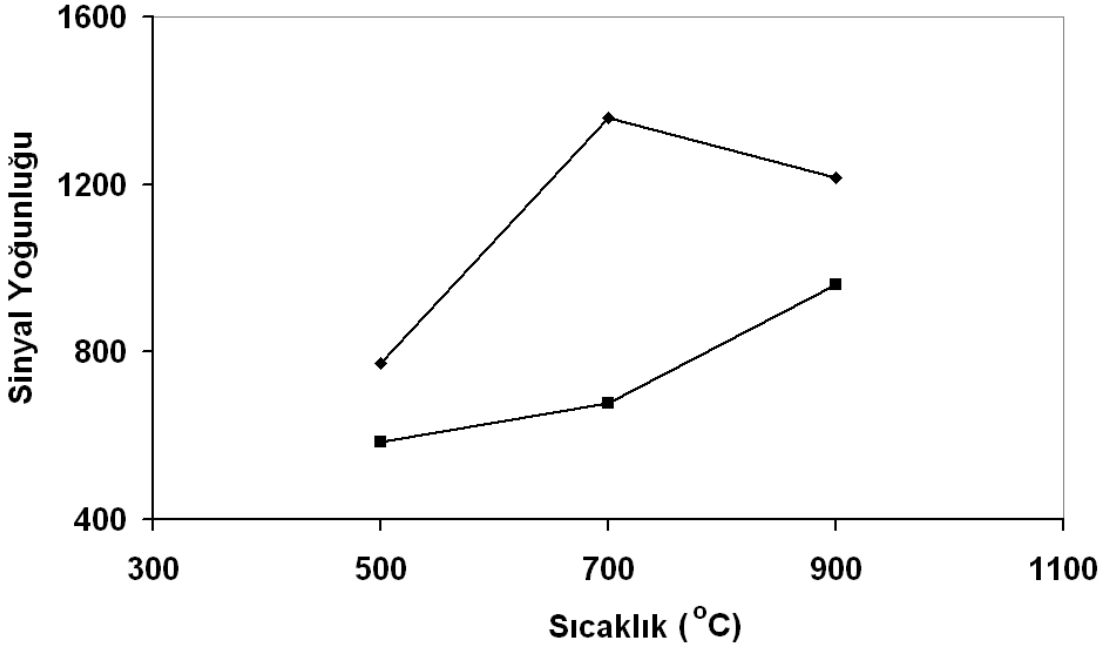


Şekil 4.32. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu.



Şekil 4.33. 900° C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 yumuşak çeliğine ait XRD sonucu.

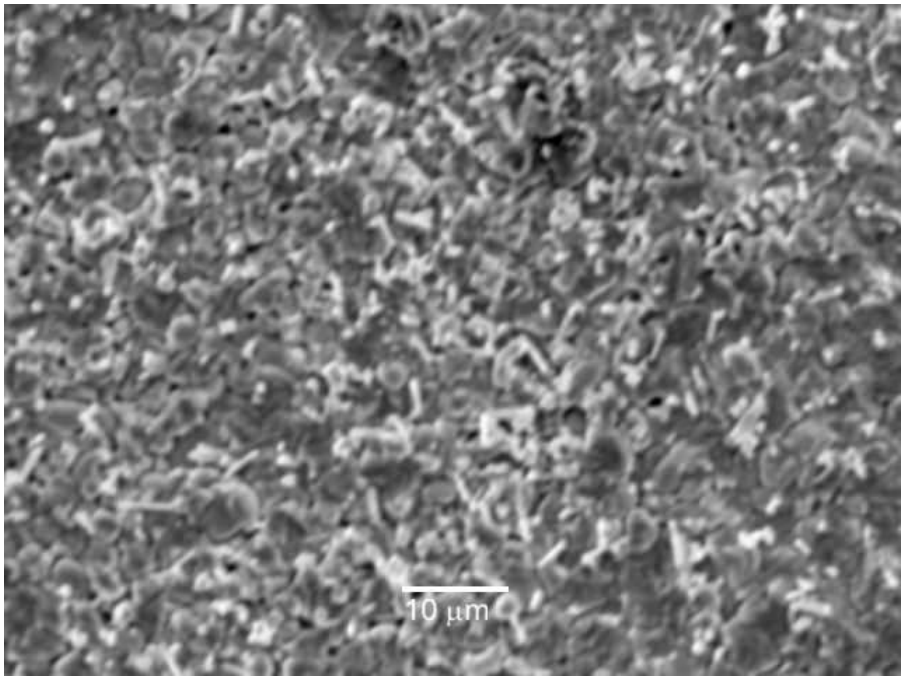
2-teta 38 ^{o} ve 78 ^{o} pikleri, 45 ^{o} pikinden sonra yoğunluğu en yüksek karakteristik FeB pikidir. Bu piklerin farklı sıcaklık çalışmalarında elde edilen pik yoğunlukları grafiğe geçirilerek Şekil 4.34'te sunulmuştur.



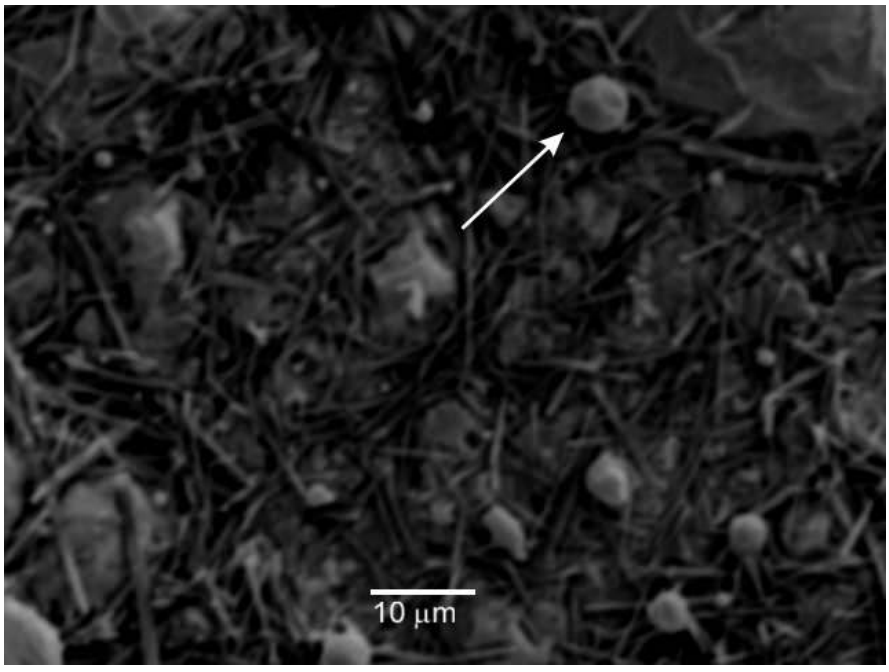
Şekil 4.34. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliği için FeB piklerinin; a) 2-teta= 38 ^{o} ◆ , ve b) 2-teta= 78 ^{o} ■, XRD pik yoğunluklarının, sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.34'ten görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla beraber 2-teta 38 ^{o} ve 78 ^{o} pikleri için 500 ^{o}C ve 700 ^{o}C arasında artış varken, 900 ^{o}C için sadece 2-teta 78 ^{o} piki için artış devam etmiştir ancak bu artış Ti6Al4V alaşımında olduğu gibi yüksek bir doğruluk arz etmemektedir. Bu durum 900 ^{o}C ısıl işleminde Şekil 4.33'ten de anlaşıldığı gibi, yüksek sıcaklığın etkisiyle yumuşak karbon çeliğinin kristal yapısının etkilendiği ve yüksek sıcaklığın borlamayı olumsuz yönde etkilediği sonucunu göstermektedir.

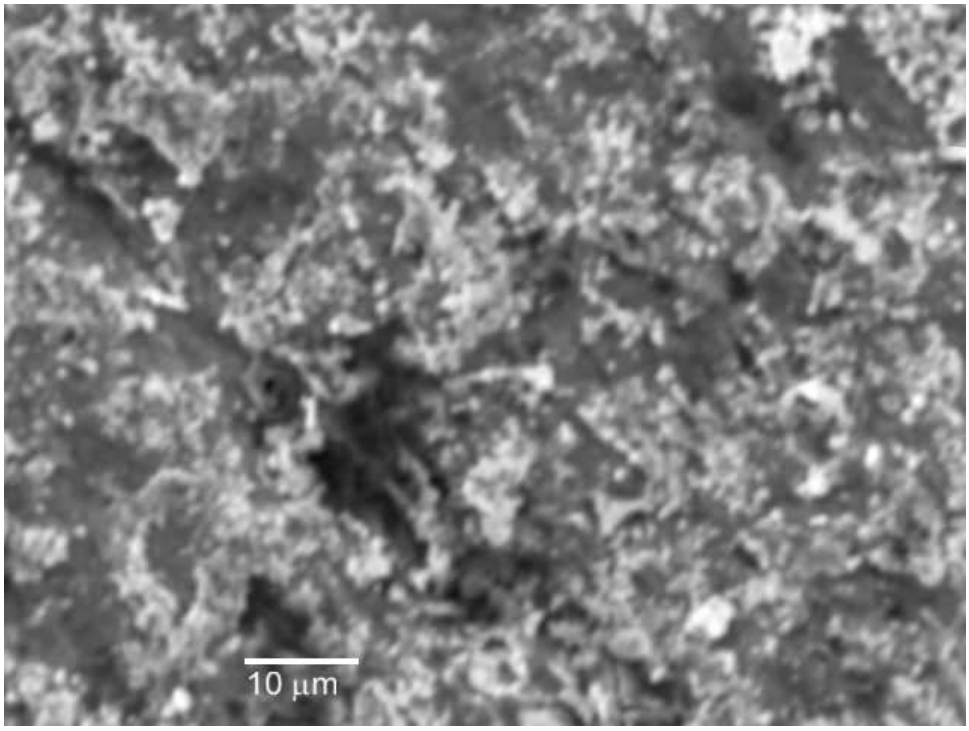
500, 700 ve 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan bor biriktirilmiş St37 yumuşak karbon çeliklerine ait SEM fotoğrafları sırasıyla Resim 4.22, Resim 4.23 ve Resim 4.24'te sunulmaktadır.



Resim 4.22. 500 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.



Resim 4.23. 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.



Resim 4.24. 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor biriktirilmiş St37 çeliğine ait SEM fotoğrafı.

Resim 4.22 ile Resim 4.23 karşılaştırıldığında, 700 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasıyla düzgün kristal yapının oluştuğu gözlenmektedir. Resim 4.23'te gösterilen ve XRD sonuçlarıyla desteklenen yapının literatürdeki KBÇ yöntemiyle yumuşak karbon çeliği borlaması fotoğraflarıyla karşılaştırıldığında benzer oluşumları gerçekleştiği dikkati çekmektedir [93]. Ancak literatürde 900 – 1000 ^{o}C gibi sıcaklıklarda gerçekleşen oluşumların, bu çalışmada 700 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleşmesi dikkat çekicidir. Resim 4.24'te gösterilen ve 900 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem gören bor kaplı çeliğe ait SEM fotoğrafından yüzeyde, Resim 4.23'teki gibi borlama sonucu oluşan düzgün yapıların kaybolduğu görülmektedir. Bu durum 900 ^{o}C sıcaklıktaki XRD sonuçlarında alınan pik yüksekliğindeki doğrusal artışın gerçekleşmeme sebebini de izah etmektedir. Daha önceki yorumlara ilave olarak yüzeyde yapılan ince kaplamanın yüksek sıcaklık şartlarında direncini kaybettiği ve yumuşak karbon çeliği için düzgün bir film şeklinde borürlerin 900 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

Resim 4.23'te okla gösterilen topak şeklindeki oluşumların, Resim 4.12'de de görülen topaklar olduğu dikkati çekmiştir. Bu topakların etrafını saran daha küçük tane boylu bor tanecikleri, ısıl işlem esnasında difüzlenerek St37 çeliğine doğru hareket ettiği ve borlama reaksiyonuna girerek FeB fazlarını meydana getirdiği, ancak topak şeklindeki iri tanelerinse reaksiyona girmeden kaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum daha önce de iddia edildiği gibi ve bu tez çalışmasının çıkış noktası olan küçük tanecik boyutunda yapılan elektrokimyasal kaplamalar yoluyla borlama sıcaklığının düşürülebileceği iddiasına çok net bir delildir.

5. SONUÇLAR

Tez çalışmasının konusu olarak düşük sıcaklıkta, mümkünse oda sıcaklığı, mekanik direnci yüksek bor ve bor bileşiklerinin metal ve metal alaşımları yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için pek çok ön çalışmadan sonra geniş çalışma alanı ve bor kaynağı olarak kullanılan BBr_3'ün zararlı etkilerini önlemesi gibi sebeplerden dolayı DMF organik çözücü ortamı tercih edilmiştir.

Pek çok yöntem kullanılarak BBr_3'ün elektrokimyasal indirgenme mekanizması araştırılmıştır. Elektrokimyasal kinetiğin araştırılması sonucunda birbirinden farklı yöntemlerle birbirine yakın değerler hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal mekanizması ve kinetiği aydınlatılan çalışma çözeltisinden ilk olarak Pt üzerine elektrokimyasal yoldan indirgemeyle bor biriktirmeleri denenmiştir. Elde edilen birikme asitte çözülerek UV-GB spektrofotometrisi yöntemiyle içerisindeki bor miktarı tayin edilmiştir. Aynı biriktirmelerin SEM fotorafları alınarak Pt yüzeyinde oluşan kaplamanın morfolojisi tespit edilmiştir.

İlk olarak çeşitli alanlarda yaygın biçimde kullanılan Ti6Al4V alaşımı üzerine aynı çözelti ortamından bor biriktirmeleri denenmiştir. Uygulan indirgeme potansiyelinin ve sürenin araştırıldığı bu çalışmalar sonucunda alaşım yüzeyinde herhangi bir düzenli kristal yapıya sahip olmayan amorf toz şeklinde birikmeler elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak elementel borun kristal yapısı gösterilebilir. Bor bütün kristal yapıları, 12 B atomundan oluşan ikozahedral yapının çeşitli sayılarda ve şekillerde bağlanmasıyla meydana getirir. Bilinen klasik çekirdekleşme teoremine ilave olarak 12 B aomunun ikozahedron birimi meydana getirmesi ön şarttır. Bu durum ise mevcut bilinen indirgeme yoluyla metalik kaplamaların elde edilmesine göre çok daha karmaşıktır.

Düzgün kaplamalar yerine amorf toz halde elde edilen bor biriktirmelerinin görüntülerinden mikrometre boyutundaki bor taneciklerinin varlığı görülmüştür. Bu tanecik boyutunun elektroda yaklaştıkça çok daha küçük olması beklenir. Bu beklentiyi St37 üzerine yapılan kısa süreli bor biriktirmeleri doğrulamaktadır. Bilindiği gibi borlama işlemi iki basamaklı bir işlemdir: İlki, indirgemeyle malzeme yüzeyinde boru indirgemek. İkincisi, oluşturulan borun malzemenin içine doğru difüzlenmesi için uygun sıcaklığın sağlanarak metal borürlerin meydana getirilmesi. Elektrokimyasal yoldan biriktirme esnasında elde edilen bor, ticari olarak borlama işlemlerinde kullanılan bor ve borlu bileşiklerden çok daha küçük tane boyutundadır. Literatürden daha düşük sıcaklıklarda metal borürlerin oluşması, malzeme yüzeyindeki küçük boyutlu bor tanelerine bağlanmıştır. Çünkü yüksek sıcaklık isteyen difüzlenme olayında küçük bor tanelerinin, metal ve metal alaşımı içine doğru düşük sıcaklıklarda bile kolayca yol alabileceği açıktır. Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde titanyum borürlerin oluşturulması için 1000 ^{o}C gibi sıcaklıklar gerekirken bu çalışmada 500 ve 700 ^{o}C sıcaklıklarda titanyum borürlerin oluştuğu XRD çekimlerinden anlaşılmıştır. Üstelik Titanyum borür oluşumunun, ısıl işlem sıcaklığıyla doğrusal biçimde değişmesi, borür oluşumunun sıcaklık kontrolünde ve dolayısıyla da difüzyon kontrolünde yürüdüğü anlaşılmıştır.

Diğer taraftan St37 üzerinde yapılan biriktirme çalışmaları da Ti6Al4V'da olduğu gibi amorf toz yapıda birikmelerle sonuçlanmıştır. Kısa ve uzun süreli kaplamalar dışında değişik potansiyel uygulamasıyla da birikme morfolojisindeki değişim incelenmiştir. Uzun süreli biriktirmelerde kristal yapının fraktal yapıda gerçekleştiği ve birikmenin homojen olmayan bir şekilde geliştiği görülmüştür. St37 için kısa süreli biriktirmelerle birikmenin başlangıç safhaları görüntülenerek, amorf birikmenin sebebi olarak başlangıç birikme safhasında belirli bir kristal yapıya sahip olmayan düzensiz birikmelerin yer aldığı gözlenmiştir. Bilindiği gibi ilk birikmenin üzerine kristal yapı şekillendiğinden, başlangıç birikmesi önem arz eder ve ilk birikme

kristalin değilse sonradan kristalin yapı elde edilemeyeceği gibi başlangıçtaki birikme kristal örgüsü türü neyse sonraki üzerine gerçekleşen birikmenin de değişme şansı pek yoktur.

St37 için yapılan biriktirmeler de Ti6Al4V'da olduğu gibi çeşitli sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Aynı şekilde 500 ve 700 ^{o}C sıcaklıklarda Demir borürlerin oluştuğu gözlenmiştir. Ancak borürlerin oluşumu, sıcalıkla beraber doğrusal değişim göstermemiştir. Bunun sebebi, titanyumun demire göre bor atomuna olan afinitesinin sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 2 ile 5 kat daha büyük olmasına bağlanmaktadır. Yeterli afiniteye sahip iki element, yeterli küçüklükte tanecik boyutuna indirilebilirse daha düşük sıcaklıklarda reaksiyona girerek intermetalik bileşikleri meydana getirmesi, tez kapsamında varılan bir sonuçtur.

KAYNAKLAR

1. Kılıç, A.M., "Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri", ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu***, Eskişehir, 34 (2004).

2. Kılıç, A.M., "Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri", ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu***, Eskişehir, 32 (2004).

3. "Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayii hammaddeleri cilt II", ***DPT Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu,*** Ankara, 13 (2001).

4. Çalık, A., "Makine ve Metalurji Sanayinde Bor Kullanımı", ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu***, Eskişehir, 249-257 (2004).

5. Fakioğlu, E., Yürüm, Y., Veziroğlu, T.N., "A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds", ***Int. J. Hydrogen Energy,*** 29: 1371-1376 (2004).

6. Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", ***Int. J. Hydrogen Energy***, 27: 1029-1034 (2002).

7. Satomi, N., Sato, S., Tanaka, K., Saidoh, M., Nishikawa, M., "Mechanical properties of boron coatings"**,** ***J. Nuclear Material***, 220: 752-755 (1995).

8. Campos, I., Bautista, O., Ramírez, G., Islas, M., De La Parra, J., ZúUiga, L., "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe_2B boride layers during the boriding process", ***Applied Surface Science,*** 243: 430 (2005).

9. Stewart, K., "Boronizing protects metals against wear"*,* ***Advanced Materials and Processes***, 151(3): 23 (1997).

10. Gunduz, G., Uslu, I., "Powder characteristics and microstructure of uranium dioxide and uranium dioxide-gadolinium oxide fuel", ***J. Nuclear Materials***, 231 (1-2): 113-120 (1996).

11. Moss, R.L., Aizawa, O., Beynon, D., Brugger, R., Constantine, G., Harling, O., Liu, H.B., Watkins, P., "The requirements and development of neutron beams for neutron capture therapy of brain cancer", ***J. Neuro-Oncology,*** 33: 27–40 (1997).

12. Wong, S.T., Lee, J.F., Chen, J.M., Mou, C.Y., “Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts”, ***J. Molecular Catalysis A: Chem,.*** 165:159–167 (2001).

13. Kamimura, K., Nagaoka, T., Shinomiya, T., Nakao, M., Onuma, Y., Makimura, M., “Preparation and properties of boron thin films”, ***Thin Solid Films,*** 343-344: 342-344 (1999)**.**

14. Çelikyürek,İ., Baksan, B., Gürler, R., “Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması”, ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu***, Eskişehir, 231 (2004).

15. Béjar, M.A., Moreno E., Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels, ***J. Materials Processing Technology,*** 173: 352-358 (2006).

16. Matiasovsky, K., Chrenkova-Paucirova, M., Fellner, P., Makyta, M., “Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts”, ***Surface and Coating Technology***, 35: 133-149 (1988).

17. Matiašovský, K., Chrenková, M., Fellner, P., Makyta, M., “Electrochemical and thermochmical boriding in molten salts”, ***Suface and Coatings Technology,*** 35: 133-149 (1988).

18. Chowdhury, M.P., Chakraborty B.R., Pal A.K., “Novel electrodeposition route for the synthesis of mixed boron nitride films”, ***Materials Letters,*** 58: 3362 – 3367(2004).

19. Floyd, P.A., Helvaci, C., Mittwede, S.K., “Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool” ***J. Geochemical Exploration***, 60:185-205 (1998).

20. Patnaik P., “Handbook of Inorganic Chemicals”, ***Mc Graw-Hill***, New York, 122 (2002).

21. “Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayii hammaddeleri cilt II”, ***DPT Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu,*** Ankara, 12 (2001).

22. Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., “A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst”, ***Int. J. Hydrogen Energy***, 25: 969-975 (2000).

23. Lee, S.Y., Kim, G.S., Kim, B.S., “Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment”, ***Surface and Coatings Technology,*** 177: 178–184 (2004).

24. Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., “Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst”, ***Int. J. Hydrogen Energy*** 28: 1095 – 1100 (2003).

25. Decker, B.F., Kasper, J.S., “The crystal structure of a simple rhombohedral form of boron”, ***Acta Cryst.***, 12: 503 (1959).

26. Hoard, J.L., Newkirk, A.E., “An analysis of polymorphism in boron based upon X-ray diffraction results”, ***J. American Chemical Society,*** 82: 70-76 (1960).

27. Hughes, R.E., Kennard, C.H.L., Sullenger, D.B., Weakliem, H.A., Sands, D.E., Hoard, J.E., “The structure of β-rhombohedral boron”, ***J. American Chemical Society,*** 85: 361-362 (1963).

28. Newkirk, A.E., “Elementel boron”, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, ***Interscience Publishers (John Wiley),*** New York, 257 (1964).

29. Newkirk, A.E., “Elementel boron”, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, ***Interscience Publishers (John Wiley),*** New York, 269-271 (1964).

30. Kamimura, K., Yoshimura, T., Nagaoka, M.N., Onuma, Y., Makimura, M., “Preparation and thermoelectric property of boron thin film”, ***J. Solid State Chemistry,*** 154: 153-156 (2000).

31. Lagrenaudie, J., “Semiconducting properties of boron”, ***J. Chimie Phys.,*** 50: 629-633 (1953).

32. Braunschweig, H., Colling, M., “Transition metal complexes of boron-synthesis, structure and reactivity”, ***Coordination Chemistry Reviews,*** 223: 1–51 (2001).

33. Yarmoff, J.A., “Surfaces and Interfaces”, Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, ***Institute of Physics Publications,*** New York, 23 (2001).

34. Pippel, E., Woltersdorf, J., Dietrich, D., Stöckel, S., Weise, K., Marx, G., “CVD-coated boron nitride on continuous silicon carbide fibres: structure and nanocomposition”, ***J. European Ceramic Society,*** 20: 1837-1844 (2000).

35. Kumashiro, Y., Enomoto, T., Sato, K., Abe, Y., Hirata, K. and Yokoyama, T., "Thermoelectric properties of photo- and thermal CVD boron and boron phosphide films", ***J. Solid State Chemistry,*** 177(2): 529-532 (2004).

36. Caussat, B., Scheid, E., de Mauduit, B., Berjoan, R., "Influence of dopant concentration and type of substrate on the local organization of low-pressure chemical vapour deposition in situ boron doped silicon films from silane and boron trichloride", ***Thin Solid Films***, 446 (2): 218-226 (2004).

37. Pfohlu, C., Bulak, A., Rie, K.T., "Development of titanium diboride coatings deposited by PACVD", ***Surface and Coatings Technology,*** 131: 141-146 (2000).

38. Kreith, F., Berger, S.A., et. al. "Fluid Mechanics" Mechanical Engineering Handbook, ***CRC Press LLC,*** Boca Raton, 132 (1999).

39. Karim, M.Z., Cameron, D.C., Hashmi, M.S.J., "Vapour deposition boron nitride thin films", ***Materials and Design,*** 13: 207-214 (1992).

40. Pierson, J.F., Belmonte, T., Michel, H., "Effect of ZrCl4 addition on ZrB2film synthesis in flowing Ar-BCl_3 post-discharges", ***Surface and Coatings Technology,*** 133: 301-306 (2000).

41. Stockel, S., Weise, K., Dietrich, D., Thamm, T., Braun, M., Cremer, R., Neuschutz, D., Marx, G., "Influence of composition and structure on the mechanical properties CN coatings deposited by thermal CVD", ***Thin Solid Films,*** 420: 465–471 (2002).

42. Gallet, S.L., Chollon, G., Rebillat, F., Guette, A., Bourrat, X., Naslain, R., Couzi, M., Bruneel, J.L., "Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from BCl_3–NH_3–H_2 gas mixtures", ***J. European Ceramic Society,*** 24: 33–44 (2004).

43. Genel, K., "Boriding kinetics of H13 steel", ***Vacuum*** 80: 451–457 (2006).

44. Sen, U., Sen, S., Koksal, S., Yilmaz, F., "Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron", ***Materials and Design*** 26: 175 –179 (2005).

45. Üçışık, A.H., Bindal, C., "Fracture toughness of boride formed on low-alloy steels", ***Surface and Coating Technology***, 94: 561-565 (1997).

46. Durmazuçar, H.H., Gündüz, G., “Boron coating on boron nitride coated nuclear fuels by chemical vapor deposition”, ***J. Nuclear Material***, 282 (2-3): 239-244 (2000).

47. Patnaik, P., “Handbook of Inorganic Chemicals”, ***Mc Graw-Hill***, New York, 124 (2002).

48. Çalık, A., Delikanlı, K., Uzun, A., “Ç1035 Çeliğin borlama özelliklerinin incelenmesi”, ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu***, Eskişehir, 237-242 (2004).

49. Andrieux, L., “The preparation of thallium by the electrolysis of its oxides”, ***Compt. Rend.*** 190: 925-927 (1930).

50. Li, J., Li, B., “Preparation of the TiB_2 coatings by electroplating in molten salts”, ***Materials Letters***, 2006.

51. Devyatkin, S. V., Kaptay, G., “Chemical and Electrochemical Behavior of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminum”, ***J. Solid State Chem.,*** 154: 107- 109 (2000).

52. Andrieux, L., “The electrolysis of metallic oxides dissolved in fused boric anhydride or borates. New methods for the preparation of amorphous boron , borides and some metals”, ***Ann. Chim.***, 12: 423-507 (1929).

53. Kaptay, G., Kuznetsov, S.A., “Electrochemically synthesis of refractory borides from molten salts”, ***Plasmas and Ions*****,** 2: 45-56 (1999).

54. Liu J., “Electrochemical and spectroscopic studies of Boron and Sulfur species in nonaqueous media”, Ph.D. Thesis, ***Louisiana State University***, Louisiana, 1-126, (1997).

55. Flin, D.R., McCawley, F.X., Smith, G.R., “Boron report” ***US Bureau of Mines***, Report. Invest. 8332, (1979).

56. Makyta, M., Matiasovsky, K., Feller, P., “Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts”, ***Electrochimica Acta***, 29: 1653-1657, (1984).

57. Kartal, G., Kahvecioğlu, O., Timur, S., “Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel”, ***Surface and Coating Technology***, 200: 3590-3593 (2006).

58. Santana, R.A.C., Prasad, S., Campos, A.R.N., Araùjo, F.O., Da Silva, G.P., De Lima-Neto, P., "Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy", ***J. Applied Electrochemistry***, 36: 105-113 (2006).

59. Lee, K.H., Chang, D., Kwon, S.C., "Properties of electrodepositid nanocrystalline Ni-B alloy films", ***Electrochimica Acta***, 50: 4538-4543 (2005).

60. Midziałek, A.G., Szeptycka, B., Derewnicka, D., Nakonieczny, A., "Wear resistance of nanocrystalline composite Ni-B coatings", ***Tribology International***, 39: 763-768 (2006).

61. Saito, T., Sato, E., Matsuoka, M., Iwakura, C., "Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent", ***J. Applied Electrochemistry***, 28: 559-563 (1998).

62. Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., "Electrodeposited Ni–B coatings: Formation and of hardness and wear resistance", ***Materials Chemistry and Physics,*** 99: 300–308 (2006).

63. Workie, B., Dubé, C.E., Aksu, M.L., Kounaves, S.P., Robbat, A. Jr., Davies, G., "Electrochemistry of the copper–nickel series of heteropolymetallic complexes $[(\mu_4\text{-}O)\{NC_5H_4[C(O)NEt_2]\text{-}3\}_4Cu_{4-x}\{Ni(H_2O)\}_xCl_6]$ (x = 0–4)", ***J. Chemical Society, Dalton Trans.***, 10: 1739–1745 (1997).

64. Mizushima, I., Tang, P.T., Hansen, H.N., Somers, M.A.J., "Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits", ***Electrochimica Acta,*** 51: 888-896 (2005).

65. Snook, G.A., Best, A.S., Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F., "Evaluation of a Ag/Ag^+ reference electrode for use in room temperature ionic liquids", ***Electrochemistry Communications***, 8: 1405-1411 (2006).

66. Oh, J., Ko, J., Kim, D., "Preparation and characterization of gel polymer electrolytes for solid state magnesium batteries", ***Electrochimica Acta***, 50: 903-906 (2004).

67. Izutsu, K., Electrochemistry in Nonaquoeus Solutions, ***Wiley-VCH***, Weinheim, 325 (2002).

68. Wang, J., "Analytical Electrochemistry 2nd ed.", ***Wiley-VCH***, New York, 29 (2000).

69. Bard, A.J., Faulkner, L.R., “Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2nd ed.”, ***Wiley-VCH***, New York, 241 (2001).

70. Nicholson, R.S., Shain, I., “Theory of stationary electrode polarography”, ***Analytical Chemistry***, 36: 706-723 (1964).

71. Nicholson, R.S., Shain, I., “Theory of stationary electrode polarography for chemical reactions coupled between two charge transfers”, ***Analytical Chemistry***, 37: 178-190 (1965).

72. Bard, A.J., Faulkner, L.R., “Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2nd ed.”, ***Wiley-VCH***, New York, 163 (2001).

73. Anson, F.C.,. Christie, J.H, Osteryoung, R.A., “A study of the adsorption of cadmium(II) on mercury from thiocyanate solutions by double potential-step chronocoulometry”, ***J. Electroanalytical Chemistry***, 13: 343-353 (1967).

74. Cheng, H., Scott, K., “Determination of kinetic parameters for borohydride oxidation on a rotating Au disk electrode”, ***Electrochimica Acta,*** 51: 3429-3433 (2006).

75. Senanayake, G., “The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism”, ***Hydrometallurgy***, 81: 75-85 (2006).

76. Baranski, A.S., Fawcett, E.R., Gilbert, C.M., “Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrones involved in an electrode reaction”, ***Analytical Chemistry***, 57: 166-170 (1985).

77. Fey, G.T.K., Hsieh, M.C., Chang, Y.C., Mass transport and kinetic aspects of thionyl chloride reduction at the platinum microelectrode, ***Journal of Power Sources***, 97: 606-609 (2001).

78. Shi, G.Q., Li, C., Liang, Y.Q., “High-strength conducting polymers prepared by electrochemical polymerization in boron trifluoride diethyl etherate solution”, ***Advenced Materials***, 11: 1145-1146 (1999).

79. Uçar, M., Solak, A.O., Aksu, M.L., Toy, M., “Electrochemical Investigation of 4′-Haloderivatives of N,N-Dimethyl-4-Aminoazobenzene”, ***Turkish J. Chemistry***, 26: 509-520 (2002).

80. Pourbaix, M., “Atlas Electrochemical Equilibria in aquous solutions”, ***Pergamon Press***, Brussels, 158 (1966).

81. Klingler, R.J., Kochi, J.K., “Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry – Quantitative description of electrochemical reversibility”, ***J. Physical Chemistry,*** 85: 1731-1741 (1981).

82. Lund, T., Lund, H., “Single electron-transfer as rate-determining step in an aliphatic nucleophilic substitution”, ***Tetrahedron Letters***, 27: 95-98 (1986).

83. Klinger, R.J., Kochi, J.K., “Activation barriers for heterogeneous and homogeneous electron transfer - Experimental tests for marcus theory in the oxidation of organometallic complexes”, ***J. American Chemical Society*** 103: 5839-5848 (1981).

84. Saidman, S.B., Quinzani, O.V., “Characterisation of polypyrrole electrosynthesised on aluminium”, ***Electrochimica Acta***, 50: 127-134 (2004).

85. Alkire, R.C., Kolb, D.M., “Advances in electrochemical science and engineering, vol. 7”, ***Wiley-VCH***, Weinheim, 178 (2002).

86. Sah, R.N., Brown, P.H., “Boron determination - A review of analytical methods”, ***Microchemical Journal***, 56: 285-304 (1997).

87. Ge, X.P., “Spectrophotometric determination of trace boron in ferrosilicon alloy”*,* ***Metallurgical Analysis***, 21: 26 (2001).

88. Fries, J., Getrost, H., Organic reagents for trace analysis, ***Merck***, Darmstadt, 65-66 (1975).

89. Ricceri, R., Matteazzi, P., “A fast and low-cost room temperature process for TiB_2 formation by mechanosynthesis”, ***Materials Science and Engineering A***, 379: 341-346 (2004).

90. Calka, A., Oleszak, D., “Synthesis of TiB_2 by electric discharge assisted mechanical milling”, ***J. Alloys and Compounds***, in press, (2006).

91. Meric, C., Sahin, S., Backir, B., Koksal, N.S., “Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons”, ***Materials and Design,*** 27: 751-757 (2006).

92. Segers, L., Fontana, A., Winand, R., “Electrochemical boriding of iron in molten salts”, ***Electrochimica Acta***, 36: 41-47 (1991).

93. Martini, C., Palombarini, G., Carbucicchio, M., “Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron”, ***J. Materials Sciences***, 39: 933-937 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇELİKKAN, Hüseyin
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.02.1978 Nallıhan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (533) 551 28 52
e-mail : celikkan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fen Bil. Enst. Kimya Bölümü	2001
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fen Ed. Fak. Kimya Bölümü	1998
Lise	Aydınlıkevler Lisesi	1994

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1999-2006	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2006-	MTA Genel Müd.	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce