

Nanokristal Ni-W Elektrolitik Kaplamaların Korozyon Karakteristikleri

Züliyet Adıgüzel

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Aralık 2015

Corrosion Characteristic of Nanocrystalline Ni-W Electrolytic Coating

Züliyet Adıgüzel

MASTER THESIS

Department of Nanoscience ve Nanotechnology

December 2015

Nanokristal Ni-W Elektrolitik Kaplamaların Korozyon Karakteristikleri

Züliyet Adıgüzel

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Anık

Aralık 2015

ONAY

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Züliyet ADIGÜZEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Nanokristal Ni-W Elektrolitik Kaplamaların Korozyon Karakteristikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ANIK

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Üye : Doç. Dr. Hakan GAŞAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Mustafa Anık danışmanlığında hazırlamış olduğum “Nanokristal Ni-W Elektrolitik Kaplamaların Korozyon Karakteristikleri” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/12/2015

Züliyet Adıgüzel

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, farklı tungsten içeriğine sahip elektrolitik Ni-W kaplamaların; pH 3, pH 7 ve pH 12,5’de korozyon karakteristiklerinin gözlenmesi amaçlanmıştır.

EDS analizleri sonucu W içerikleri, kütlece %15.9, 34.52, 50.80 olarak belirlenmiştir. Alaşımlarda tungsten oranı arttıkça yüzeydeki pürüzlü ve karnıbaharimsi görünümün, düzgün ve pürüzsüz bir görünüm haline geldiği gözlenmiştir. Kaplanan alaşımların yapısal karakterizasyonu XRD tekniği kullanılarak yapılmış ve alaşımlarda tungsten oranı arttıkça nanokristal yapının belirginleştiği gözlenmiştir.

Nikelin pH 3 de seçici olarak çözünürken, tungstenin pH 7 ve pH 12,5’de seçici olarak çözündüğü belirlenmiştir. Alaşım kaplamalardaki nikel oranı, tungsten oranından daha yüksek olduğunda alaşımların çözünme davranışlarının nikel daha yakın olduğu gözlenmiştir.

Ni-W alaşımlarının EQCM deneyleri; platin kristal yüzeye, katodik çevrimsel voltametre ile kaplama, sonrasında kaplanan yüzeye pH7de anodik çevrimsel voltametre uygulanması, şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametre uygulaması sırasında ağırlık değişimi de nanogram aralığında gözlenmiştir. Seçici çözünürlük EQCM deneyleri ile de doğrulamıştır.

Bu çalışma, nikel-tungsten alaşımlarının, kuvvetli asidik (pH 3), nötr (pH 7) ve kuvvetli bazik (pH 12,5) ortamlardaki korozyon karakteristiklerinin aydınlatılması açısından literatüre özgün bir katkı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Ni-W alaşımları, Elektrolitik Kaplama, SEM, EDS Analizi

SUMMARY

In this thesis, analysis of the corrosion characteristics of electrolytic Ni-W alloy coating with different tungsten content at pH 3, pH 7, pH 12,5 is aimed.

According to the EDS analyses, tungsten contents of the alloys are determined as 15.9, 34.52, 50.80 (%wt). As the tungsten content alloy increases the rougher and the cauliflower appearance turning to smoother appearance. Structure characterization out by XRD technique and it is observed that as the tungsten content of alloy increases nanocrystal structure become more apparent.

It is observed that while nickel dissolve selectively at pH 3, tungsten dissolve selectively at pH 7 and pH 12.5. Dissolution behavior of the alloys resembles to the dissolution behavior of nickel since nickel contents of the coated alloys is higher than tungsten content.

EQCM experiments of the Ni-W alloys is conducted initially by cathodic cyclic voltammetry coating on the platinum crystal and then anodic cyclic voltammetry at pH 7. During this cyclic voltammetry weight change in nanogram range is also observed. EQCM experiments are also supported the selective dissolution.

This thesis provided original contributions to the literature by providing the dissolution mechanism of Ni-W alloys at strongly acidic (pH 3), neutral (pH 7) and strongly basic (pH 12.5) solutions.

Keywords: Corrosion, Ni-W alloys, Electrolytic Coating, SEM, EDS Analyse

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimde bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Mustafa ANIK’a çok teşekkür ederim.

Deneylerim sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm Korozyon Laboratuvarı arkadaşlarım, Arş. Gör. Alanur BİNAL AYBAR, Arş. Gör. Ersu LÖKÇÜ, Arş. Gör. Can ÖZDEN, Başak DÜRGER, Duygu AKMANBAY, Duygu ÖZDEMİR’e teşekkür ederim.

Katıksız sevgisi ve ilgisiyle her zaman anlayış gösteren, destek olan biricik oğlum Altay ADIGÜZEL’e; fedakârlıkta sınır tanımayan sevgili annem Ridvaniye ÇELİKBİLEK’e; beni benden iyi tanıyan, her zaman ve her koşulda yanımda olan hayat arkadaşım, eşim, Oktay ADIGÜZEL’e sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. METAL KAPLAMA	2
2.1. Akımsız Kaplamalar	3
2.2 Akımlı Kaplamalar	4
2.3. Alaşımların Elektrolitik Kaplanması	6
2.3.1. Kaplama Potansiyeli ve Denge Potansiyeli	6
2.3.2. Alaşımların ilk oluşumu ve artışı: Kısmi akım yoğunluğu yaklaşımı	7
2.3.3. Brenner'in alaşım kaplama modelleri	8
2.3.3.1. <u>Normal alaşım kaplaması</u>	8
2.3.3.2. <u>Anormal alaşım kaplaması</u>	9
2.4. Nikel - Tungsten Alaşımının Elektrolitik Kaplanması	9
2.4.1.Ni-W alaşımlarının kaplanma mekanizması	10
2.4.2. Ni-W alaşımlarının kaplanmasında WO_4^{2-} ve Ni^{+2} iyon konsantrasyonları etkisi	11
2.4.3. Ni-W alaşımlarının kaplanmasında pH ın, sıcaklığın ve akım yoğunluğunun etkisi	12
2.5. Alaşımların XRD Yöntemi ile Yapısal Karakterizasyonu	13
2.6. Nikel-Tungsten Faz Diyagramı	14
2.7. Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile Morfolojik Karakterizasyonu	15
3. KOROZYON	16
3.1. Metal Korozyonunda Temel İşlemler	17
3.2. Metallerin Çözünme Mekanizması	17
3.3. Alaşımlarda Korozyon	19
3.4. Alaşımı Oluşturan Nikel ve Tungstenin Pourbaix Diyagramları ve Anodik Reaksiyon Mekanizmaları	21
3.4.1. Tungstenin potansiyel-pH diyagramı ve anodik reaksiyon mekanizmaları	21
3.4.2. Nikel ile ilgili potansiyel-pH diyagramı ve anodik reaksiyon mekanizması verileri ...	22

İÇİNDEKİLER(devam)

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	24
5. MATERYAL VE YÖNTEM	32
5.1. Materyal	32
5.1.1. Kullanılan aparat ve cihazlar	32
5.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	34
5.2. Yöntem	35
5.2.1. Elektrolitik kaplama deneyleri	35
5.2.2. Korozyon deneyleri	36
5.3.3. EQCM deneyleri	38
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
6.1. Kaplanan Alaşımların Morfolojik Karakterizasyonu	39
6.1.1. R1 Alaşımının morfolojik karakterizasyonu	39
6.1.2. R2 Alaşımının morfolojik karakterizasyonu	40
6.1.3. R3 alaşımının morfolojik karakterizasyonu	41
6.2. Kaplanan Alaşımların Yapısal Karakterizasyonu	42
6.3. Nikel ile Tungstenin Korozyon Karakteristikleri	44
6.4. R1,R2,R3 Alaşımlarının Korozyon Karakteristikleri	48
6.4.1. Ni-W alaşımlarının pH 3'deki korozyon karakteristikleri	48
6.4.2 . Ni-W alaşımlarının pH 7'deki korozyon karakteristikleri	52
6.4.3 . Ni-W alaşımlarının pH 12,5'deki korozyon karakteristikleri	55
6.5. Alaşımların pH'a Bağlı Korozyon Davranışları	58
6.6. Ni-W Alaşımlarının EQCM Deneyleri	60
6.6.1. R1'in Çevrimsel Voltametre ve EQCM analizi	60
6.6.2. R2'nin Çevrimsel Voltametre ve EQCM analizi	62
6.6.3. R3'ün Çevrimsel Voltametre ve EQCM analizi	64
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Metal kaplamalarda kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin özet şeması (Kanani,2004).....	2
2.2. Akımsız kaplama prensipleri (a) yükseltgenme reaksiyonu, (b)indirgenme reaksiyonu, (c) zamana bağlı olarak kaplama kalınlığı (Kanani,2004)	3
2.3. Elektrolitik sistemi (Paunovic ve Schlesinger, 2006)	5
2.4. Cu ve Ni in kısmi akım yoğunluğu ile CuNi alaşımı akım yoğunluğunun, potansiyel,E ile değişimi. (a) bakır depozisyonu, (b) düzensiz depozisyon, (c) düzenli depozisyon (Plieth,2008).....	7
2.5. Çinkonun çinko-nikel alaşımına depozisyonu (Landolt, 1994)	8
2.6. Kaplama çözeltisindeki WO_4^{2-} konsantrasyonundaki değişim ile alaşımdaki W miktarı değişimi, pH=8.0 (Younes vd,2003)	11
2.7. Kaplama çözeltisindeki WO_4^{2-} konsantrasyonundaki değişimi ile alaşımdaki W miktarı değişimi, pH=8.0 (Younes,2003)	11
2.8. Alaşımdaki W miktarının pH ile değişimi(Younes vd,2003)	12
2.9. $[(WO_4)(Sit)(H)]^{4-}$ ve WO_4^{2-} konsantrasyonlarının pH ile değişimi(Younes vd, 2003)	12
2.10. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı(Cullity,1966)	13
2.11. Ni-W faz diyagramı	14
3.1. a) Homojen dağılımlı korozyon, b) Homojen olmayan korozyon veya lokal korozyon, c)Taneler arası korozyon, d) Stres korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması, e) Çatlak korozyonu, f) Alaşımlarda, seçimli korozyon: bir bileşenin çözünerek alaşımdan ayrılması ve gözenekli yapı oluşması örneği(Plieth, 2008)	16
3.2. Metal çözünmesi mekanizması: (A) ara yüzeyde adsorbe olan atomlar ve sonrasında elektrolite karışan atomlar (B) direkt çözünerek elektrolite karışan atomlar (Plieth, 2008).....	18
3.3. Demirin 1N H_2SO_4 çözeltisindeki potansiyostatik anodik polarizasyon eğrisi (Doruk, 2014)	20

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

3.4.	W-H ₂ O sistemi için yarı kararlı potansiyel-pH diyagramı; [W]= 10 ⁻⁴ (Anık, 2006)..22
3.5.	1 V da zamandan bağımsız akımların pH bağımlılığı. Reaksiyon derecelerine(m) bağlı olarak beş farklı ortamda pH bölgesi tanımlanmıştır. (Anık, 2006).....22
3.6.	25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix,1966)22
6.1.	R1 alaşımının SEM görüntüleri, EDS sonuçları.(a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b)12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c)20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d) R1-EDS spektrumu (e) R1- EDS analizi kütlece ve atomik elementel tablosu40
6.2.	R2 alaşımının SEM görüntüleri, EDS sonuçları. (a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c) 20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d) R2-EDS spektrumu (e) R2- EDS analizi kütlece ve atomik elementel tablosu41
6.3.	R3 alaşımının SEM görüntüleri, EDS sonuçları. (a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c) 20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d)R3-EDS spektrumu (e) R3-EDS analizi kütlece ve atomik elementel tablosu42
6.4.	R1, R2, R3 alaşımlarının XRD desenleri43
6.5.	Tungsten ve nikelin pH 3’de potansiyodinamik polarizasyon davranışı44
6.6.	Nikel elektrodun pH 3’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 8.000, 14.000 büyütmedeki SEM görüntüleri45
6.7.	Tungsten elektrodun pH 3’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 6.000, 12.000 büyütmedeki SEM görüntüleri45
6.8.	Tungsten ve nikelin pH 7’de potansiyodinamik polarizasyon davranışı46
6.9.	Nikel elektrodun pH 7’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 500, 12.000, 16.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....46
6.10.	Tungsten elektrodun pH 7’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 1000, 3000, 10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri46
6.11.	Tungsten ve nikelin pH 12,5’de potansiyondinamik polarizasyon davranışı47
6.12.	Nikel elektrodun pH 12,5’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 6.000, 12.000 büyütmedeki SEM görüntüleri48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.13.	Tungsten elektrodun pH 12,5’da mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 8.000, 18.000 büyütmedeki SEM görüntüleri	48
6.14.	pH 3’de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	49
6.15.	R1 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a) SEM görüntüsü, (b)- (c) Elementel analiz sonucu.....	49
6.16.	R1 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri(a)-(b)-(c), Elementel analiz sonucu(d)-(e)	50
6.17.	R2 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)- (b)- (c) SEM görüntüsü, (d)-(e) Elementel analiz sonucu	51
6.18.	R3 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)- (b)- (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu	51
6.19.	pH 7’de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	52
6.20.	R1 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a) SEM görüntüsü, (b)- (c) Elementel analiz sonucu	53
6.21.	R1 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri(a)- (b)- (c)- (d), Elementel analiz sonucu(e)-(f)	53
6.22.	R2 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a) SEM görüntüsü, (b)- (c) Elementel analiz sonucu	54
6.23.	R2 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri (a)- (b), Elementel analiz sonucu (c)- (d)	54
6.24.	R3 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu	55
6.25.	pH 12,5’de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	55
6.26.	R1 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.27.	R2 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu	57
6.28.	R3 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu	57
6.29.	R1 alaşımının pH 3, pH 7 ve pH 12,5’deki potansiyodinamik davranışı.....	58
6.30.	R2 alaşımının pH 3, pH 7 ve pH 12,5’deki potansiyodinamik davranışı	58
6.31.	R3 alaşımının pH 3, pH 7 ve pH 12,5’deki potansiyodinamik davranışı	59
6.32.	R1 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği	62
6.33.	R2 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği	63
6.34.	R3 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Ni-W elektrolit banyolarının bileşenleri, akım yoğunluğu, pH, sıcaklık, korozyon testi bilgisi (Bairachna, 2011)	24
5.1. Elektrolitik kaplama çözeltilerinde kullanılan kimyasal maddeler, miktarları ve kullanım amaçları.....	35
5.2. pH 3, pH 7 ve pH 12,5’de hazırlanan korozyon çözeltilerinde kullanılan kimyasal maddeler, miktarları.....	37
6.1. R1, R2, R3 alaşımlarının X-ışını kırınım desenleri yardımıyla hesaplanmış kristal boyutu değerleri	43
6.2. R1, R2, R3 alaşımlarının kaplanan yüzeylerindeki nikel ve tungsten oranları ile kaplanan yüzeylere pH 3, pH 7 ve pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeylerindeki nikel ve tungsten oranları.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Kısaltmalar**

EDS

SEM

XRD

EQCM

nm

Açıklama

Enerji Dağılım Spektroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu

X Işınları Kırınımı

Kuvartz Kristal Mikroterazi

Nanometre

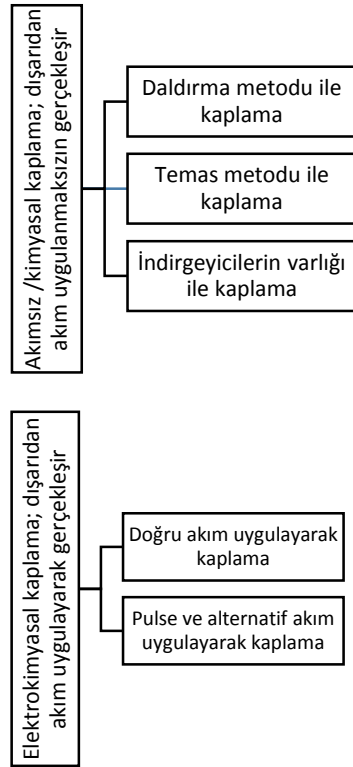
1. GİRİŞ

Tungstenin demir grubu metalleri ile oluşturdukları alaşımlar; gösterdikleri çok özel mekanik, tribolojik, anti-korozyon, manyetik, elektriksel ve elektro-erozyon özellikleri sayesinde günümüzde ilgi çeken alaşımlardır. Tungsten alaşımlarının, elektrolitik kaplama koşulları ve şartları doğrultusunda değişebilmek ile birlikte, kristal yapıdan nano-kristal yapıya geçişi söz konusudur. Nanokristal mikroyapısı ile de çok avantajlı aşınma ve korozyon özelliklerine sahip olduğundan, kanserojen ve yüksek toksik özellikler gösteren sert krom kaplamaların yerini alabilmesi amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir. (Cesiulis, and Tsyntsar, 2012)

Nikel-tungsten alaşımlarının, üç farklı oranda elektrolitik kaplanması ve elde edilen kaplamaların; tungstenin kararlı olduğu pH 3, nikelin kararlı olduğu pH 12,5 ve doğal korozyon durumunu betimleyen pH 7'deki korozyon karakteristikleri ve Ni-W arasındaki bu farklılıklarının alaşımda gözlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma toplam sekiz bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın birinci bölümü genel bir giriş bölümünden oluşmaktadır. İkinci bölümde metal kaplama, alaşımların elektrolitik kaplanması ve Ni-W alaşımlarının elektrolitik kaplanması üzerine teorik bilgiler yer almaktadır. nc bölümde korozyon konusunun literatür çalışması, metal korozyonu, alaşımlarda korozyon konuları dahilinde yer almaktadır. Dördüncü bölümde literatürde yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlardan kısaca bahsedilerek, bu çalışmanın amacı ile ilişkilendirilmiştir. Beşinci bölümde deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Altıncı bölümde deneysel çalışma sonuçları irdelenerek üç farklı oranda Ni-W alaşım kaplama ve pH 3, pH 7 ve pH 12,5'deki korozyon karakteristikleri incelenmiştir. Yedinci bölümde çalışmanın sonuçları maddeler halinde özetlenmiştir. Çalışmanın sekizinci bölümünde ise, yararlanılan kaynaklar sunulmuştur.

2. METAL KAPLAMA

Metal kaplama; yalnızca metal tuzlarının bulunduğu çözeltiden, eğer yeterince uygun elektron var ise altlık malzeme üzerine, çözeltideki metal iyonlarının tamamı indirgenecek şekilde, gerçekleşir. Metal kaplamalarda iki ana yöntem yaygın olarak kullanılır. İlki akımsız veya kimyasal kaplama, dışarıdan potansiyel veya elektron kaynağı kullanmaksızın gerçekleştirilen kaplamadır. İkincisi ise elektrolitik kaplamadır, dışarıdan uygulanan potansiyel aracılığıyla elektronların desteklenmesi ile gerçekleştirilir. Şekil 2.1 ile akımlı ve akımsız kaplamanın özet şeması görülmektedir. (Kanani, 2004)

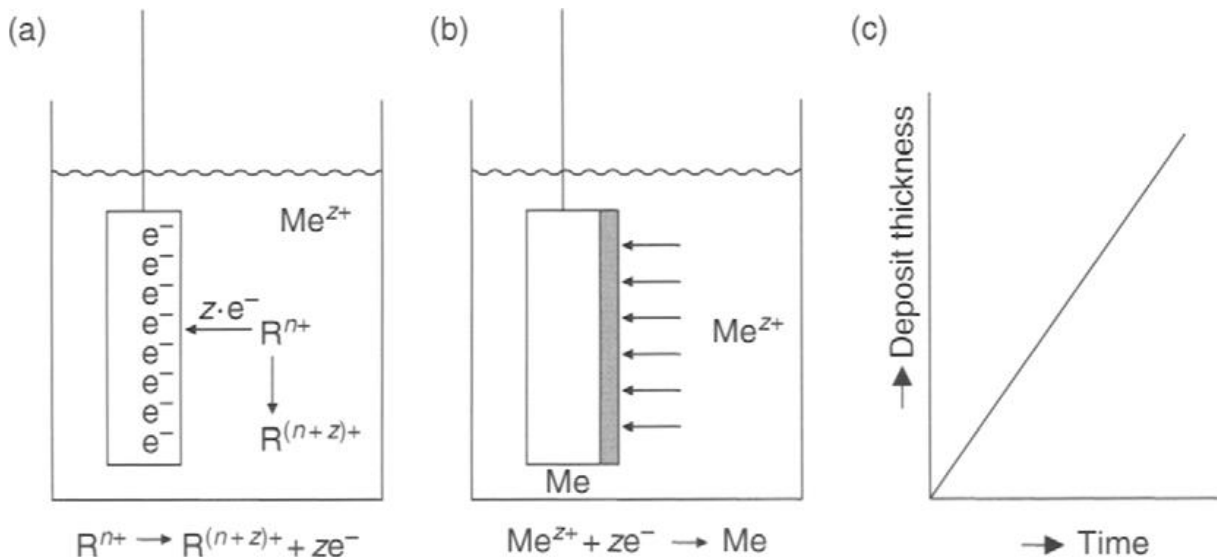


Şekil 2.1. Metal kaplamalarda kimyasal ve elektrokimyasal proseslerin özet şeması (Kanani, 2004)

2.1. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama, hiçbir dış elektrik akım kullanmadan, çözeltideki, indirgeyici madde ve metal iyonları arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan metalik kaplama prosesidir (Vakelis,2006). Akımsız kaplama konusu, ilk olarak Brenner tarafından sunulmuştur. Akımsız kaplamalar; nikel tuzlarının sulu çözeltilerinin sodyum hipofosfit, NaPH_2O_2 , ile indirgenmesiyle, istenen şekilde olan yüzeylerde kendiliğinden oluşumudur (Brenner, 1947).

Akımsız kaplamalarda sadece kimyasal reaksiyonlar ile kaplama gerçekleşir, dışarıdan elektron desteği gerçekleşmez. Şekil 2.2’de akımsız kaplama, şematik olarak görülmektedir. Şekil 2.2 ile akımsız kaplamanın prensipleri sıralandığında; (a) indirgen madde yükseltgenir, (b) metal iyonları indirgenir ve altlık üzerinde metal tabakası oluşur, (c) zamana bağlı olarak kaplama kalınlığının arttığı gözlenir.



Şekil 2.2. Akımsız kaplama prensipleri (a) yükseltgenme reaksiyonu, (b) indirgenme reaksiyonu, (c) zamana bağlı olarak kaplama kalınlığı (Kanani,2004)

Akımsız kaplama türleri arasında en geniş kullanım alanına sahip olan nikel ve nikel alaşımları kaplamalarıdır. Nikel, katalitik bir yüzeye indirgeyicilerin varlığı ile biriktirilir. Ancak akımsız kaplamada nikel, tek başına kaplanamaz. İndirgeyicinin varlığından gelen bor veya fosfor da kaplamada olur. Kaplamanın kendisi katalitik indirgemedir ve banyoda metal iyonları bulunduğu sürece, katalitik yüzey kaplanır (Riedel, 1992)

Akımsız kaplamaların avantajları özetlendiğinde;

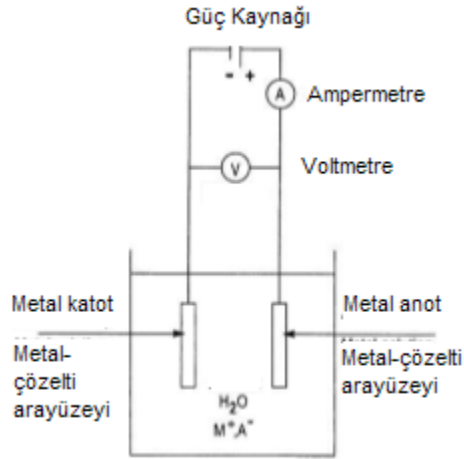
- Yalıtkan, ametal malzemeler kaplanabilir; alüminyum gibi kolay reaksiyon veren malzemeler kaplanabilir; yumuşak alt malzemeler kaplanarak sertleştirilebilir.
- Kaplama yapılabilecek malzeme çeşidi çok daha fazladır.
- Kaplanmak istenen malzeme eşit kalınlıkta kaplanabilir.
- Kaplama kalınlığı isteğe göre kontrol edilebilir, kaplama sertliği artırılabilir.
- Elektrik, korozyon ve aşınma dirençleri yüksektir.
- İşçilik ve enerji maliyeti düşüktür (Riedel, 1992).

Akımsız kaplamaların dezavantajları özetlendiğinde;

- Kullanılan kimyasalların maliyetleri, enerji ve işçilik ile kıyaslandığında daha yüksektir.
- Kaplanma hızı, akımlı kaplamaya göre yavaştır.
- Bazı malzemelerin ön işlemleri çok uzundur (Riedel, 1992).
- Metal kaplama oranı, çözelti içindeki metal iyon indirgenmesiyle sınırlıdır.
- Kaplama malzemeleri ve tankları, verimli kaplama elde etmek amacıyla sık değiştirilmelidir (Schwartz, 1994).

2.2 Akımlı Kaplamalar

Bu kaplamada elektroliz olayı kullanılır. Uygun tuzların çözeltilerinin, elektrolitik olarak kaplama metaline uygulanmasıyla gerçekleşir. Akımlı kaplamada, elektrik alanı varlığında yüklü iyonların elektrolit içerisinde hareketi temeline dayanır. Elektrot üzerinde yükseltme ve indirgenme reaksiyonları meydana gelir. Basit bir elektrolitik sistemi Şekil 2.2’de görüldüğü gibi anot, katot, elektrolit ve güç kaynağından oluşur (Paunovic ve Schlesinger, 2006). Şekil 2.3’de, M^+ katoda bağlı parçaya, metal iyonları giderek parçanın yüzeyini kaplar. Kaplama metali olan katot aynı zamanda eksilen iyonları tamamlar. Doğru akım devresinin tamamlanması için parçanın iletken olması gereklidir. Kaplama kalınlığı banyo bileşimi, banyo sıcaklığı, pH derecesi gibi etkenlere bağlıdır (Paunovic ve Schlesinger, 2006)



Şekil 2.3 : Elektrolitik sistemi (Paunovic ve Schlesinger, 2006)

Elektrolit sisteminde gerçekleşen olayların detaylarını incelediğimizde: Bir metalin iyonlarını içeren çözeltide, metal ve çözelti arasında metal iyonlarının sürekli değiş tokuşu söz konusudur. Bir kısım metal iyonu kristale eklenirken kristaldeki bazı atomlar çözeltiye geçer. Bir süre sonra metalle, çözeltideki iyonlar arasında bir denge kurulur (Paunovic, 2000)



Sistemin koşullarına bağlı olarak bu durum her iki yönde de gerçekleşir. Denge durumunda iyon haline geçen metaller(M) ile yükünü kaybeden metal iyonlarının (M^{n+}) mol sayıları birbirine eşittir. Bu koşullar altında metal ve çözelti fazları arasındaki potansiyel farkıdır. Denge elektrot potansiyeli, bir elektrodun devreye herhangi bir akım verilmediği durumda bir referans elektroda karşı ölçülen elektriksel potansiyeldir. Açık devre potansiyeli(OCP) olarak da adlandırılır.

Elektrot potansiyellerine derişimin etkisi Nernst eşitliği ile belirlenir. Derişim ve elektrot potansiyeli arasındaki kantitatif ilişki:

$aA + bB + \dots ne^- \longleftrightarrow cC + dD + \dots$ dur. Burada büyük harfler, yarı-tepkimeye katılan türlerin (atomlar, moleküller veya iyonlar) formüllerini, e^- elektronları göstermektedir. Küçük harflerde yarı-tepkimede yer alan her bir türün mol sayısını belirtir. Bu yarı tepkimenin elektrot potansiyeli

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.2)$$

Burada, E^0 , her bir yarı-tepkimenin kendine özgü standart elektrot potansiyeli, R, evrensel gaz sabiti (8,314 J/K.mol), T, sıcaklık (K), F, Faraday sabiti (1F = 96485 J/V.mol⁻¹.e⁻), n, değerlik yük değişimi (elektrot yarı tepkimesinde yer alan elektronların mol sayısı), ln, doğal logaritmadır (2,303 log). Köşeli parantezlerdeki harfler aktiviteleri gösterir. Pek çok hesaplamada aktiviteler yerine molar derişimler kullanılmaktadır.

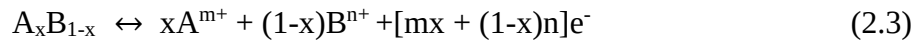
Eğer aktivite, a=1 olursa; log 1=0 olduğundan $E = E^0$ olur. Bir elektrodun standart potansiyeli E^0 , birim aktivitedeki iyonlarını içeren çözeltideki potansiyelidir. Standart potansiyeller daima, potansiyeli sıfır olarak kabul edilen standart hidrojen elektroduna göre tanımlanır (Skoog, West ve Holler,1996)

2.3. Alaşımın Elektrolitik Kaplanması

2.3.1. Kaplama potansiyeli ve denge potansiyeli

Saf A metalinin kaplama potansiyeli, Nernst denge potansiyelinden daha küçük olursa, $E < E_{0,A}$, kaplama sağlanır. Eğer ikinci metal B nin denge potansiyeli, A metalinin denge potansiyelinden daha küçük olursa, $E_{0,B} < E_{0,A}$, birlikte kaplama gerçekleşir. B nin kaplanması; $E_{0,B} \leq E < E_{0,A}$ aralığındaki E potansiyelinde veya çok az ihtimal dahilinde; $E < E_{0,B}$, potansiyelinde gerçekleşir (Plieth,2008)

Elektrot reaksiyonu, reaksiyon (2.3) ile tanımlanır:



reaksiyonu doğrultusunda alایشının denge potansiyeli;

$$E_{0, A_x B_{1-x}} = E_{0, A_x B_{1-x}}^0 - \frac{RT}{[xm + (1-x)n]F} \ln a_A^{m+} a_B^{n+} \quad \text{ve}$$

$$E_{0, A_x B_{1-x}}^0 = - \frac{\Delta G_{0, A_x B_{1-x}}^0}{[xm + (1-x)n]F} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Denge potansiyeli, standart potansiyel ve standart Gibbs enerjisi, alaşımın kompozisyonuna bağlıdır.

$$\Delta G_{AxB_{1-x}} = \Delta_{for} G_{AxB_{1-x}} - x\mu A^{m+} - (1-x)\mu B^{n+} \quad (2.5)$$

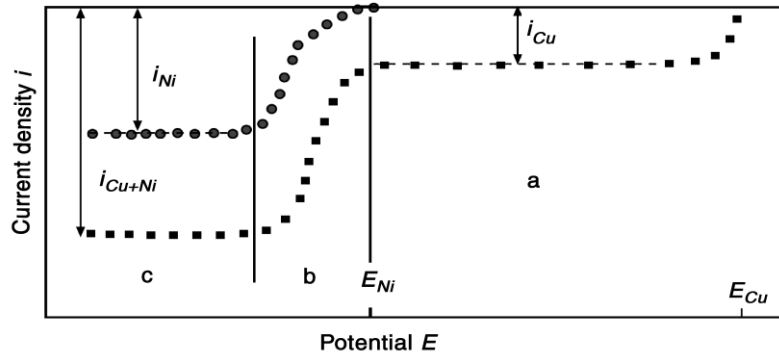
Alaşımın Gibbs enerjisi; oluşum Gibbs enerjisinden elektrolit içindeki iyonların kimyasal potansiyel farkı ile elde edilir(Pieth,2008).

2.3.2. Alaşımların ilk oluşumu ve artışı: kısmi akım yoğunluğu yaklaşımı

Alaşımların ilk depozisyonu, saf metallerin yüzeydeki ilk çekirdeklenmesinden daha farklıdır. Eğer metallerden biri altlık malzeme ile daha güçlü bir şekilde etkileşime girerse, alaşımın altlık üzerinde ilk çekirdeklenmesi yerine etkileşime giren saf metalin oluşumu gözlenir (Plieth,2008).

Alaşım oluşumunun yüzey üzerinde artması saf metaller ile aynı şekilde gerçekleşir. Her bileşenin depozisyon oranı, kısmi depozisyon akım yoğunluğu, i , ile açıklanır. Toplam depozisyon oranı ise kısmi akım yoğunluklarının toplamı ile elde edilir (Wagner ve Traud, 1938)

Eğer kaplanacak iki bileşen birbirinden bağımsızsa, toplam akım yoğunluğu-potansiyel diyagramı, bileşenlerin akım yoğunluğu-potansiyel diyagramlarının toplamıdır. Şekil 2.4 de bakır-nikel alaşım kaplamasında, saf bakır ve saf nikelin akım yoğunluğu-potansiyel değişimi ile alaşımın akım yoğunluğu-potansiyel değişimi görülmektedir.



Şekil 2.4. Cu ve Ni in kısmi akım yoğunluğu ile CuNi alaşımı akım yoğunluğunun potansiyel, E ile değişimi. (a) bakır depozisyonu, (b) düzensiz depozisyon, (c) düzenli depozisyon (Plieth,2008)

2.3.3. Brenner'in alaşım kaplama modelleri

Alaşımlar genellikle Brenner'in tanımladığı öneriler doğrultusunda sınıflandırılır. Brenner tanımında, alaşımların kompozisyon referans çizgisini kullanır. Alaşımdaki A bileşenin mol fraksiyonu, X_A , elektolitteki A iyonlarının mol fraksiyonunun fonksiyonudur. C_A , A bileşeninin derişimidir (Plieth,2008).

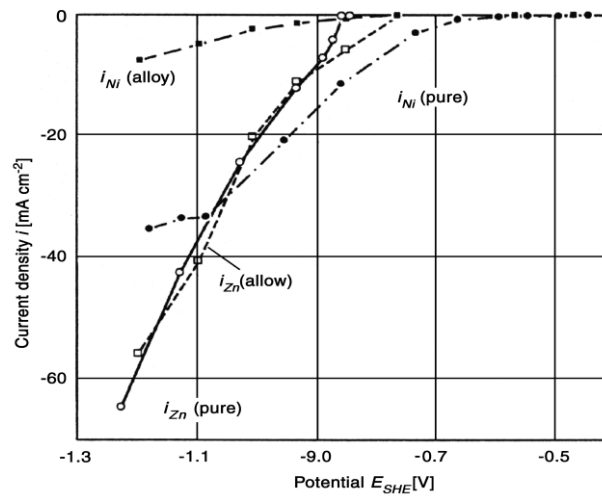
$$X_A = \text{function} [C_A/(C_A+C_B)] \quad (2.6)$$

Brenner'in öne çıkan önerileri normal ve anormal alaşım kaplamasıdır.

2.3.3.1. Normal alaşım kaplaması

Kaplamanın, alaşımı oluşturan bileşenlerin denge potansiyelleri yardımıyla gerçekteşmesi beklenir. Burada üç alt başlıkta konu açıklanacaktır.

- Dengede kaplama: Burada alaşımı oluşturan denge potansiyelleri birbirine çok yakındır.
- Düzenli kaplama: Difüzyon kontrollü kaplamadır. CuNi alaşımının yüksek aşırı gerilimde kaplanması örnek olarak verilebilir. (Bkz. Şekil 2.5)
- Düzensiz kaplama: Tamamıyla veya parçalı olarak yük transferi kontrolü ile orta aşırı gerilimde gerçekteşen kaplamadır (Bkz. Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Çinkonun çinko-nikel alaşımına depozisyonu (Landolt, 1994)

2.3.3.2. Anormal alaşım kaplaması

Burada kaplama, denge potansiyelleri sebebi ile önceden tahmin edilemez. Anormal alaşım depozisyonu, iki alt başlık ile açıklanacaktır.

- a) Aykırı kaplama: tercihen asal olmayan metallerin depozisyonu amacıyla uygulanan tekniktir. Örneğın, nikel çınko alaşımlarında çınko oranını arttırmak için kullanılır(Bkz. Şekil 2.5)
- b) Uyarılmış kaplama: burada uyarıcı metal, isteksiz metalin kaplanmasını teşvik ederek kaplamanın gerçekleşmesini sağlar. Tungsten veya molibdenin; demir, kobalt veya nikel metallerinin uyarıcılığı yardımıyla, yüzeye kaplanması sağlanır (Plieth,2008).

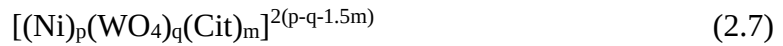
2.4. Nikel - Tungsten Alaşımının Elektrolitik Kaplanması

Molibdat veya tungstat çözeltilerinden molibden veya tungstenin elektrolitik kaplanması özel bir durum oluşturur. Molibdat veya tungstat çözeltilerinden metalik formda elektrolitik kaplanması mümkün değildir. Ancak demir grubu metalleri ile oluşturdukları kombinasyonlar ile kaplanmaları mümkündür. Bu alaşımlar yüksek aşınma, korozyon direnci, yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık, gelişmiş tribolojik özellikleri doğrultusunda ilgi çekmektedir. Aynı zamanda kaplama endüstrisinde önemli bir yeri olan sert krom kaplamaların zararlı etkilerinden dolayı krom kaplamaların yerini alması doğrultusunda çalışmalar yapılmaktadır (Plieth,2008).

Kaplama yöntemiyle üretilen Ni-W alaşımlarında özellikler kaplama parametrelerine bağlı olarak değişir. Bu doğrultuda NiW alaşımlarının elektrolitik kaplanmasında; kaplanma mekanizması, Ni^{+2} ile WO_4^{2-} iyonlarının, pH ın, sıcaklığın, akım yoğunluğunun etkisi kısaca açıklanacaktır.

2.4.1.Ni-W alaşımlarının kaplanma mekanizması

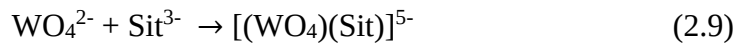
Tungstat/sitrat kompleksi çözeltinin bulk yapısında ya da kaplanacak yüzeyde nikel ile üçlü kompleks yapı oluşturacak şekilde birikir. Tungsten yalnızca aşağıda (2.7) genel formülü verilen yapı ile yüzeye kaplanabilir (Younes vd,2001).



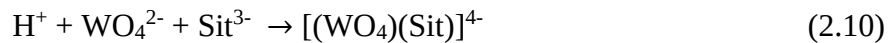
Stokiyometrik denkleştirme sonrasında denklem (2.8) şeklinde sadeleşebilir.



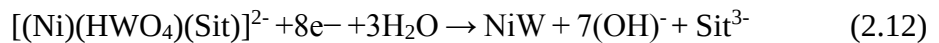
Bulkta nikel, sitrat veya NH_3 ile de kompleks oluşturabilir. Tungstatın sitrat ile pH 8 de oluşturduğu kompleks ile kaplanma en verimli olabilir, ancak pH 8 de aynı zamanda “-5” yükü ile yüksek negatif yüklüdür (bkz.2.9).



Reaksiyon 2.9 yalnızca pH8 de protonlandığında, en verimli şekilde reaksiyon 2.10 elde edilebilir.

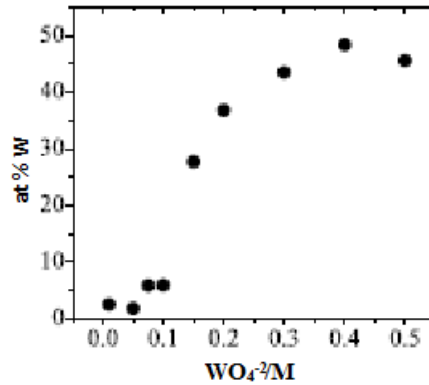


Sonrasında kaplamanın gerçekleşebileceği öncül madde reaksiyonu (2.11) ve kaplama reaksiyonu (2.12) ile NiW alaşım kaplaması yüzeyde oluşur (Younes vd,2001).



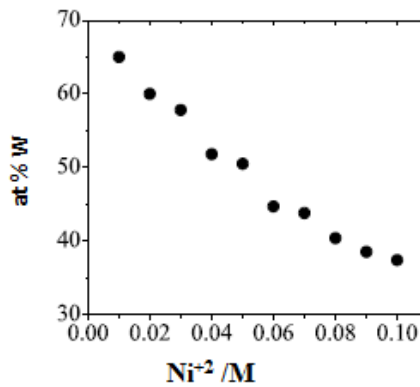
2.4.2. Ni-W alaşımlarının kaplanmasında WO_4^{2-} ve Ni^{2+} iyon konsantrasyonları etkisi

Younes vd 2003 de yaptıkları çalışmada; WO_4^{2-} iyon konsantrasyonunun kaplamadaki etkisini belirlemek amacıyla $\text{Ni}^{2+}=0,1$ M ve $\text{Cit}^{3-}=0,6$ M olacak şekilde sabit tutarak tungstat konsantrasyonunu arttırdıklarında, Şekil 2.6 de görüldüğü gibi, kaplanan yüzeydeki W miktarının arttığını ve atomik olarak %50 lere ulaştığını tespit etmişlerdir.



Şekil 2.6. Kaplama çözeltisindeki WO_4^{2-} konsantrasyonundaki değişim ile alaşımdaki W miktarı değişimi, pH=8.0 (Younes vd,2003)

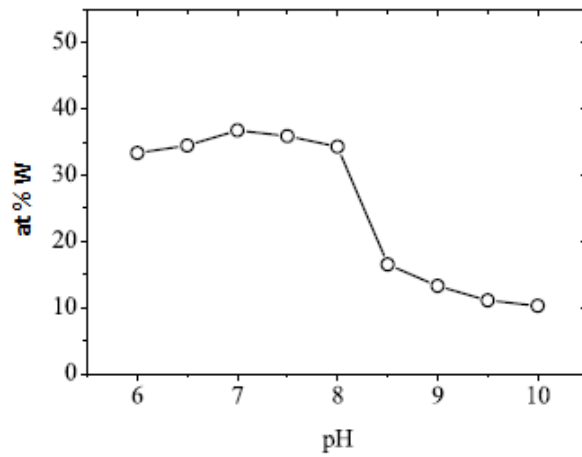
Ni^{2+} iyonunun etkisini belirlemek amacıyla; tungstat(0,4 M) ve sitrat(0,6M) konsantrasyonları sabit tutulduğunda ve Ni^{2+} konsantrasyonu artırıldığında, alaşımdaki W miktarının, Şekil 2.7 de görüldüğü üzere, bulkta artan nikel iyonu ile azaldığı tespit edilmiştir (Younes vd,2003).



Şekil 2.7. Kaplama çözeltisindeki WO_4^{2-} konsantrasyonundaki değişimi ile alaşımdaki W miktarı değişimi, pH=8.0 (Younes vd,2003)

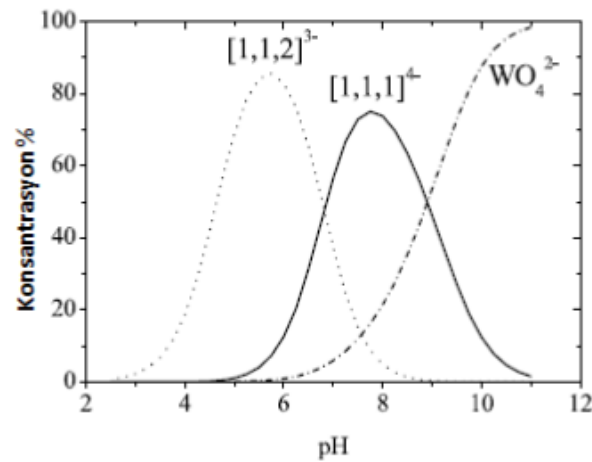
2.4.3. Ni-W alaşımlarının kaplanmasında pH ın, sıcaklığın ve akım yoğunluğunun etkisi

Younes vd nin 2003 yılında yaptıkları çalışmada; kaplama banyosunu, 0.1 M NiSO₄, 0.4 M Na₂WO₄, 0.6 M Na₃Cit şeklinde sabit olduğu durumda pHı 6-10 aralığında değiştirerek incelemişler ve Şekil 2.8 de görüldüğü gibi W miktarının hızla azaldığını gözlemişlerdir.



Şekil 2.8. Alaşımdaki W miktarının pH ile değişimi(Younes vd,2003)

Aynı çalışmada pH8 den sonra öncül madde, $[(WO_4)(Sit)(H)]^{4-}$ ün kararsız hale gelerek çözeltiye WO_4^{2-} şeklinde geri döndüğünü Şekil 2.9 de görüldüğü gibi, belirlemişlerdir (Younes vd, 2003).



Şekil 2.9. $[(WO_4)(Sit)(H)]^{4-}$ ve WO_4^{2-} konsantrasyonlarının pH ile değişimi (Younes vd, 2003).

Elektrolitik çözeltide amonyak olmadığı durumlarda sıcaklık artışı ile kaplamadaki W miktarının çok fazla değişmediğini ve bağımsız olduğu gözlemlenmiştir (Younes,2003).

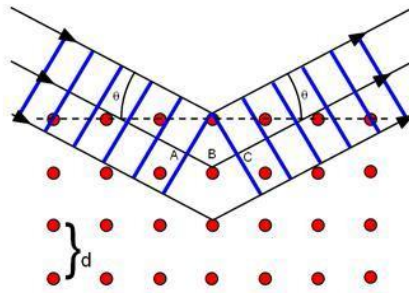
Alanyazıma göre akım yoğunluğu, eklenen katkı maddeleri ve karıştırmaya bağlı olarak değişmekte ve optimum akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 dir. Bu değerden sonra alaşımdaki W miktarı azalmaktadır(Eliaz,2005),(Atanassov,1997), (Younes,2003)

2.5. Alaşımların XRD Yöntemi ile Yapısal Karakterizasyonu

Alaşımların kristal yapısının analizi amacıyla XRD yöntemi de kullanılmaktadır. Malzemenin kristal veya nanokristal yapıda ya da amorf yapıda olup olmadığı X-ışını kırınımı yöntemiyle tespit edilebilir.

Kristal yapılar için X-ışını kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. W.L. Bragg, kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu kabul etmiştir.

Gelen dalgalar her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrarlar. X-ışınlarının kristal tarafından difraksiyonu Şekil 2.10’de gösterilmiştir. Birbiri üzerine dizili pek çok “aynadan” yansımaya uğrayan ışık, girişim desenleri oluşturur (Gelen açı yansıma açısına eşittir).



Şekil 2.10. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı (Cullity,1966)

Kristaldeki d aralıklı paralel örgü düzlemlerine θ açısıyla gelen ve dalgaboyu λ olan X-ışınları örgü düzlemlerine çarpıp saçıldıklarında, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Bragg yasası denklem 4.1 ile ifade edilir. “ d ” düzlemler arası mesafe, “ n ” kırınımın mertebesidir.

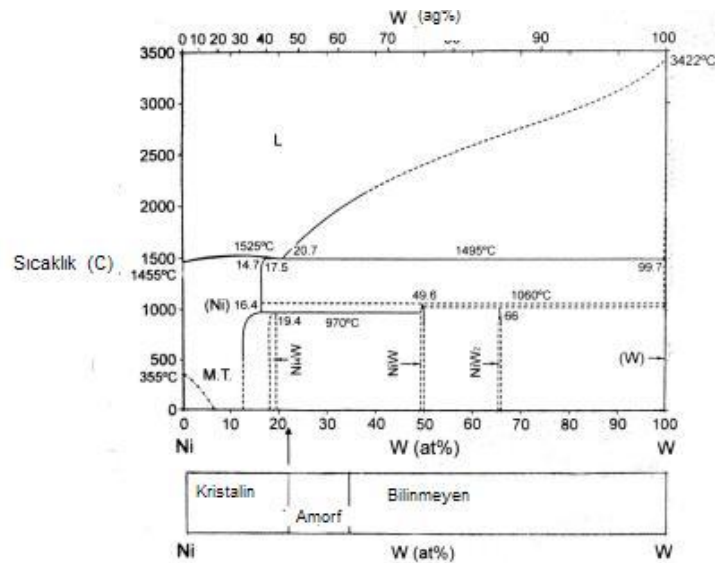
$$n' \lambda = 2d \sin\theta \quad (2.14)$$

Bragg yansıması sadece; $n' \lambda \leq 2d$, dalgaboyu şartı sağlandığı zaman meydana gelir. Buna Bragg Kırınım Yasası denir. Bu koşulu sağlamak görünür ışığın dalgaboyu ile mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır (Cullity,1966)

Kırınıma uğrayan ışınların θ açıları ve şiddeti bilgisayar yardımı ile çizdirilir. θ açıları ölçülüp d değerleri hesaplanır ve piklere karşılık gelen elementlerin tespiti ve pik büyüklüğü ile kaplamanın analizi yapılır.

2.6. Nikel-Tungsten Faz Diyagramı

Nikel-tungsten faz diyagramı şekil 2.11 ile sunulmuştur. Faz diyagramında %13 W atomik oranının üzerinde tungstenin nikel içerisinde katı eriyik oluşturacağı görülmektedir. İlgili alanyazım çalışmalarına göre de, nikel ve tungsten alaşımlarında; %33 atomik oranda tungsten mevcut ise yapının amorflaşması gözlenmektedir; %50 atomik oranda tungsten mevcut olduğunda ise tungsten pikleri gözlenmektedir (Younes,2003, Juskenas 2009, Hou 2010).



Şekil 2.11. Ni-W faz diyagramı

2.7. Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile Morfolojik Karakterizasyonu

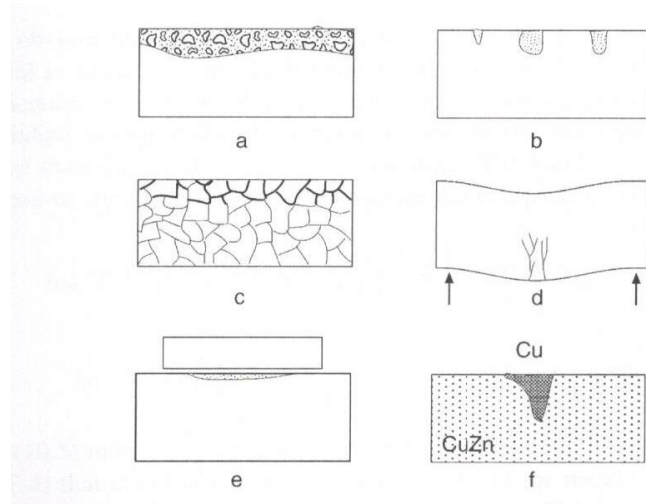
Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope,SEM), materyalleri görüntölemek için ışık yerine elektronları kullanan, yüksek çözünürlükte resimler elde etmeye olanak veren bir mikroskoptur. SEM, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetiyle numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. Bu sırada elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkiler uygun algılayıcılarda toplanır ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Sonrasında, bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilir Bu şekilde numunelerin kütlece ve atomik yüzde oranları yüzey görüntüleri ile yüzey yapısındaki değişiklikler belirlenebilir (Bilgen, 2008).

3. KOROZYON

Korozyonun özü çözünmedir. Korozyon sürecinin başlangıcında yüzeyde lekeler gözlenir. Korozyon sürecinin artmasıyla parçaların işlevinde azalma görülür ve sonunda parçalar tamamen tahrip olarak işlevini yitirir (Plieth, 2008).

Korozyon çeşitli türlerde oluşabilir. Bazı örnekler şekil 3.1 de görüldüğü şekilde, aşağıda sıralanmıştır:

- Homojen dağılımlı korozyon
- Homojen olmayan korozyon veya lokal korozyon. Örneğin, çukurcuk korozyonu.
- Taneler arası korozyon
- Stres korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması
- Çatlak korozyonu
- Alaşımelerde, seçimli korozyon: bir bileşenin çözünerek alaşımdan ayrılması ve gözenekli yapı oluşması (Plieth, 2008).



Şekil 3.1. a) Homojen dağılımlı korozyon, b) Homojen olmayan korozyon veya lokal korozyon, c) Taneler arası korozyon, d) Stres korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması, e) Çatlak korozyonu, f) Alaşımelerde, seçimli korozyon: bir bileşenin çözünerek alaşımdan ayrılması ve gözenekli yapı oluşması örneği (Plieth, 2008).

3.1. Metal Korozyonunda Temel İşlemler

Metalin elektrokimyasal çözünmesinde temel işlemler reaksiyon (3.1) ile tanımlanır.



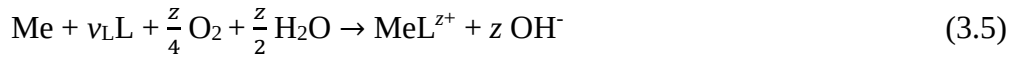
Genel olarak metal depozisyonu ile benzer olduğu görülen reaksiyonun farklı olduğu nokta, adsorbe olan atomun ayrılarak çözeltiye transferidir. Asit çözeltileri gibi asidik ortamlarda, protonlar indirgenebilir. Reaksiyon (3.2)



Diğer bir olasılık da metalin; oksijenin indirgenmesi ile oksitlenmesidir. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu (3.4) de verilmiştir.



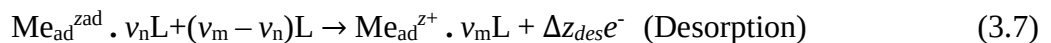
Reaksiyon (3.1) ve (3.4) birleştirildiğine ve düzenlendiğinde reaksiyon (3.5) elde edilir (Plieth, 2008).



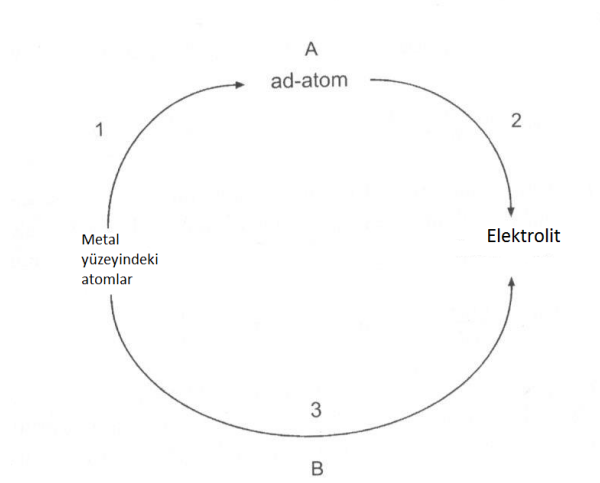
3.2. Metallerin Çözünme Mekanizması

Metallerin çözünme mekanizması, şekil (3.2) de görüldüğü gibi iki şekilde gözlenir (Plieth, 2008).

- a) Metal yüzeyindeki atomlar ara yüzeye adsorbe olarak ayrılırlar (separation) (reaksiyon 3.6) ve devam eden koşullarda dayanamayarak ara yüzeyden koparlar (desorption) ve elektrolite karışırlar (Reaksiyon 3.7).

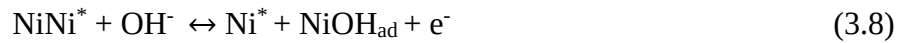


- b) Metal yüzeyindeki yüklü iyonların doğrudan elektrolite karışması şeklinde direkt çözünmesi ile gerçekleşir.

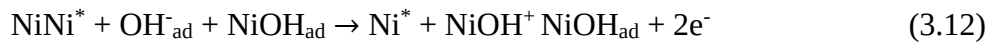
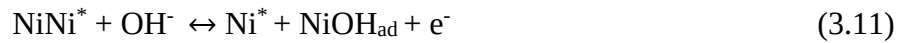


Şekil 3.2. Metal çözünmesi mekanizması: (A) ara yüzeyde adsorbe olan atomlar ve sonrasında elektrolite karışan atomlar (B) direkt çözünerek elektrolite karışan atomlar (Plieth, 2008).

Metallerin ara yüzeyde birikerek sonrasında çözünmesine nikelin davranışı örnek olabilir. Nikelin çözünme mekanizması reaksiyon (3.8-13) de görülmektedir (Bockris, Drazic, Despic 1961, Despic 1983; Akt: Plieth, 2008)



Hidroksil iyonlarının daha yoğun olduğu, bazik ortamlarda;

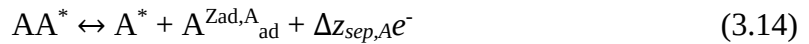


3.3. Alaşımlarda Korozyon

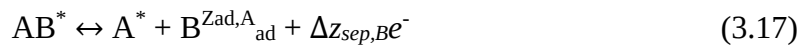
Alaşımların çözünmeleri farklı prensipler ile takip edilir. Çözünme mekanizmaları saf metallerin davranışlarından yola çıkarak açıklanabilir. Ancak alaşımı oluşturan komponentlerin korozyona karşı davranışları birbirlerini etkileyerek farklı korozyon davranışı göstermesine de sebep olabilir. Pasif film tabakasının oluşup oluşmayacağı veya direkt çözünmenin gerçekleşmesi alaşımı oluşturan komponentlerin yapıları ve birbirleri ile olan etkileşim ile değişebilir (Plieth, 2008).

A ve B bileşenlerinden oluşan alaşımın genel çözünme mekanizması, her bileşenin ara yüzeyde adsorbe olması ve sonrasında çözünmesi ile anodik potansiyel arttıkça alaşımın davranışı ele alınarak üç aşamalı olarak reaksiyon (2.75-79) ile belirlenebilir (Plieth, 2008).

1. A bileşeni ara yüzeyde adsorbe olarak pasif film oluşturduğunda;



2. B bileşeni ara yüzeyde adsorbe olarak pasif film oluşturduğunda;

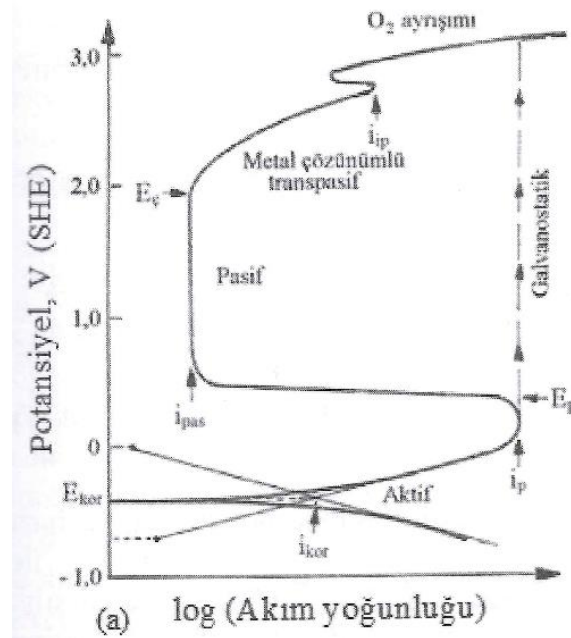


3. Anodik potansiyel yükseldikçe, direkt çözünmenin gözlenebileceği dört farklı durum incelendiğinde;





Metal ve alaşımların korozyon tavrının yansıtan temel verilerden biri potansiyostatik polarizasyon eğrileridir. Potansiyostatik polarizasyonda kontrol edilen değişken elektrot potansiyelidir. Korozyon tavrına ilişkin incelemelerde metal veya alaşım anodik yönde polarize edilir. Bu amaçla metal veya alaşımın potansiyeli korozyon potansiyelinden başlayarak kademeli ve sabit hızla değiştirilir. Bu işlem inceleme için gerekli potansiyel aralığının tümüyle taranmasına dek sürdürülür. Potansiyel değerlerine karşılık gelen akımlar potansiyelle karşı taşınarak anodik polarizasyon(veya potansiyel –akım yoğunluğu) eğrileri elde edilir. Bu yöntemle örnek oluşturabilecek potansiyostatik anodik polarizasyon eğrisi şekil 2.654 de şematik olarak gösterilmiştir. Pasifleşme eğiliminin temel verileri de şekil üzerinde görülmektedir. Bu temel veriler; pasifleşme potansiyeli, E_p , pasifleşme akım yoğunluğu, i_p , pasif akım yoğunluğu, i_{pas} , pasifleşmenin korunabildiği potansiyel aralığı, $E_p - E_c$, şeklindedir (Doruk, 2014).



Şekil. 3.3. Demirin 1N H₂SO₄ çözeltisindeki potansiyostatik anodik polarizasyon eğrisi (Doruk, 2014)

3.4. Alaşımı Oluşturan Nikel ve Tungstenin Pourbaix Diyagramları ve Anodik Reaksiyon Mekanizmaları

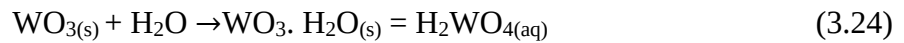
3.4.1. Tungstenin potansiyel-pH diyagramı ve anodik reaksiyon mekanizmaları

Tungstenin asidik çözeltilerdeki oksitlenmesi:

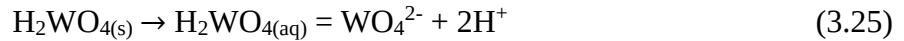


şeklindedir (Vasko,1976).

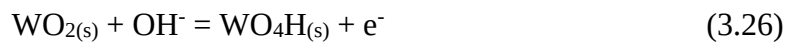
Şekil 3.4 ve 3.5 de görüldüğü gibi, B bölgesinde, pH 2,6 da çözünme hızı minimum seviyededir ve pH 2,6, yüzey yükünün sıfır olduğu nokta (point of zero charge;pzc) olarak tanımlanmıştır. Anodik akım yoğunluğunda hız, kinetik kontrollüdür. Bu pH değerine çok yakın olan pH3 de de, oksit yüzeyindeki H^+ iyonu konsantrasyonu, OH^- iyonu konsantrasyonuna eşit olduğundan WO_3 in çözünme reaksiyonu reaksiyon(3.24) de belirtildiği gibi H_2O nun doğrudan saldırısı ile gerçekleşir (Anık,2006).

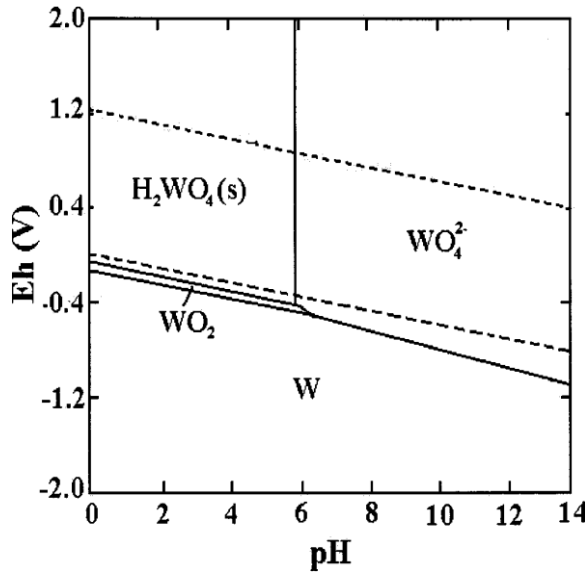


Nötr ortamı yansıtan, pH7 de; Şekil 3.4 ve 3.5 de görüldüğü gibi, D bölgesinde, tungstenin yüzeyinde film tabakası oluşabilir ve film tabakasının dayanımı uygulanan potansiyel doğrultusunda değişebilir. Anodik akım yoğunluğunda hız, WO_4^{2-} difüzyonu kinetik kontrollüdür. pH 7 de oluşan film tabakası çözünerek, reaksiyon 3.25 de görüldüğü gibi $H_2WO_{4(aq)}$ şeklinde ve sonrasında WO_4^{2-} formunda çözeltiye geçebilir (Anık,2006).

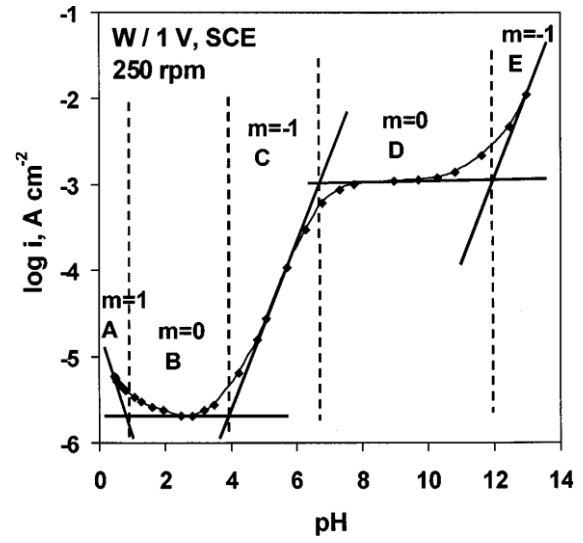


Kuvvetli bazik ortamda, pH12,5 da; Şekil 3.4 ve 3.5 de görüldüğü gibi, E bölgesinde tungstenin pH12,5 daki anodik akım yoğunluğunda hız, tungsten yüzeyine OH^- difüzyonu ile kontrol edilir. Tungstenin film tabakası oluşmadan, OH^- difüzyonu ile reaksiyon (3.26) doğrultusunda çözündüğü bu akım yoğunluğuna, sınır akım yoğunluğu denir (Anık, 2006).





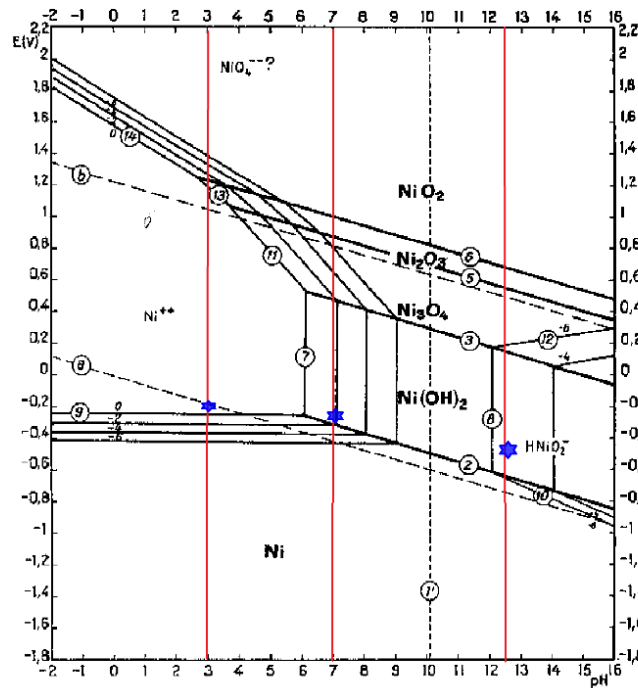
Şekil 3.4. W-H₂O sistemi için yarı kararlı potansiyel-pH diyagramı; [W]=10⁻⁴ (Anık, 2006)



Şekil 3.5. 1 V da zamandan bağımsız akımların pH bağımlılığı. Reaksiyon derecelerine(m) bağlı olarak beş farklı ortamda pH bölgesi tanımlanmıştır. (Anık, 2006)

3.4.2. Nikel ile ilgili potansiyel-pH diyagramı ve anodik reaksiyon mekanizması verileri

Nikel için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de, potansiyel-pH ilişkileri Şekil 7.9'da verilmiştir (Pourbaix, 1966).



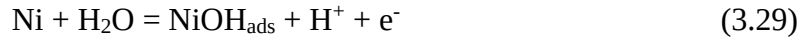
Şekil 3.6. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix,1966).

Potansiyel-pH diyagramından, şekil 7.16 da görüldüğü üzere; nikel asidik ortamlarda uygulanan potansiyele göre belirlenecek şekilde çözünebilir, nötr ve bazik ortamlarda ise kararlı veya kararsız pasif film oluşumu ile transpasif çözünme görülebilir (Pourbaix,1966).

Nikel, pasifleşme eğilimi yüksek geçiş metallerindendir. Nikel, ara yüzeyde birikmeden veya film oluşturmaksızın direkt olarak çözünmez (Doruk,2014). Nikelin pH3 şeklinde asidik bir ortamdaki davranışı, reaksiyon 3.26 şeklinde ara yüzeyde birikebilir ve potansiyel yükseldikçe reaksiyon 3.27 ve 3.28 de görüldüğü şekilde çözünebilir (Itagaki,1997).



Nikel nötr ortamı yansıtan; pH7 de ara yüzeyde, reaksiyon 3.26-28 doğrultusunda, adsorbe olarak çözünebilir veya pasif film oluşturabilir, potansiyel arttıkça transpasif çözünme gözlenebilir. Nikelin transpasif çözünmesi reaksiyon 3.29 ve 3.30 da görülmektedir (Itagaki,1997).



Nikel, kuvvetli bazik ortamlarda pasif film oluşturabilir. Nikelin pasif film oluşturması NiO şeklinde gerçekleşir (reaksiyon 3.31). Potansiyel arttıkça pasif film dayanamayarak transpasif çözünmeye uğrayabilir. (reaksiyon 3.32-33) (Itagaki,1997)



4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nikel-tungsten alaşımlarının elektrolitik olarak kaplanmasında sistematik olarak ilk kez Brenner çalışmıştır. Akım yoğunluğunun, sıcaklığın, asidik veya bazik ortamın, kaplama kalınlığına olan etkilerini incelemiştir (Brenner,1946).

Çalışmalar sonucunda; tungstenin, tungtat çözeltilerinden metalik formda elektrolitik kaplanmasının mümkün olmadığını, demir grubu metalleri ile oluşturdukları kombinasyonlar ile kaplanabildiğini tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.1 ile nikel tungsten alaşımlarının elektrolitik kaplanması amacıyla kullanılan nikel kaynağı, tungsten kaynağı, organik asit veya tuz ile diğer kimyasallar ile akım yoğunluğu, pH, sıcaklık bilgisi ve kaplama sonucunda yüzeyde tespit edilen tungsten miktarı ile korozyon testi yapıp yapılmadığı bilgisi sunulmuştur. Nikel tungsten alaşımlarının korozyon davranışlarının incelenmesi, 1997 yılında Atanassov'un yaptığı çalışma ile incelenmeye başlamıştır.

Çizelge 4.1. Ni-W elektrolit banyolarının bileşenleri, akım yoğunluğu, pH, sıcaklık, korozyon testi bilgisi (Bairachna, 2011)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i, mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
1	0.27-0.54	0.42	Roshelle tuzu 1.4 Sodium sitrat 0.6 Hydroksi asetik asit 2.6	NH ₃ Cl 0.94	20	9.0	95	10-20	-	A. Brenner, P.S. Burkhead, and E. Seegmiller, J. Res. Natl. Bur. Standards 39, 351 (1947)
2	0.15		Sit 0.34	-	70-150	8.0	70	35	-	L.E. Vaaler and M.L. Holt, Trans. Electrochem. Soc. 90, 43 (1946)
3	0.40	0.01-0.1	Na ₃ Cit 0.25-0.60	Nikel sulfamat 0.062 – 0.124 Sakarin 0.0146 NaCl 0.002-0.005 Na ₂ SO ₄ 0.176	5-15	8.0	RT-70	25-90	-	N. Eliaz, T.M. Sridhar, and E. Gileadi, Electrochim. Acta 50, 2893 (2005); T.M. Sridhar, N. Eliaz, and E. Gileadi, Electrochem. Solid-State Lett. 8, C58 (2005)
4	0.01-0.5	0.1	Na ₃ Cit 0.6	pH için H ₂ SO ₄ ve NaOH	15	8	25	5-76	-	O. Younes, I. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Schacham-Diamond, and E. Gileadi, Langmuir 17, 8270 (2001)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i , mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
5	0.003- 0.006	0.38	-	NH ₃ Cl 0.93 (NH ₃) ₂ HSit	May.30	n/a	30- 70	12-20	-	M. Krishnan, C. J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraghavan et al.
6	0.14	0.06	Na ₃ Cit 0.3- 0.5	NH ₃ Cl 0.5 NaBr 0.15	0.5-2.0	08.May	60-90	17-25 at%	-	T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schoßmacher, and K. Ehrlich, Plat. Surf. Finish. 87 (5), 148 (2000)
7	30 g/l	Nikel sülfamat 16.5 g/l	Na ₃ Cit 90 g/l	-	5-100	4.0-8.0	30-70	19-81	-	N. Atanassov, K. Gencheva, and M. Bratoeva, Plat. Surf. Finish., 84 (2), 67 (1997)
8	78 g/l	n/a	Na ₃ Cit 59 g/l	H ₃ PO ₄ 85 % 7.69 g/l H ₃ BO ₃ 10.25 g/l Rokafenol N- 10100ml/l Butindiol 1,450 mg/l	70	5.0-10.0	65	17-35	-	M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, Electrochim. Acta, 45, 3389 (2000) 3389
9	0.4	0.2	Na ₃ Cit 0.5	Na ₂ CO ₃ 0.5 NH ₄ OH 1.2	Eki.60	8.5-9.0	70	9-19	-	H. Cesiulis and E.J. Podlaha- Murphy, Materials Science (Medžiagotyra), 9 (4), 329 (2003)
10	0.3	0.1	Na ₃ Sit 0.28	H ₂ SO ₄ , NH ₄ SO ₄	40	3.0- 8.5	60	5-25	-	R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, and A. Selskis, Appl. Surf. Science, 253, 1435 (2006)
11	0.2	0.075	Sit 0.314	pH için NH ₄ OH	35-100	8.15	10-60	7-67 at%	-	M.D. Obradović., R.M. Stevanović, and A.R. Despić, J. Electroan. Chem., 552, 185 (2003)
12	0.06	0.93	Na ₃ Sit 0.68	NiCl ₂ 0.088 H ₃ BO ₃ 0.5 KCl 0.27	50,1	8.15	25-55	0.3- 19	-	M.D. Obradović, J. Stevanović, A.R. Despić, R. Stevanović, and J. Stoch, J. Serb. Chem. Soc. 66 (11-12), 899 (2001)
13	0.15	0.06	Na ₃ Cit 0.30	NH ₄ Cl 0.5, H ₃ BO ₃ 1.0 NaBr 0.15, Na saccharin 0.08, Na laurel sulfate 0.0867	50, 100, 150, 200	8.5	75- 85	0.72-16 at%	-	K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, and S.K. Seshadri, Material Sci. Eng. A 418, 303 (2007)
14	0.40	0.10	Na ₃ Cit 0.50	H ₂ SO ₄ ya da NaOH	5-15	8.0	RT-70	20-31 at%	-	T.M. Sridhar, N. Eliaz, and E. Gileadi, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (3), C58 (2005)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i, mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
15	0.14	0.06, 0.10, 0.14	Sit 0.5	NH ₄ Cl 0.50 NaBr 0.15	10	8.5	75	7-12 at%		M.Klimenkov, A.S.M.A. Haseeb, and K. Bade, Thin Solid Films (2009)
16	0.2	0.1	Sit 0.3 Glisin 0.3 ve/veya 0.3 triethanol amin	H ₃ BO ₃ 0.44	10-150	7.5- 8.0	70	6-17 at%		I. Mizushima, P.T. Tang, H. N. Hansen, M.A.J. Somers, Electrochim. Acta, 51, 6128 (2006)
17	32 g/l	16 g/l	Sit 40 g/l	NH ₄ OH 2-Bütün- 1,4diol 0.2 g/l	65	6.5	65	40-45		Y. Wu, D.Y. Chang, D.S. Kim, S.C. Kwon, Surf. Coat. Techn., 162, 269 (2003)
18	5(NH ₄) ₂ .12WO ₃ .5H ₂ O + Ni(NH ₂ SO ₃). 4H ₂ O 0.3		Na ₃ Cit 0.30	NaOH for pH	100	6.5	50	0-55		S. Oue, H. Nakano, S. Kobayashi, and H. Fukushima, J. Electrochem. Soc. 156 (1), D17 (2009)
25	0.05- 0.22	0.1-0.26	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	H ₃ BO ₃ 0.32 MgCl ₂ .6 H ₂ O	2-8	6-8	60	40-56	-	N.Imaz, J.A. Diez, M. Ostra, M. Sarret, E. Garcia-Lecina, Trans. of the IMF, 92, 6, 307 (2014)
19	0.2	0.075	Sitrik asit 0.314	NH ₄ OH	15(DC)- 500(PC)	4.5	20 ± 5	0.1(DC)- 24.2(PC)	3% NaCl - 1st	W.Sassi, L. Doubihi, P. Berçot, M. Rezzazi, E. Triki, Surf. Coat. Techn., 206 (2012) 4235-4241
20	0.14	0.06	Sitrat 0.5	NH ₄ Cl 0.50 NaBr 0.15 pH için NaOH	4.3	07.May	72	20	5% NaCl 40 dk	H.B. Lee, Tribol Lett, 50, 407-419 (2013)
21	0.2	0.2	Sitrat, Glisin ve/veya TEA 0.3	H ₃ BO ₃ 0.44	0.01-0.1	-	-	2-25 at%	-	I.Mizushima, P.T.Tang, H.N. Hansen, M.A.J. Somers, Electrochimica Acta, 51, 888-896 (2005)
22	0.15	0.15	Tri- amonyum sitrat-0.3	Amonyum klorid- 0.2 Dimetil sülfoksit- 0.06 Sodyum loril sülfat- 0.8 g/l 2-Bütün 1.4-diol- 50mg/l	1.5(PC) 20(DC)	9	70	25.1-28.5	3.5% NaCl pH:7	K.A.Kumar,G.P.Kalaighan, V.S. Muralidharan, Sciverse Science Direct, 39,2827-2834 (2013)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i, mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
23	60 g/l	20 g/l	Sitrik asit: 90 g/l	CuSO ₄ .5H ₂ O: 1 g/l NaOH: 60 g/l	30	8	60 ±2	2.8	-	M.Hashemi, S.Mirdamadi, H.R. Rezaie , Electrochimica Acta, 138 224–231,
24	K ₂ WO ₄ :0 .25	NiCl ₂ : 0- 0.25	C ₂ H ₈ O ₇ P ₂ : 0.25 (NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ :0.4	HNO ₃ /H ₃ PO ₄ : 1/1(V/V)	70	-	50	45-60	1M HCl	H.Wang, R.Lui, F.Cheng, Y.Cao, G. Ding, X. Zhao, Microelectronic Engineering 87, 1901–1906(2010)
25	30 g/l	20 g/l	Sitrik asit: 2.5-10 g/l	H ₂ SO ₄ :%5 pH için NH ₃	6-18	6	60	-	30 gün 30wt% NaOH çözeltisin de	C.Zhao, Y. Yao, L. He, Bull. Mater. Sci., Vol. 37, No. 5, 1053–1058(2014)
26	0.2	0.1	Sitrat: 40 g/l	pH için H ₂ SO ₄	4-8	8	60	37-44	-	E. Beltowska- Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M. Kot, L. Tarkowski, Surface & Coatings Technology 211 62–66, (2012)
27	0.04-0.5	0.04 and 0.4	Sitrat: 0.4 - 0.6	pH için NH ₄ OH	15-30	8-9	25	4-30 at%	-	L.Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, Journal of The Electrochemical Society, 149, 100- 111(2002)
28	0.14	0.06	Sitrat: 0.3- 0.5	NaBr: 0.15 NH ₄ Cl: 0.0- 0.5	5-20	8.5-9.2	80-85	5-30 at%	-	T. Yamasaki, P. SchloBmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino, Elsevier Science, Nanostructured Materials, Vol. 10, No 3, 375-388(1998)
29	65 g/l	20 g/l	NaKC ₄ O ₆ H ₄ : 85 g/l	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S: 0.001 pH için NaOH	20	6	60	14	3.5% NaCl- Açık devre analizi ve Potansiyo dinamik polarizasy on	M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, J. Ghahremani, Corrosion Engineering, Science and Technology, vol.49, no.4, 247-253 (2014)
30	0.15	0.06	Sitrat: 0.3	NH ₄ Cl: 0.5 NaBr: 0.15 pH için H ₃ BO ₃	50,100,15 0, 200	07.May	65	50	-	C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, D.A. Lagaris, Materials Science and Engineering B 176, 477–479 (2011)
31	24-60 g/l	12 g/l	C ₂ H ₄ O ₃ : 40-80 g/l veya C ₂ H ₄ O ₂ : 40-80 g/l	-	1.2-2.4	5.5-7.5	55-75	18-42	10% H ₂ SO ₄ -E _{corr}	L.M. Chang, Z.T. Wang, S.Y. Shi, W. Liu, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 1501–1504
32	80 g/l	50 g/l	H ₃ C ₆ H ₅ O 7·H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O: 50g/l NH ₃ ·H ₂ O: 30 g/l	4.5	6	75	4.8	3% NaCl- Potansiyo dinamik polarizasy on	Xiulin Ji, Jianhua Zhao, Shunzhen Yang, Lei Gu, Corrosion Science Section Vol 69, No. 6
33	46.2	15.8 g/l	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O: 147 g/l	NiCl ₂ .6H ₂ O: 45g/l H ₃ BO ₃ : 45 g/l NaBr: 15.5 g/l	10	-	75	4.9-21.8	pH3 ve pH10 da H ₂ SO ₄ veya NaOH ekleyerek 3% NaCl- Potansiyo dinamik polarizasy on	A.Chianpairot, G. Lothongkum, C.A. Schuh, Y. Boonyongmaneerat, Corrosion Science 53 1066–1071(2011)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i , mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
34	10 g/l	15 g/l	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 40 g/l	pH için 15%NH ₃ ve 15% H ₂ SO ₄ NaH ₂ PO ₂ 20 g/l	Electroles s	5	85	4.28	3% NaCl- Potansiyo dinamik polarizasy on	P Arockiasamy, G. Thenmozhi, R Jaya Santhi, Asian J. Research Chem. 7(6): June 2014
35	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.5 NaBr:0.1 5 pH:7 için %25 sitrik asit	70	7	65	15-30	Sülfat içinde bekletme	M.P.Q. Arganaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, L.M. Gassa, G. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvareza, Electrochimica Acta 56 5898–5903(2011)
36	0.2	0.1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.3	5-11	8	60	52	-	E. Beltowska-Lehman, P. Indyka , A. Bigos, M.J. Szczerba, M. Kot, Materials and Design 80 1–11(2015)
37	0.3	0.1	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O: 0.28	pH için H ₂ SO ₄	4	7.5	60	16-22	-	R. Juskenas, I.Valsiunas, V. Pakstas, R. Giraitis, Electrochimica Acta 54 2616–2620(2009)
38	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.4	NH ₄ Cl: 0.3	10	8.5	75	42-45	-	Kung-Hsu Hou, Han- TaoWang, Hung-Hua Sheu, Ming-Der Ger, Applied Surface Science 308,372–379(2014)
39	0.075	0.1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.375	pH için H ₂ SO ₄ ya da NaOH	10 -500	7	25	25-35	-	S. Sun, E. J. Podlaha, Abstract #988, 223rd ECS Meeting, The Electrochemical Society(2013)
40	0.2	0.1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.5 NaCl:0.1	0.5-20	8	60	Şub.50	-	P. Indyka, E. Beltowska- Lehman, L. Tarkowski, A. Bigos, E. Garcia-Lecina, Journal of Alloys and Compounds 590,75–79(2014)
41	0.4	0.1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.35	NH ₄ OH: 0.01	20± 2	6.2±0.1	20	19	3% NaCl- Potansiyo	W.Sassi, L. Dhouibi, P. Bercot, M. Rezrazi, E. Triki, Electrochimica Acta
42	24-60 g/l	12 g/l	C ₂ H ₄ O ₃ veya H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · H ₂ O: 40-80 g/l	-	1.2-2.4	5.5-7.5	55-75	18-42	10% H ₂ SO ₄ – E _{corr}	L.M. Chang, Z.T. Wang, S.Y. Shi, W. Liu, Journal of Alloys and Compounds 509, 1501–1504(2011)
43	0-0.2 ve 0.9	0.14 ve 0.6	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.9	pH için 0.5 H ₂ SO ₄ ya da 0.1 NaOH	9.32	8.5	70,50 ve 25	8-25	-	Majid Ahmadi, Maxime J- F. Guinel, Journal of Alloys and Compounds 574,196–205(2013)
44	0.3,0.4 ve 0.5	0.01-0.1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.3 ve 0.6	pH için H ₂ SO ₄	15	6-9	10,60 ve 25	0-45	-	O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, Electrochimica Acta 48, 2551-2562(2003)
45	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.5 NaBr:0.1 5	140	9.5	65	30-40	-	M.P. Quiroga Arganaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, E. Zelaya, C. Llorente, J.M. Ramallo- López, G. Benítez, A. Rubert, L.M. Gassa, M.E. Vela, R.C. Salvareza, Electrochimica Acta 72, 87–93(2012)
46	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.5 NaBr:0.1 5	0.05,0.1,0 .15,0.2	-	72	11.6-13.2	-	C.A. Schuh, T.G. Nieh, H. Iawasaki, Acta Materialia 51, 431–443(2003)
47	46 g/l	17 g/l	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₃ O: 118 g/l	NH ₄ Cl: 27 g/l	10	8.75	75	25.72: DC 27.53: PC	0.5 M NaCl	H. Goldasteh , S. Rastegari, Surface & Coatings Technology 259, 393–400(2014)

	Bileşenler, konsantrasyonlar (M)				i , mA/cm ²	pH	T (°C)	W (wt%)	Korozyon testi	Kaynak
	Na ₂ WO ₄	NiSO ₄	Organik asit /tuz	Diğerleri						
48	0-0.2	0.14	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.44	pH için NaOH ve H ₂ SO ₄	10	8	70	0-25.7	3.5% NaCl- Potansiyodinamik polarizasyon	H. Alimadadi , M. Ahmadi , M. Aliofkhaeaei , S.R. Younesi, Materials and Design 30 (2009) 1356–1361
49	0.24	0.024	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.422 CH ₃ (CH ₂) ₁₀ C H ₂ OSO ₃ Na: 0.0001	H ₃ BO ₃ : 0.182 (NH ₄) ₂ SO ₄ : 0.0681	20-50	9	27	8-15	0.1 M NaCl- Potansiyodinamik polarizasyon	Lima-Netoa P., Correia A.N., Santana R.A.C., Colares R.P., Barros E.B., Casciano P.B.S., Vaza G.L., Electrochimica Acta 55 (2010) 2078–2086
50	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.5	NH ₄ Cl: 0.5 NaBr: 0.15 pH için NaOH	43	7.5	60	9.7-12.1	5 wt% NaCl- Potansiyodinamik polarizasyon	Lee H.G., Tribol Lett (2013) 50:407–419
51	0.15	0.15	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.3	Ammonium chloride : 0.2 Dimethyl sulphoxide (DMSO): 0.06 Sodium lauryl Sulphate (SLS): 0.80 g/l 2-Butyne 1,4- Diol (BD): 50 mg/l	30(PC)	9	40-70	14.05- 30.55	3.5% NaCl- Potansiyodinamik polarizasyon	Kumar A.K., Kalaighan A.G., Muralidharan V.S., Applied Surface Science 259 (2012) 231– 237
52	0.14	0.06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.3	NH ₄ Cl: 0.5 H ₃ BO ₃ : 0.7 HCl: 1	0.2,0.4,0 .5	7	70	-	0.5 M NaCl- Potansiyodinamik polarizasyon	Yang Y, Zhang Y., Zhang Y., Yan B., Mo F., Modern Physics Letters B Vol. 27, No. 19 (2013)
53	0.14	0.09	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2 H ₂ O: 0.35	NH ₄ Cl: 0.5 H ₃ BO ₃ : 0.7 C ₃ H ₈ O ₃ : 0.12	10	8.5	30	1-12.5	10%HCl- Potansiyodinamik polarizasyon	Elias L., Hegde A.C., Surface & Coatings Technology 283 (2015) 61–69

Atanassov, Gencheva ve Bratoeva'nın, 1997 yılında yaptıkları çalışmada kütlece %10 civarında W bulunan Ni-W alaşım kaplamasının korozyon davranışını, 0,5 M H₂SO₄ içinde incelemiştir. W in alaşım yüzeyinde zenginleştiğini, nikelin çözünmesinin ise arttığını tespit etmişlerdir. Çalışma sonucunda korozyonun aynı zamanda, faz kompozisyonu, morfoloji ve yüzeye tutunan tanecik yapısı ile de bağlantılı olduğunu tespit etmişlerdir.

Obradoic, Stevanovic, Despic, Stevanovic ve Stoch'un, 2001 yılında yaptıkları çalışmada kütlece %20 ve üstünde elde ettikleri nikel-tungsten alaşım kaplamalarının korozyon davranışlarını sülfirik asit içinde incelemiştir. Alaşımın potansiyodinamik

davranışlarını -1,0 ile 0,5 V(SCE) arasında inceleyerek nikelin daha fazla çözündüğünü tespit etmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon sonrası yüzeyde yaptıkları XPS analizinde, yüzeyde Ni(OH)_2 ve WO_3 tespit etmişlerdir.

Sriraman, Ganesh Sundara Raman ve Seshadri'nin 2007 yılında yaptıkları çalışmada; atomik olarak % 2.43, 7.54, 9.82 ve 16.06 W şeklinde elde ettikleri Ni-W alaşım kaplamalarının %3.5 NaCl çözeltisinde korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını -0,75 ile 2,5 V(SCE) aralığında inceleyerek, alaşımda %7.54 ün üstünde W olduğunda korozyon dayanımının ilk aşamada arttığı pasif davranış sergilediği ve potansiyele bağlı olarak yüzeyin tungstence zenginleştiğini ancak sonrasında alaşımın çözündüğünü tespit etmişlerdir.

Alimadadi H., Ahmadi M., Aliofkhazraei M. ve Younesi S.R.'nin 2009 yılında yaptıkları çalışmada, Cl^- iyonları içeren ortamda, atomca %0-26 W içeren alaşımların korozyon davranışları araştırılmıştır. Korozyon uygulaması sonrası tungsten oranı arttıkça korozyon direncinin arttığını gözlemişlerdir.

Lima-Neto ve diğerleri, 2010 yılında yaptıkları çalışmada, atomik %7,8,14,15 oranlarında W içeren Ni-W alaşımı elde etmişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını; 0,1 M NaCl çözeltisinde, -1.2 ile 0.2 V(SCE) aralığında incelemişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri doğrultusunda; yüzeyde koruyucu film tabakasının oluşarak çözünmeyi engellediğini tespit etmişler, ancak sonrasında filmin dayanamayarak çözündüğünü sonrasında da alaşımın çözündüğünü belirlemişlerdir. Ni-W alaşımının Cl^- iyonlarının bulunduğu ortama karşı dirençli olmadığı sonucuna varmışlardır.

Chianpairot A., Lothongkum G., Schuh C.A. ve Boonyongmaneerat Y.'nin 2011 yılında yaptıkları çalışmada atomik %5,6,11,18,22 oranlarında W içeren Ni-W alaşımı elde etmişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını; kütlece 3,5% NaCl çözeltisinde pH3 de ve pH10 da, -0.6 ile 0.6 V(SCE) aralığında incelemişlerdir. Belirlenen potansiyel aralığında, pH3 de, Ni-W uniform yapıda iken saf nikelde çukurcuk korozyonu gözlemişlerdir. pH10 da ise tanecik yapısı küçüldükçe ve W miktarı arttıkça aynı zamanda yüzey filmin yapısına bağlı olarak korozyon akım yoğunluğunun arttığını belirlemişlerdir.

Lee H.B., 2013 yılında yaptığı çalışmada, kütlece %13,5-14,5 oranlarında W içeren Ni-W alaşımlarını elde etmiştir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını, -1 ile 1 V(SCE) potansiyel aralığında, kütlece % 5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon davranışlarını incelediğinde; Ni-W alaşımının Ni'e göre korozyon dayanımının daha iyi olduğunu tespit etmiştir. Polarizasyon eğrisi verileri doğrultusunda, yüzeyde koruyucu film oluştuğu, film kompozisyonunun Ni(OH)_2 , NiO, and WO_3 'den oluşabileceği ve filmdeki nikelin öncelikli olarak çözünme eğilimi olduğunu gözlemiştir.

Kumar A.K., Kalaignan G.P., Muralidharan V.S.'in 2012 yılında yaptıkları çalışmada, kütlece %4.1, 25.7, 32.8 W içeren Ni-W alaşımlarını elde etmişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını, -0,8 ile -0,1 V(SCE) potansiyel aralığında, kütlece % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon davranışlarını incelediğinde; Ni-W alaşımında tungsten oranı arttıkça korozyon dayanımının arttığını gözlemişlerdir.

Yang Y., Zhang Y., Zhang Y., Yan B. ve Mo F. 'in 2013 yılında yaptıkları çalışmada kristal, nanokristal ve amorf yapıda Ni-W alaşımlarını elde etmişlerdir. Alaşımların potansiyodinamik davranışlarını, -1 ile 1 V(SCE) potansiyel aralığında, kütlece 0,5 M NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon davranışlarını inceleyerek nanokristal yapıdaki alaşımın korozyon dayanımının amorf yapıdaki alaşımın korozyon dayanımına göre daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Elias L. Ve Chitharanjan Hegde A. 'in 2015 yılında yaptıkları çalışmada Ni-W alaşımlarını katmanlı kaplamışlardır. Kaplamada elde ettikleri tungsten oranı kütlece % 0.95, 4.36, 8.34 ve 12.49 şeklindedir. Kaplamanın korozyon davranışını incelemek amacıyla, pH7 de -0,1 ve -0,9 aralığında kaplamanın potansiyodinamik davranışın ile ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Ni-W alaşımında tungsten oranı arttıkça korozyon dayanımının arttığını gözlemişlerdir.

Ni-W alaşım kaplamaları üzerine yapılan çalışmalarda, seçici çözünürlük üzerine araştırma mevcut değildir. Bu çalışma ile Ni-W alaşım kaplamalarında, seçici çözünürlük olup olmadığını gözlemek amaçlanmıştır.

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan aparat ve cihazlar

Çalışma elektrotları olarak yüzey alanı 0.3 cm^2 , uzunluğu yaklaşık 5 cm olan silindirik bakır çubuk; elektrolitik kaplamalar ve uygulanan kaplama sonrasında; pH:3, pH:7 ve pH12.5 da korozyon uygulaması için kullanılmıştır. Yüzey alanı 0.3 cm^2 , uzunluğu yaklaşık 4 cm olan silindirik nikel çubuk; pH 3, pH 7 ve pH 12,5'de korozyon uygulaması için kullanılmıştır. Yüzey alanı 0.125 cm^2 , uzunluğu yaklaşık 4 cm olan silindirik tunsten çubuk; pH 3, pH 7 ve pH 12,5'de korozyon uygulaması için kullanılmıştır. Her üç tip silindirik çubuk, teflondan silindirik bir parçanın içine yerleştirilmiştir. Teflon ile silindirik elektrot arasındaki boşluk, epoksi ile doldurulmuştur. Epoksinin sertleşmesi beklenmiştir. Deneyde kullanılacak elektrodun yüzeyi elektrikli zımpara cihazı ile önce 600 meş'lik zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, sonra 1 μm elmas pasta ile parlatılmıştır. Zımparalama sırasında elektrot, zımpara kâğıdı ile elektrodun tüm yüzeyi temas edecek şekilde bastırılmıştır. Yüzeyin fazla ısınmaması için ara ara saf su eklenmiştir. Sonrasında uygulanan parlatma sırasında da elmas pasta ile tüm yüzeyin temas etmesi sağlanmış ve yüzeyin fazla ısınmaması için Buehler marka (No: 155001) yağ eklenmiştir. Elmas pasta kalıntılarının arındırılması ve yüzey temizliği için elektrot yüzeyi; saf su ile yıkanmış, % 10 luk sülfirik asit çözeltisi ile temizlenmiş ve yeniden saf su ile yıkanarak kurutucu ile kurutulmuştur. Her kaplamadan önce ince zımpara ile zımparalama ve parlatma işlemi tekrarlanmıştır, sonrasında yıkanmış, yüzey temizliği yapılmış, yine yıkanmış ve kurutulmuştur. Her korozyon uygulaması öncesi de yüzey temizliği yapılmış, yıkanmış ve kurutulmuştur.

Karşı elektrot olarak platin kullanılmıştır. 1 cm x 5 cm boyutlarında saf platin örgüden kesilmiştir. Yüzey alanı 1 cm^2 olacak şekilde katlanmıştır. Yaklaşık 3 cm uzunluğunda saf platin tel ile sisteme bağlantısı yapılmıştır. Platin elektrodun yüzeyi, tüm deneylerden önce %10'luk sülfirik asit çözeltisinde bekletilmek ve ardından saf su ile yıkanarak kurutucuda kurutulmak suretiyle, temizlenmiştir.

Potansiyel ölçümleri amacıyla referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot, SCE kullanılmıştır.

Arec-Velp Scientifica markalı manyetik karıştırıcı, çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanmasında, katı kimyasal maddelerin tartımı amacıyla Ohaus marka 0.1 mg a duyarlı analitik terazi kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplama ve korozyon deneylerinde deneylerinde akım devamlılığının sistemde kontrolü amacıyla, her deney başlangıcında dijital multimetre kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplama ve korozyon deneylerinde, elektrokimyasal ölçümler amacıyla DC105 ve EIS300 korozyon analiz yazılımlarına sahip bilgisayar ve bu bilgisayar entegreli Gamry marka 3000 model potansiyostat/galvanostat/ZRA kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplama deneylerinde, elektrokimyasal ölçümler amacıyla Princeton Applied Research marka 273A modelindeki potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplama ve korozyon deneylerinde, Perkin Elmer markalı 616 model döner disk elektrot sistemi kullanılmıştır. Döner disk elektrot sisteminin elektrik bağlantısı elektrodun arkasından yapılmıştır.

Elektrolitik kaplama ve korozyon deneylerinde, 100 ml'lik cam hücre kullanılmıştır.

EQCM deneyleri, QCA 922 model kuvarz kristal mikroterazi cihazı kullanılarak PARSTAT 273 ünitesinde yapılmıştır. Deneylerde alt katman olarak platin kristal kullanılmıştır. Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki kütle değişiminin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler, Princeton Applied Research marka 273A model potansiyostat/galvanostat ve Seiko marka EG&G model Elektrokimyasal Kuvarz Kristal Mikroterazi cihazlarının bağlantıları sağlanarak yapılmıştır.

Eutech marka, pH 600 model pH metre, tüm deneylerde çözeltilerin pH'larının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Kaplanan alaşımların yapısal karakterizasyonu XRD tekniği kullanılarak, BRUKER AXS D8 Advance marka, X ışını kırınım cihazında yapılmıştır. Alaşımların ölçümleri monokromatik Cu/K α (40 kV- 40 mA) ışını kullanılarak 2⁰/dak giriş açısıyla, oda sıcaklığında, 2 θ =10⁰ ile 90⁰ arasında, gerçekleştirilmiştir.

Elektrolitik kaplama ve korozyon deneyleri sonrasında yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimleri hakkında bilgi edinmek amacıyla, ZEISS Ultraplus model, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (SEM) Enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS) kullanılmıştır.

5.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve kullanım esnasında tekrar saflaştırılmamıştır.

Elektrolitik kaplamalarda tungsten iyonlarının kaynağı olarak, analitik saflıktaki Na₂WO₄.2H₂O [Merck(K45199473 403), 329.86 g/mol, ekstra saf], nikel iyonlarının kaynağı olarak analitik saflıktaki NiSO₄.6H₂O [Alfa Aesar (K34489827), 262.85 g/mol, min.%99.97], nikel ve tungsten iyonlarının kompleks oluşturabilmesi amacıyla analitik saflıktaki C₆H₈O₇.H₂O[Merck(K91285844 518), 210.14 g/mol, %99.5-100], destek elektrolit olarak analitik saflıktaki NH₃ [Merck(K45761732 429), 17.03 g/mol, %25] kullanılmıştır. NH₃, korozyon deneylerinde pH 12,5 değerinin sabitlenmesi amacıyla da kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplamalarda ve korozyon deneylerinde, silindirik teflon taşıyıcı ve elektrot arasındaki boşluğu doldurmak amacıyla epoksi kullanılmıştır.

Korozyon deneylerinde; pH 3, pH 7 ve pH 12.5’de, iyonların kompleks oluşturabilmesi amacıyla analitik saflıktaki K₂SO₄[Alfa Aesar(A25M25), 174.24 g/mol, %99] kullanılmıştır. pH 3’de hazırlanan çözeltide hidrojen iyonlarının kaynağı olarak analitik saflıktaki NaH₂PO₄ [Alfa Aesar, 137.99 g/mol, %99] kullanılmıştır.

Korozyon deneylerinde; pH 7’de hazırlanan çözeltide hidrojen iyonlarının kaynağı olarak analitik saflıktaki K₂HPO₄ [Merck(A964801), 262.85 g/mol, ekstra saf] kullanılmıştır. pH7 de hazırlanan çözeltide tuz kaynağı olarak analitik saflıktaki NaCl [Alfa

Aesar(231-598-3), 58.44 g/mol, %99] kullanılmıştır. pH 12.5’de hazırlanan çözeltide hidroksit kaynağı olarak analitik saflıktaki $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [Merck(KJDJVDJJD), 262.85 g/mol, %99] kullanılmıştır. pH 3, pH 7 ve pH 12.5’de, iyonların kompleks oluşturabilmesi amacıyla analitik saflıktaki H_2SO_4 [PRS Panreac (149968390), 98.08 g/mol, %95-98] kullanılmıştır.

Elektrolitik kaplamalarda ve korozyon deneylerinin inert atmosfer ortamında gerçekleştirilebilmesi için azot tüpü kullanılmıştır.

5.2. Yöntem:

5.2.1. Elektrolitik kaplama deneyleri:

Elektrolitik kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Hazırlanan banyolar, deneylerden önce azot gazı ile oksijenden arındırılmış ve bu işlem deney boyunca devam etmiştir.

Hazırlanan bakır elektrodun yüzeyini kaplamak amacıyla; 1:1, 1:2, 1:3 (mol/l) oranlarında Ni:W kullanılarak kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti bileşimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kaplama çözeltilerinde; Ni:W, 1:1 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma R1 alaşımı, Ni:W, 1:2 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma R2 alaşımı, Ni:W, 1:3 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma R3 alaşımı, şeklinde belirtilecektir.

Çizelge 5.1. Elektrolitik kaplama çözeltilerinde kullanılan kimyasal maddeler, miktarları ve kullanım amaçları

Kimyasal madde adı ve formülü	Kullanılan miktar (mol/l)	Kullanım amacı
Nikel Sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.1	Nikel kaynağı
Sodyum Tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.1-0.2-0.3	Tungsten kaynağı
Sitrik Asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	1	Ni ve W için kompleksleştirici
Amonyak (NH_3)	pH8 de sabitlenecek kadar	Destek elektrolit

Ni:W(1:1) kaplama çözeltisi için toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 3.295 g sodyum tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2.628 g nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 21 g sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tartılmıştır. Ni:W(1:2) kaplama çözeltisi için toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 6.597 g sodyum tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2.628 g nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 21 g sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tartılmıştır. Ni:W(1:3) kaplama çözeltisi için toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 9.895 g sodyum tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2.628 g nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 21 g sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tartılmıştır. Çözeltiler; oda sıcaklığında, pHmetre ile sürekli takip edilerek ve pH:8 değerinde sabitlenene kadar amonyak(NH_3) eklenerek hazırlanmıştır. Teflon içerisine yerleştirilmiş, kaplanacak şekilde hazırlanmış bakır elektrot; döner disk elektrot sistemine yerleştirilmiştir. Karşı elektrot(platin) ve referans elektrot(SCE) sisteme yerleştirilmiştir. Döner disk elektrot sistemi 1000 devir/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Sisteme, deney başlamadan önce 20dk. azot gazı verilerek inert atmosferik koşullar oluşturulmuş ve deneyler süresince sisteme azot gazı gönderilmeye devam edilmiştir. Elektrokaplama deneyleri, 100 ml hacimli cam hücrede, Princeton Applied Research marka 273A modelindeki potansiyostat/galvanostat ile 10 mA sabit akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.2. Korozyon deneyleri

Korozyon çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Hazırlanan banyolar, deneylerden önce azot gazı ile oksijenden arındırılmış ve bu işlem deney boyunca devam etmiştir. Alaşım kaplanan yüzeyler üzerine ve saf nikel ile saf tungsten elektrot pH 3, pH 7 ve pH 12,5'de döner disk elektrot sistemi kullanılarak, 1000 devir/dakikada korozyon deneyleri uygulanmıştır.

Alaşım kaplanan yüzeyler ile saf nikel ve saf tungsten elektrotların yüzeyine, pH 3, pH 7 ve pH 12,5'de elektrokimyasal korozyon uygulanması amacıyla hazırlanan çözeltilerin bileşimleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. pH:3, pH:7 ve pH12.5 için hazırlanan korozyon çözeltilerinde kullanılan kimyasal maddeler, miktarları

Elektrokimyasal korozyon çözeltisi pH değeri	Kullanılan kimyasal madde adı ve formülü	Kullanılan miktar (mol/l)
pH 3	Potasyum sülfat (K_2SO_4)	0.1
	Dihidrojen fosfat monohidrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)	0.1
pH 7	Potasyum sülfat (K_2SO_4)	0.1
	Dipotasyum fosfat (K_2HPO_4)	0.1
	Sodyum klorür ($NaCl$)	0.1
pH 12.5	Potasyum sülfat (K_2SO_4)	0.1
	Sodyum fosfat dodekahidrat ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)	0.1

pH 3 deki korozyon çözeltisi için, toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 1.74 g potasyum sülfat (K_2SO_4), 1.38 g sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) tartılmıştır. Çözelti; oda sıcaklığında, pHmetre ile sürekli takip edilerek ve pH:3 değerinde sabitlenene kadar sülfürik asit(H_2SO_4) eklenerek hazırlanmıştır. pH 7 deki korozyon çözeltisi için, toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 1.74 g potasyum sülfat (K_2SO_4), 1.74 g sodyum dipotasyum fosfat (K_2HPO_4), 0.58 g sodyum klorür ($NaCl$) tartılmıştır. Çözelti; oda sıcaklığında, pH metre ile sürekli takip edilerek ve pH:7 değerinde sabitlenene kadar sülfürik asit(H_2SO_4) eklenerek hazırlanmıştır. pH 12.5 daki korozyon çözeltisi için, toplamda 100 ml'lik çözelti oluşturacak şekilde, sırasıyla; 1.74 g potasyum sülfat (K_2SO_4), 1.38 g sodyum fosfat dodekahidrat($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) tartılmıştır. Çözelti; oda sıcaklığında, pH metre ile sürekli takip edilerek ve pH 12.5 değerinde sabitlenene kadar amonyak(NH_3) eklenerek hazırlanmıştır. Teflon içerisine yerleştirilmiş; molce (1:1), (1:2), (1:3) (Ni:W) oranlarında kaplanmış bakır elektrot ile saf nikel ve tungsten elektrot ; döner disk elektrot sistemine yerleştirilmiştir. Karşı elektrot(platin) ve referans elektrot(SCE) sisteme yerleştirilmiştir. Döner disk elektrot sistemi 1000 devir/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Sisteme, deney başlamadan önce 20 dk. azot gazı verilerek inert atmosferik koşullar oluşturulmuş ve deneyler süresince sisteme azot gazı gönderilmeye devam edilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneyleri, 100 ml hacimli cam hücrede, DC105

ve EIS300 korozyon analiz yazılımlarına sahip bilgisayar ve bu bilgisayar entegreli Gamry marka 3000 model potansiyostat/galvanostat/ZRA ile 10 mA sabit akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri; açık devre potansiyeli, E_0 , -200 mV'dan 1.5V'a kadar 1mV/s'lık adımlarla elde edilmiştir. Polarizasyon deneyi; elektriksel olarak stabil bir durum elde amacıyla elektrotlar, 1 veya 2 saat süresince, sabit bir değere ulaşılan kadar, E_0 'da tutulduktan sonra uygulanmıştır.

5.3.3. EQCM deneyleri

EQCM deneylerinde; birinci aşamada 50 ml lik mikro hücreye, (1:1), (1:2), (1:3) (mol/l) Ni:W oranlarında kaplama çözeltileri hazırlanarak elektrolitik kaplama yapılmış, sonrasında kaplanmış platin, pH 7'de korozyona uğratılmıştır. Deneyler üç elektrotlu hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan frekans 0,01 Hz'den 25 kHz'e değişmiştir. Çevrimsel voltametre deneyleri, 1 mV/s tarama hızında, negatif yönde -1,5 V_{Hg/HgO} , pozitif yönde +1,5 V_{Hg/HgO} açık devre potansiyeline tarama yapılmıştır.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

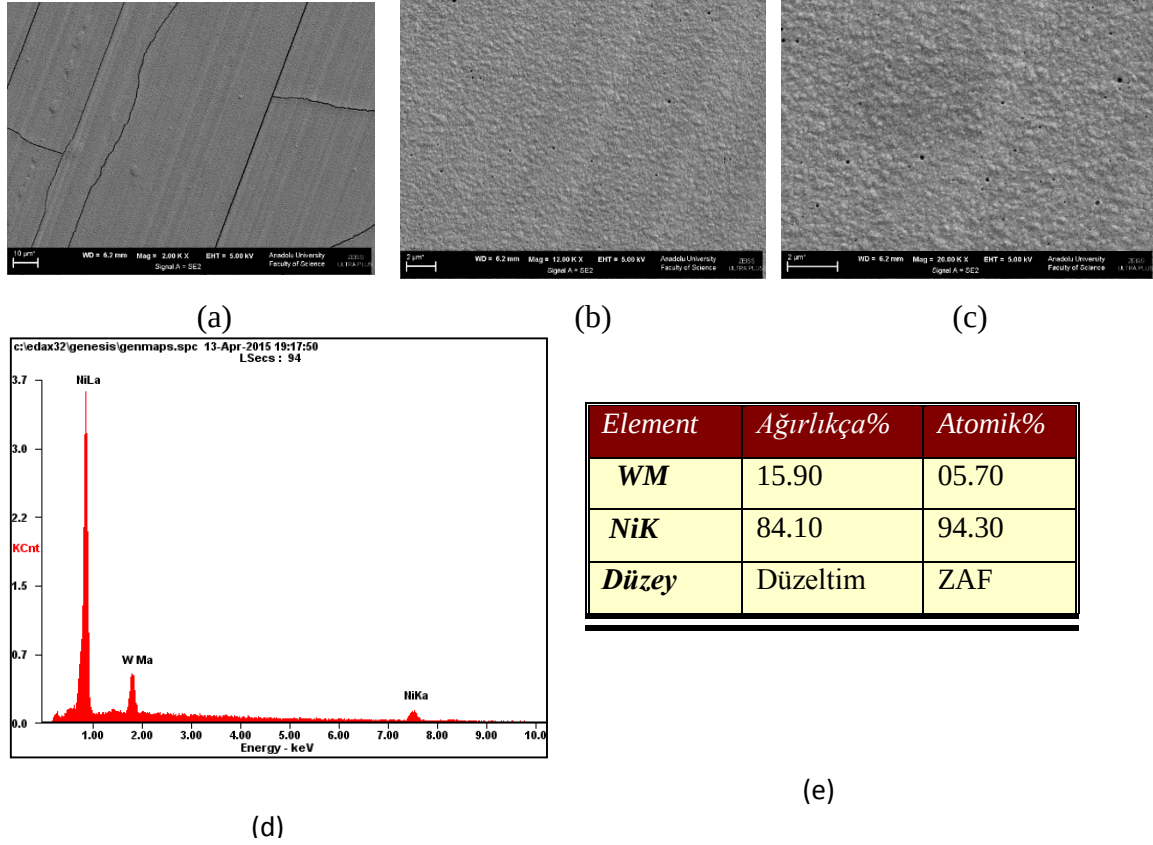
6.1. Kaplanan Alaşımların Morfolojik Karakterizasyonu

Tungstenin konsantrasyon değişiminin kaplamaya etkisini incelemek amacıyla; çizelge 5.1 de sunulan kaplama çözeltilerinde, bölüm 5.2.1’de belirtildiği gibi, Ni:W, 1:1 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma, R1 alaşımı, Ni:W, 1:2 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma, R2 alaşımı, Ni:W, 1:3 (mol/l) oranında kullanıldığında elde edilen alaşıma, R3 alaşımı, şeklinde belirtilecektir.

R1, R2 ve R3 alaşımları elde edildikten sonra, alaşımların morfolojik karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (SEM-EDS) kullanılarak incelenmiştir. Alaşımların SEM yüzey görüntüleri 5 kV’da, atomik ve kütlece oranlarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizleri 20 kV’da gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. R1 Alaşımının morfolojik karakterizasyonu

Şekil 6.1 ‘de, R1 alaşımının, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenen yüzey morfolojisi, a, b ve c’de 2.000, 12.000 ve 22.000 büyütme ile SEM yüzey görüntüsü şeklinde incelenmiştir; d ve e’de, EDS analizi spektrumu ve EDS analizi sonucunda elde edilen kütlece ve atomik sonuç çizelgesi doğrultusunda incelenmiştir. Tüm yüzeyde yapılan EDS analizi sonucuna göre kütlece %15,9 oranında tungsten ve kütlece %84,1 oranında nikel tespit edilmiştir. Tüm yüzey, bölgesel ve noktasal yapılan EDS analiz sonuçlarına göre; tüm yüzey sonuçları ile aynı sonuçlar elde edilmesi doğrultusunda yüzeyin homojen kaplandığı tespit edilmiştir. Alaşım yüzeyinde çatlaklar, 2.000 büyütmede görüldüğü üzere, tespit edilmiştir.

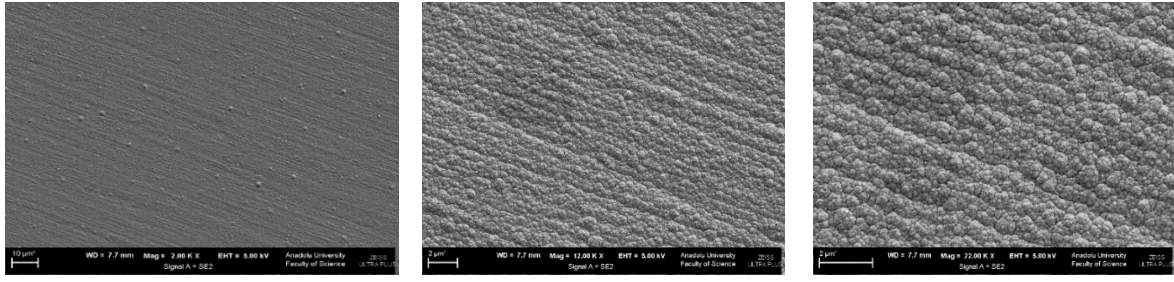


Şekil 6.1. R1 alaşımlarının SEM görüntüleri, EDS sonuçları.(a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c) 20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d) ve (e) elementel analiz sonucu

6.1.2. R2 Alaşımlarının morfolojik karakterizasyonu

Şekil 6.2 'de, R2 alaşımlarının tüm yüzeyinde yapılan EDS analizi sonucuna göre, d ve e'de görüldüğü gibi kütlece %34,52 oranında tungsten ve kütlece %65,48 oranında nikel tespit edilmiştir. Tüm yüzey, bölgesel ve noktasal yapılan EDS analiz sonuçlarına göre; tüm yüzey sonuçları ile aynı sonuçlar elde edilmesi doğrultusunda yüzeyin homojen kaplandığı tespit edilmiştir. R2 alaşımında, şekil 6.2, a'da görüldüğü üzere yüzeyde çatlaksız bir görünüm tespit edilmiştir. R2 alaşımında, tungsten oranının kütlece %34,52 olması ile çatlak görünüm kaybolmuştur.

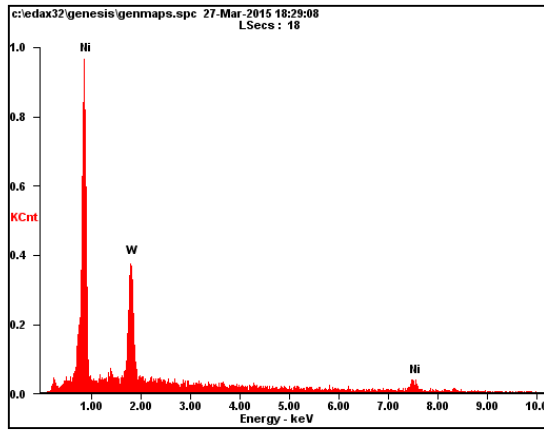
Şekil 6.2, b ve c'de görüldüğü üzere, yüzey görüntüsü 12.000 ve 22.000 boyutlarında büyütülerek incelendiğinde; yüzeyde belirgin karnibaharimsi oluşum tespit edilmiştir.



(a)

(b)

(c)



(d)

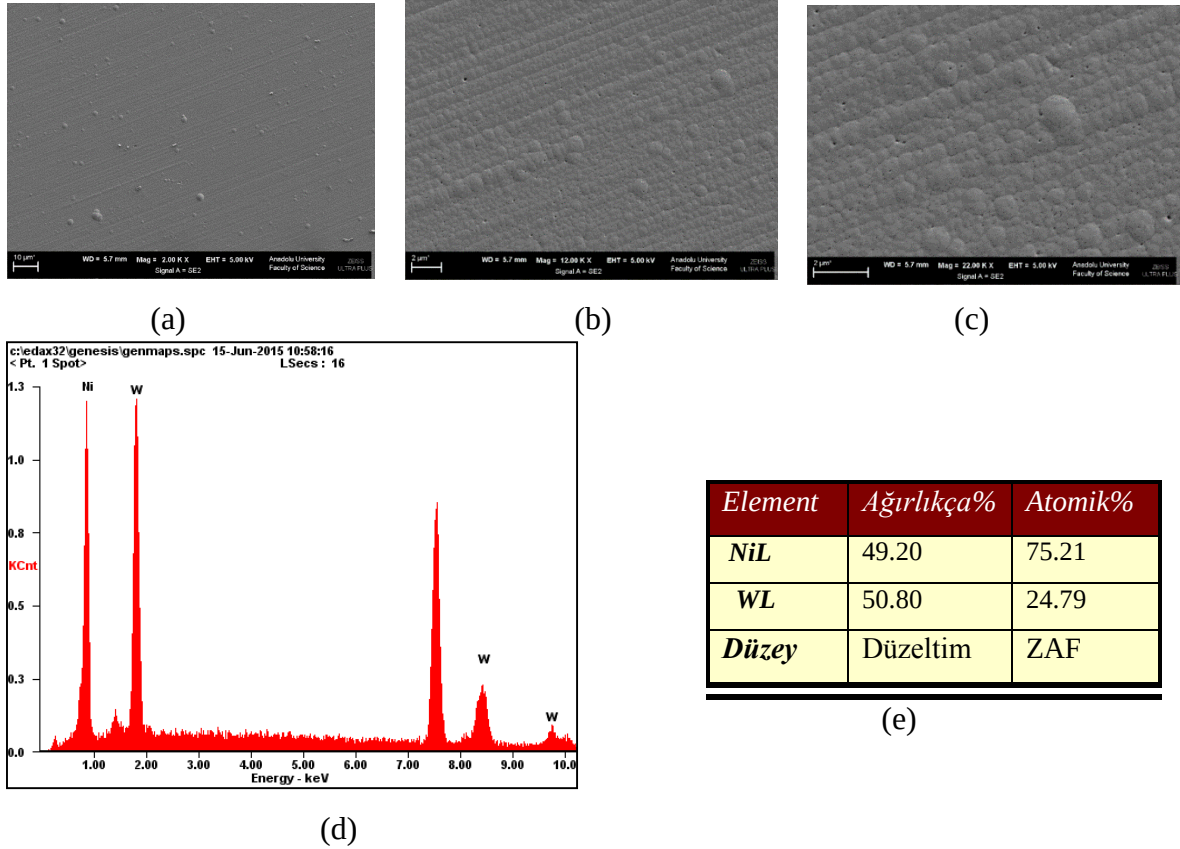
Element	Ağırlıkça%	Atomik%
WM	34.52	14.41
NiK	65.48	85.59
Düzey	Düzeltilim	ZAF

(e)

Şekil 6.2. R2 alaşımasının SEM görüntüleri, EDS sonuçları. (a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c) 20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d) ve (e) elementel analiz sonucu

6.1.3. R3 alaşımasının morfolojik karakterizasyonu

R3 alaşımasının tüm yüzeyinde yapılan EDS analizi sonucuna göre, şekil 6.3, d ve e’de görüldüğü gibi kütlece %50,80 oranında tungsten ve kütlece %49,20 oranında nikel tespit edilmiştir. Bölgesel ve noktasal yapılan EDS analiz sonuçlarına göre; benzer nikel ve tungsten oranlarıyla ve yüzeyde homojen dağıldığı tespit edilmiştir. R3 alaışımında, b ve c’de görüldüğü üzere, yüzey görüntüsü 12.000 ve 22.000 boyutlarında büyütülerek incelendiğinde; yüzeydeki karnıbaharimsi oluşumun azaldığı ve yüzeyin daha pürüzsüz olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.3. R3 alaışımının SEM görüntüleri, EDS sonuçları. (a) 2.000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 12.000 büyütmede SEM görüntüsü (c) 20.000 büyütmede SEM görüntüsü (d) ve (e) elementel analiz sonucu

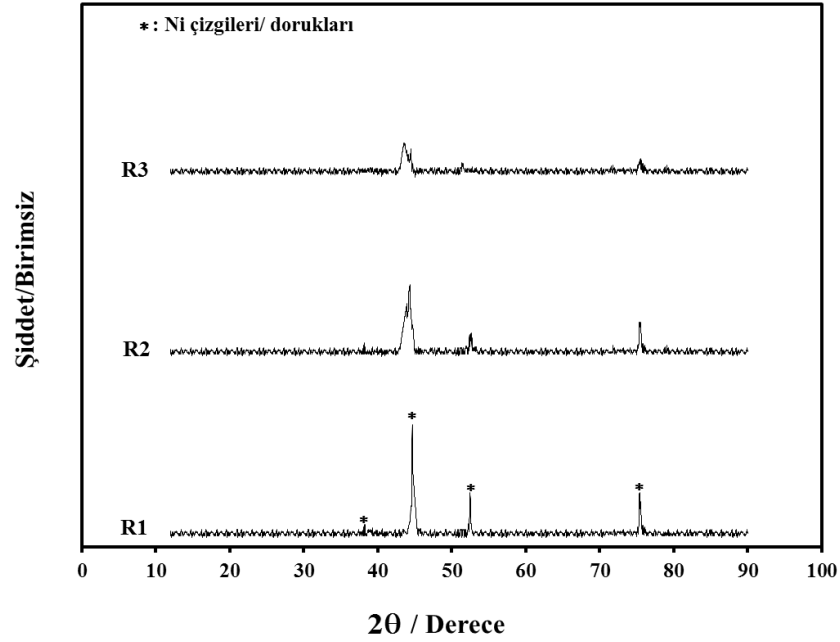
6.2. Kaplanan Alaşımların Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilen nikel ve tungsten alaşımlarına ait XRD desenleri Şekil 7.4’de görülmektedir.

Nikel ve tungsten alaşımlarında; %33 atomik oranda tungsten mevcut ise yapının amorflaştığının gözlemlendiği; %50 atomik oranda tungsten mevcut olduğunda ise tungstenin kırınım çizgileri/ dorukları gözlemlendiği literatürde verilmektedir (Younes,2003, Juskenas 2009, Hou 2010). Literatür verileri doğrultusunda; elde ettiğimiz R1, R2 ve R3 alaşımlarında tungstenin atomik oranları sırasıyla; % 5,7, %14,41 ve % 24,79 olduğundan, yapının amorflaşması ve tungsten kırınım çizgileri/ dorukları gözlenmemiştir.

R1 alaışımındaki nikel oranı R2 ve R3 alaşımlarındaki nikel oranına göre daha fazladır. R1 alaışımında, nikel içerisinde tungsten katı eriyiği oluşumu doğrultusunda (Juskenas,2009), şekil 6.4’de görülen, R1 alaışımındaki nikel kırınım çizgileri/ dorukları en

belirgindir. Ancak R1 alaşımındaki nikel kırınım çizgileri/ dorukları, metalik nikel kırınım çizgilerinden daha kısadır, kristal bir yapı gözlenmektedir. R2 alaşımında, nikel kırınım çizgileri/ dorukları genişlemiş, nanokristal yapı gözlenmeye başlamıştır. R3 alaşımında ise yapıdaki tungsten miktarı daha da arttığından, nanokristal yapı belirgindir.



Şekil 6.4. R1, R2, R3 alaşımlarının XRD desenleri

R1, R2, R3 alaşımlarının kırınım çizgilerinden ve Sherrer formülünden (6.1) yararlanarak kristal boyutlar hesaplanmıştır (Cullity, 1966);

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.1)$$

Buradaki λ , θ ve β sırasıyla X-ışını dalga boyu, Bragg açısı ve maksimum kırınım çizgisinin yarı genişliğidir (FWHM). Hesaplanan kristal boyutları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi, alaşımlardaki tungsten miktarı arttıkça kristal boyutunun küçülmesi doğrultusunda nanokristal yapının belirginleştii görülmektedir.

Çizelge 6.1. R1, R2, R3 alaşımlarının X-ışını kırınım desenleri yardımıyla hesaplanmış kristal boyutu değeri

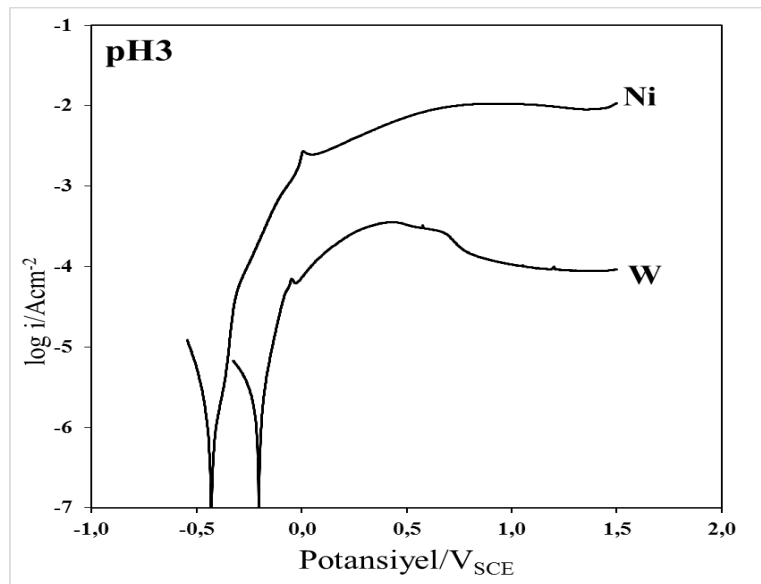
	FWHM	Açı(2 θ)	D(nm)
R1	0,0960	44,660	93,4769
R2	0,9468	44,341	9,4673
R3	1,2935	43,755	6,9153

6.3. Nikel ile Tungstenin Korozyon Karakteristikleri

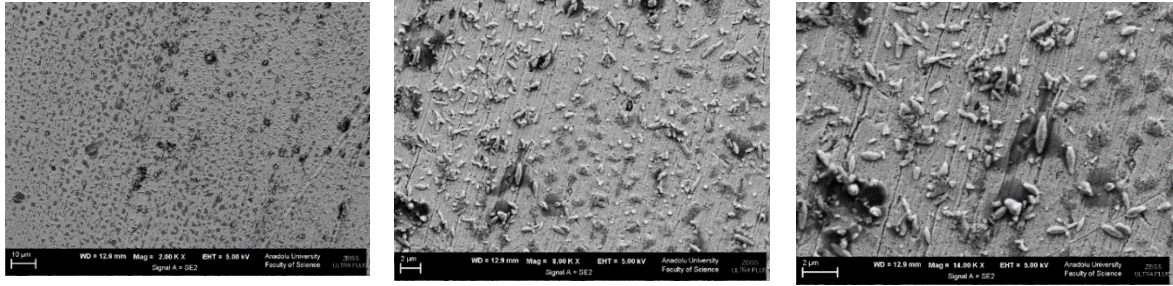
Tungsten ve nikelin pH 3 de potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 6.5’de verilmiştir. Nikelin pH 3’deki korozyon potansiyeli, -0,470 V(SCE) şeklinde belirlenmiştir. Tungstenin korozyon potansiyeli, -0,200 V(SCE) şeklinde nikel’e göre yüksektir.

Nikel 0,01 V(SCE)’a kadar aktif olarak çözünmüştür. Yüzeye yapışan (NiOH)_{ads} (Itagaki,1997) ile film tabakası oluşmuş (tepkime 3.29), şekil 6.6’da, SEM yüzey görüntülerinde görüldüğü gibi film tabakası çekirdeklenmiştir. Anodik akım yoğunluğu 1,35 V(SCE) potansiyelinden sonra artmaya başlamış ve transpasif çözünme başlamıştır (tepkime 3.30) (Itagaki,1997).

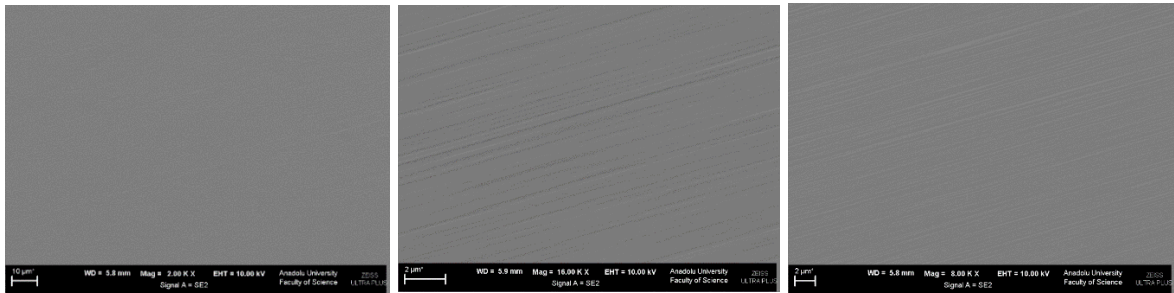
Tungsten -0,03 V(SCE)’a kadar aktif olarak çözünmüştür. pH 3, yüzey yükünün sıfır olduğu nokta olan pH 2,6’ya çok yakın olduğundan, potansiyel artışı ile pasif bölge oluşumu söz konusudur. WO₃ tam stokiyometrik değerine ulaştığında (tepkime 3.24), anodik akımlar sabitlenmektedir (Anık, 2006) (Bkz. Şekil 6.5 ve 6.7).



Şekil 6.5. Tungsten ve nikelin pH3 de potansiyodinamik polarizasyon davranışı



Şekil 6.6. Nikel elektrodun pH3’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 8.000, 14.000 büyütmedeki SEM görüntüleri

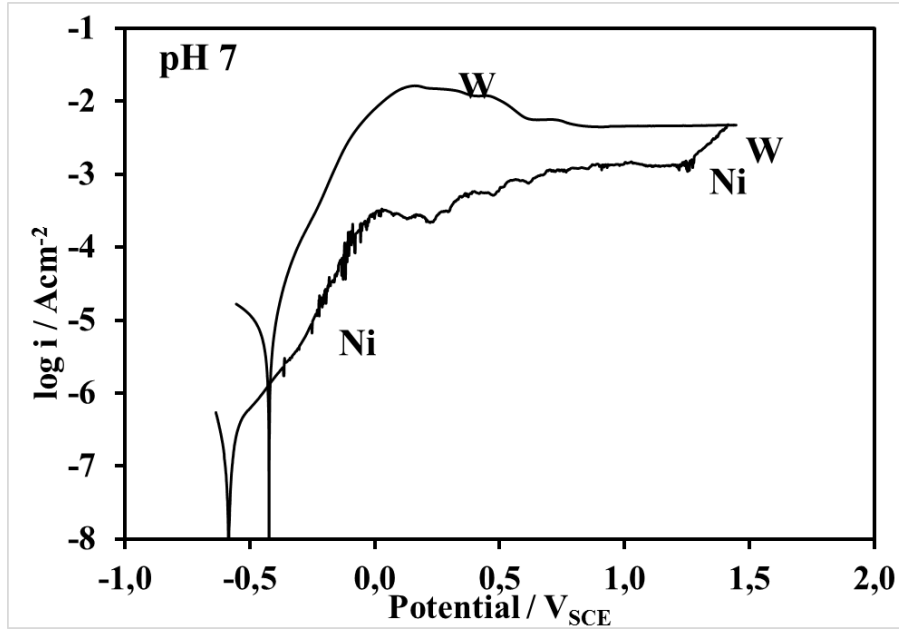


Şekil 6.7. Tungsten elektrodun pH3 de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 6.000, 12.000 büyütmedeki SEM görüntüleri

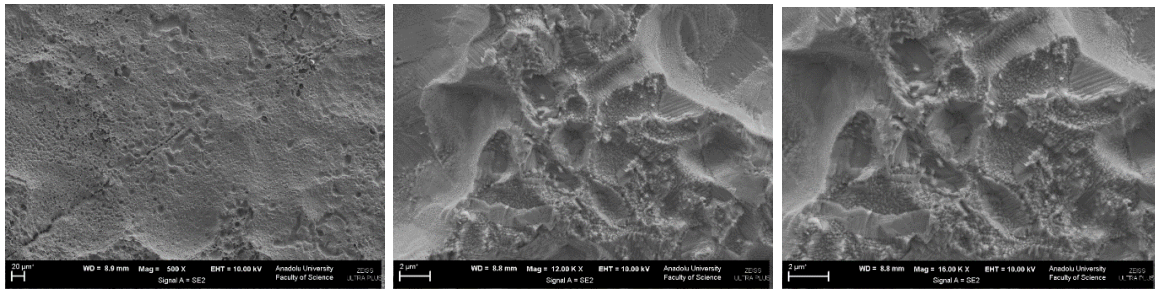
Tungsten ve nikelin pH 7’de potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 7.8’de verilmiştir. Nikelin pH 7’deki korozyon potansiyeli, -0,580 V(SCE) ve tungstenin korozyon potansiyeli, -0,420 V(SCE) şeklinde belirlenmiştir.

pH 7’de nikelin pH 3’dekinden daha kararlı bir yapısı söz konusudur. Şekil 6.8’de nikelin polarizasyon eğrisinde, korozyon potansiyelinden sonra potansiyel arttıkça akım yoğunluğunda çalkalanma olarak görülen durum yarı kararlı film oluşumudur (reaksiyon 3.29). 1,2 V(SCE) potansiyelden sonra ise yarı kararlı film dayanamayarak çözünmüştür (tepkime 3.30) (Itagaki,1997) Yüzeyde, transpasif çözünme şeklinde görülen çözünme ile yüzeyde topografi oluşumu(yükselti farklılığı) gözlenmiştir. Şekil 7.9’da nikel yüzeyinde oluşmuş yükselti farklılığı görülmektedir.

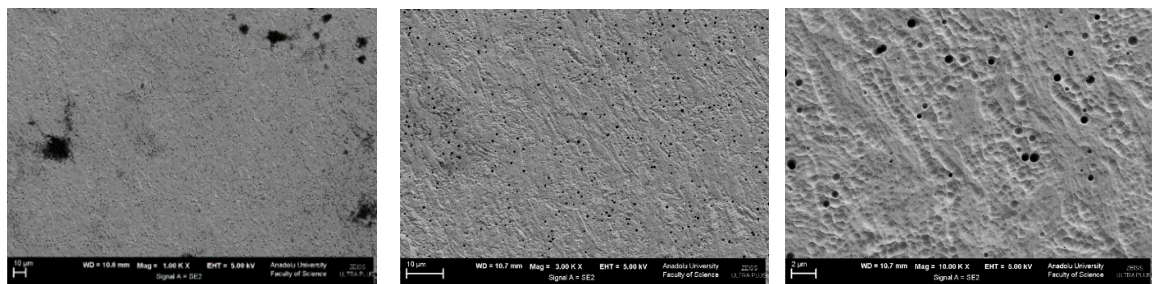
Şekil 6.8’de, tungstenin polarizasyon eğrisinde, potansiyel arttıkça, kararlı akım yoğunluğuna ulaşılmaktadır. Bu kararlı akım yoğunluğunda, koruyuculuğu sınırlı $H_2WO_{4(s)}$ film tabakası (tepkime 3.25) oluştuğu literatürde mevcuttur (Anık, 2006). 1,5 V(SCE) potansiyel uygulamasından sonra alınan yüzey SEM görüntüleri doğrultusunda, şekil 7.10’da, görüldüğü üzere pasif film dayanamayarak $H_2WO_{4(aq)}$ (tepkime 3.25) şeklinde çözünmüştür.



Şekil 6.8. Tungsten ve nikelin pH 7’de potansiyodinamik polarizasyon davranışı



Şekil 6.9. Nikel elektrodun pH 7’de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 500, 12.000, 16.000 büyütmedeki SEM görüntüleri

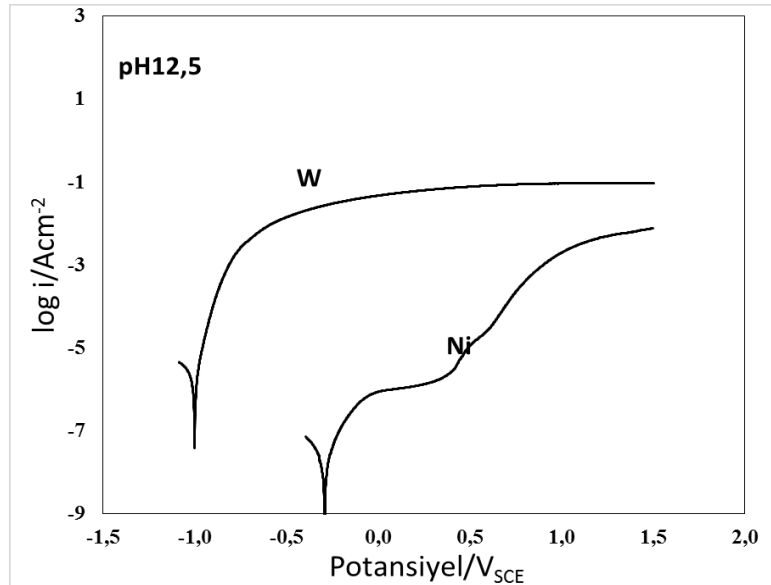


Şekil 6.10. Tungsten elektrodun pH7 de mikroyapısında meydana gelen değişimler; 1.000, 3.000, 10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri

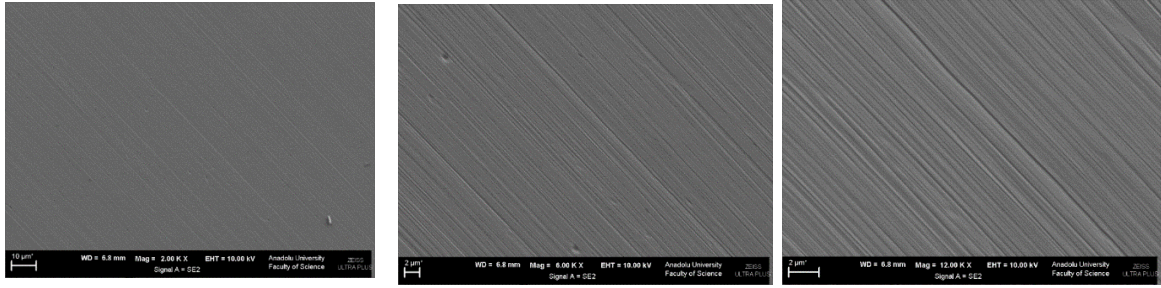
Tungsten ve nikelin pH 12,5’de potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 6.11’de verilmiştir. Tungstenin korozyon potansiyeli, -0,999 V(SCE) şeklinde belirlenmiştir. Nikelin pH12,5’deki korozyon potansiyeli, -0,420 V(SCE) şeklinde tungstene göre yüksektir.

pH 12,5’de nikelin mükemmelen pasif davranışı söz konusudur. Yüzey üzerinde, NiO , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 ve NiO_2 [Reaksiyon (3.31), (3.32), (3.33)] şeklinde, koruyucu film tabakası oluşmuştur (Itagaki, 1997). 0,5 V(SCE) potansiyel değerinden sonra transpasif çözünme gözlenmektedir. Transpasif çözünme, oksit filmin transpasif çözünmesi olduğundan daha yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 6.12’de görüldüğü üzere yükselti farklılığı oluşmamıştır ve yüzeyde homojen çözünme gerçekleşmiştir.

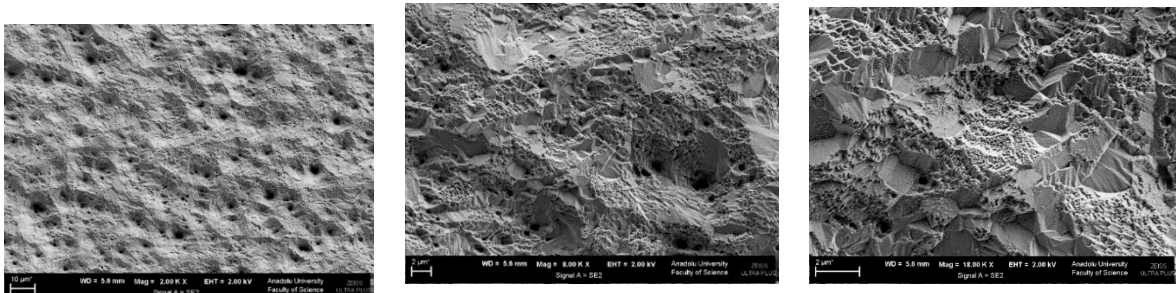
Tungstenin pH 12,5’deki anodik akım yoğunluğu, tungsten yüzeyine OH^- difüzyonu ile kontrol edilir. Tungstenin koruyucu film tabakası oluşmadan, OH^- difüzyonu ile tepkime (3.26) doğrultusunda çözündüğü bu akım yoğunluğuna, sınır akım yoğunluğu denir (Anık, 2006). pH12,5’de tungsten yüzeyinde koruyucu tabaka oluşmadığından çözünme çok daha şiddetli gerçekleşmektedir. Şekil 7.13’de görüldüğü gibi yüzeyde topografi oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 6.11. Tungsten ve nikelin pH12,5 da potansiyondinamik polarizasyon davranışı



Şekil 6.12. Nikel elektrodun pH12,5’da mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 6.000, 12.000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 6.13. Tungsten elektrodun pH12,5’da mikroyapısında meydana gelen değişimler; 2.000, 8.000, 18.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

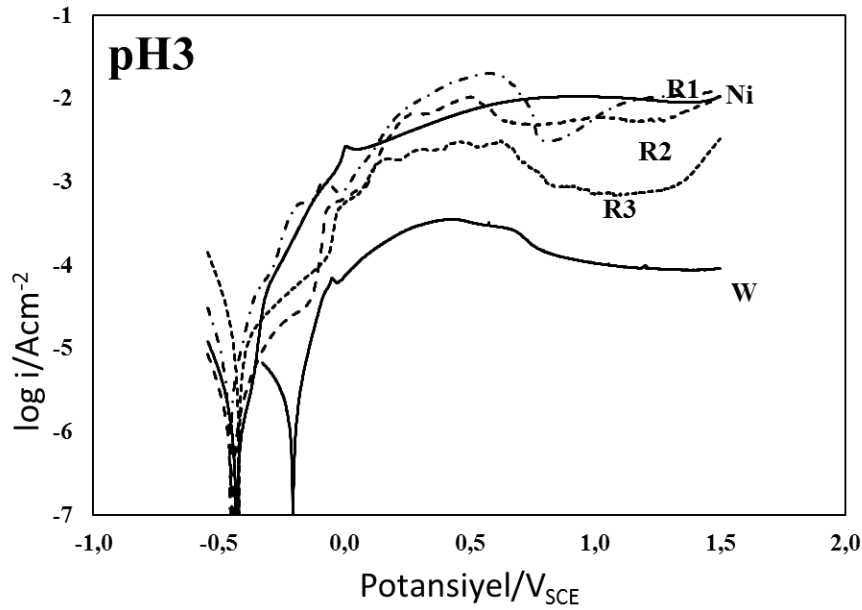
6.4. R1, R2, R3 Alaşımlarının Korozyon Karakteristikleri

R1, R2, R3 alaşımları pH 3, pH 7 ve pH 12,5’de polarizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır.

6.4.1. Ni-W alaşımlarının pH3’deki korozyon karakteristikleri

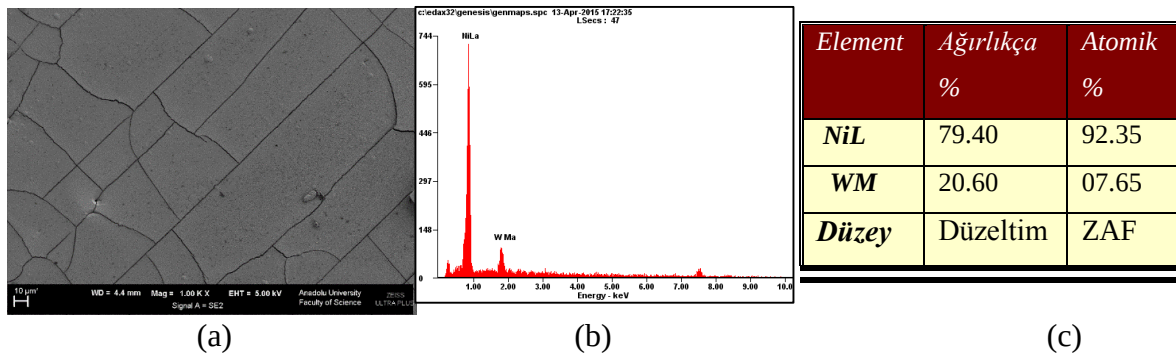
R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin pH 3’deki potansiyodinamik davranışları Şekil 7.14’de görülmektedir.

R1 alaşımında nikel miktarı, diğer alaşımlara göre en fazladır. Şekil 7.14’de görüldüğü üzere çözünme davranışı nikel ile aynıdır. R2 alaşımında da nikel oranı yüksek olduğundan, nikel ile yakın çözünme davranışı göstermektedir. R3 alaşımında tungsten oranı arttığından, çözünme davranışı tungstene yaklaşmıştır.

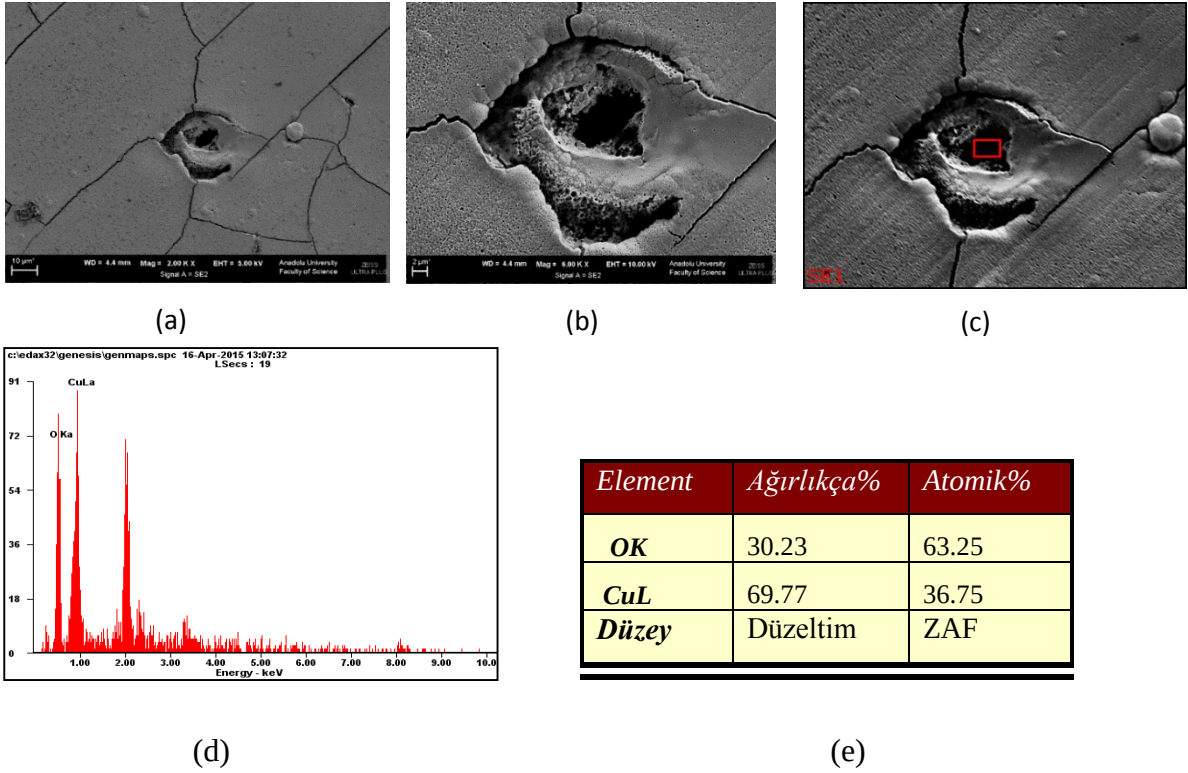


Şekil 6.14. pH 3’de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

R1 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.15 ve şekil 6.16’da sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının arttığı nikel miktarının azaldığı tespit edilmiştir (şekil 6.15). Noktasal analiz sonuçlarına göre, yüzeydeki çatlaklar ve çukur oluşumları analiz edildiğinde ise bakır açığa çıktığı gözlenmiştir (şekil 6.16).

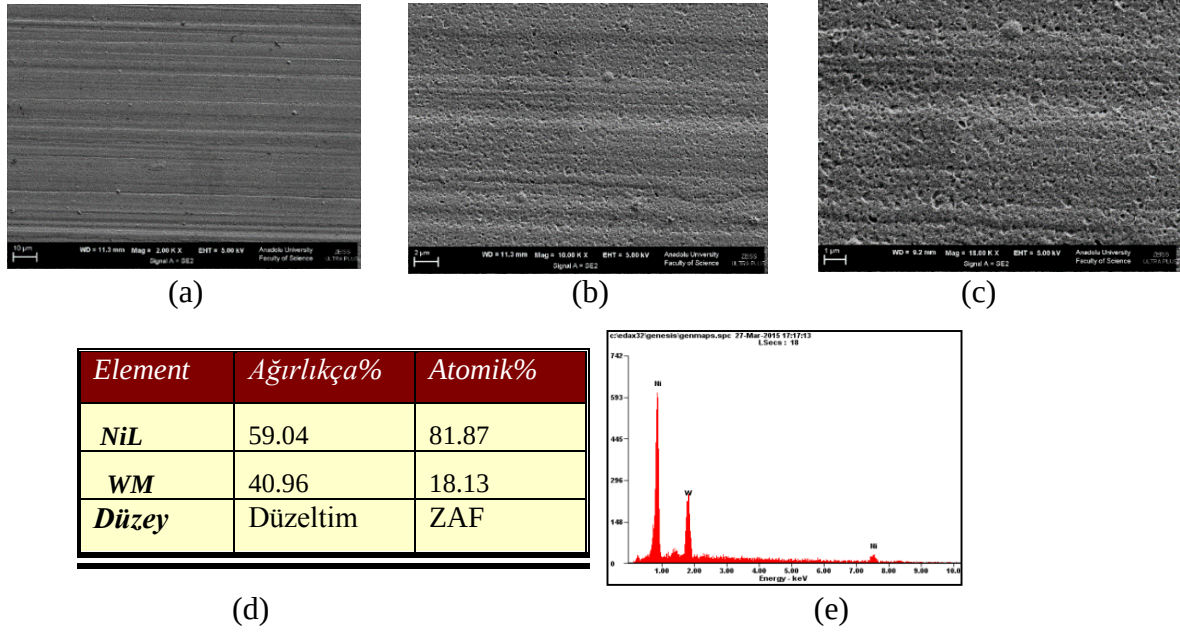


Şekil 6.15. R1 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a) SEM görüntüsü, (b)- (c) Elementel analiz sonucu



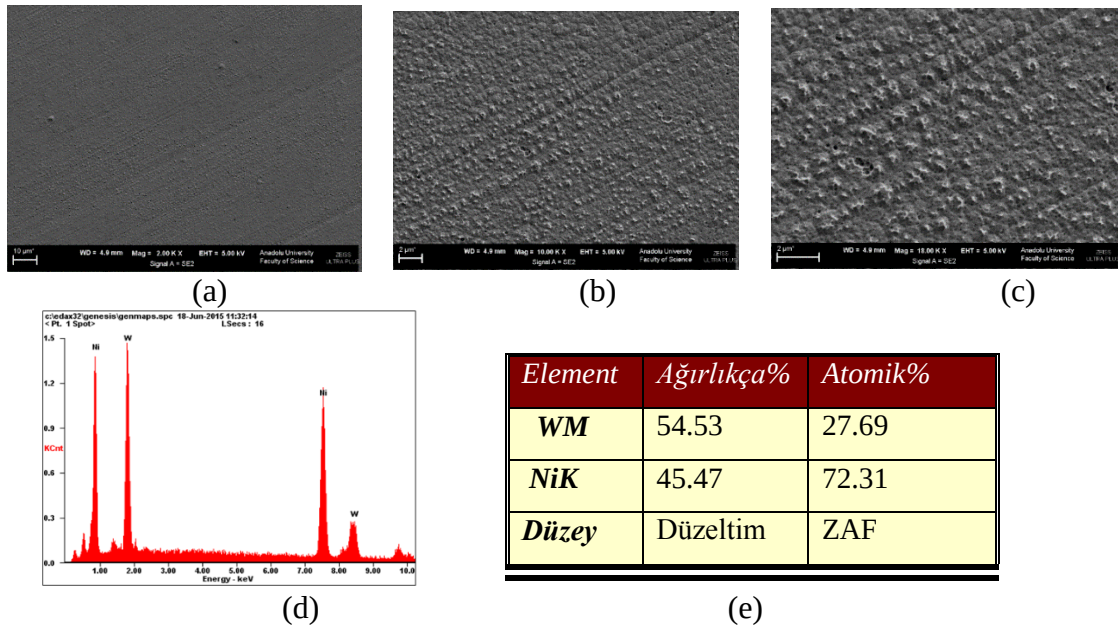
Şekil 6.16. R1 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri (a)- (b)- (c), Elementel analiz sonucu (d)- (e)

R2 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.17’de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının arttığı nikel miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yüzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.



Şekil 6.17. R2 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)- (b)- (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu

R3 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.18’de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının arttığı nikel miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yüzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.

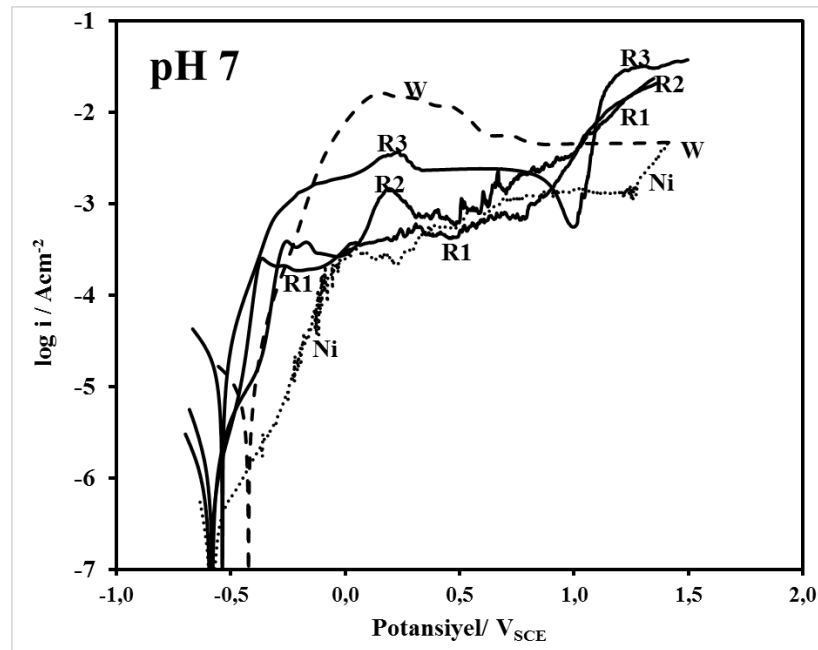


Şekil 6.18. R3 alaşımına pH 3’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)- (b)- (c) SEM görüntüsü, (d)- (e) Elementel analiz sonucu

6.4.2 . Ni-W alaşımlarının pH7'deki korozyon karakteristikleri

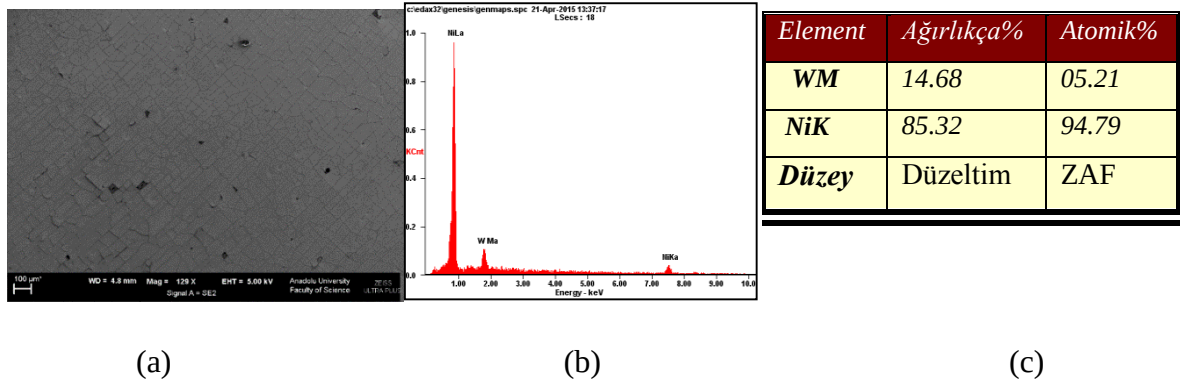
R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin pH 7'deki potansiyodinamik davranışları Şekil 6.19'de görülmektedir.

R1 alaşımında nikel miktarının, diğer alaşımlara göre en fazla olması doğrultusunda, pH 7'de de, Şekil 6.19'de görüldüğü üzere çözünme davranışı nikel ile aynıdır. R2 alaşımında da nikel oranı yüksek olduğundan nikel ile yakın çözünme davranışı göstermektedir. R3 alaşımında tungsten oranı arttığından çözünme davranışı tungstene yaklaşmıştır.

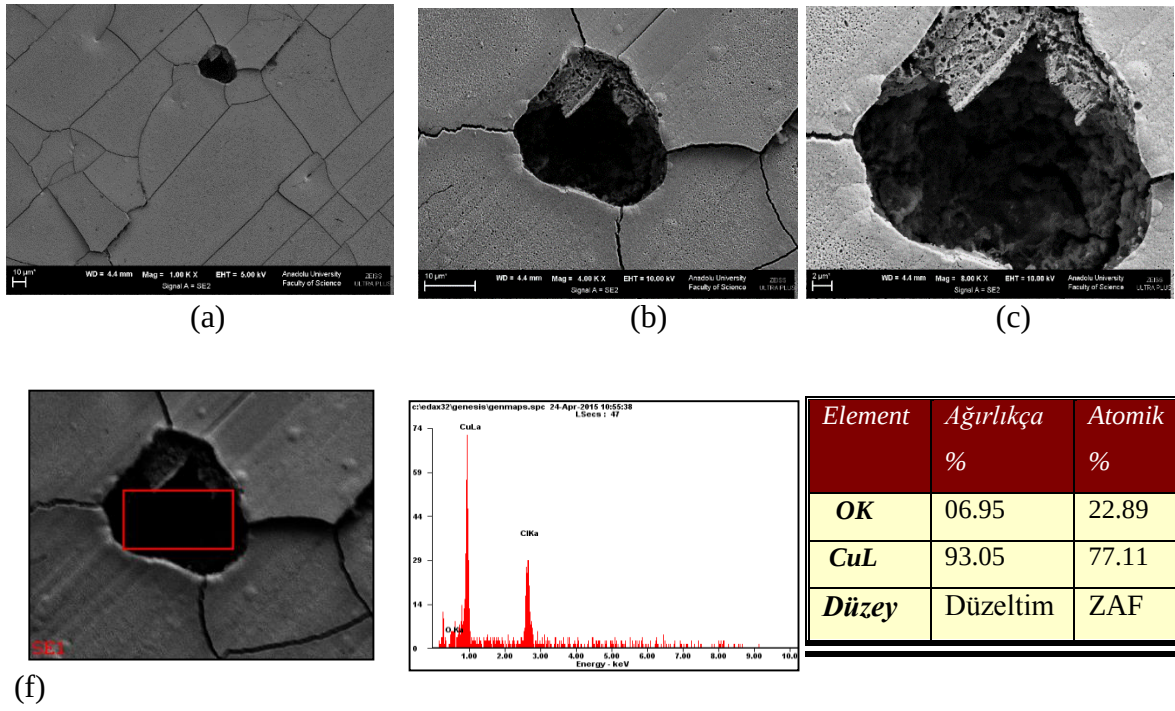


Şekil 6.19 . pH 7'de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

R1 alaşımına pH 7'de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.20 ve şekil 6.21'de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir (şekil 6.20). Noktasal analiz sonuçlarına göre, yüzeydeki çatlaklar ve çukur oluşumları analiz edildiğinde ise bakır açığa çıktığı gözlenmiştir (şekil 6.21).

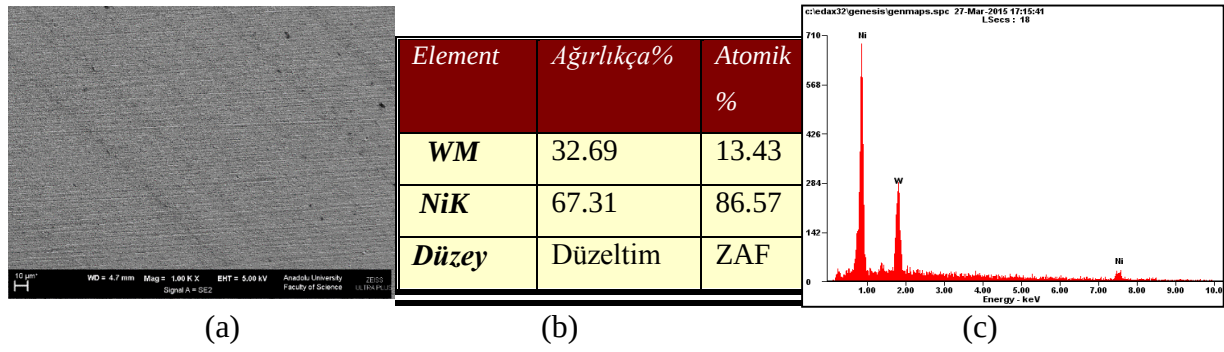


Şekil 6.20. R1 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)SEM görüntüsü, (b)-(c) Elementel analiz sonucu

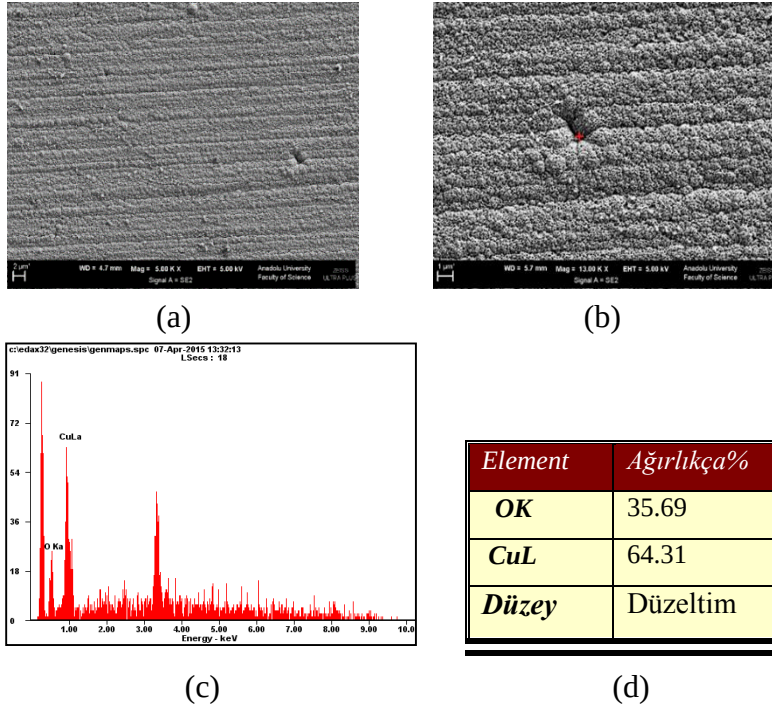


Şekil 6.21. R1 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri(a)-(b)-(c)-(d), Elementel analiz sonucu(e)-(f)

R2 alaşımına pH7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.22 ve şekil 6.23’de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir (şekil 6.22). Noktasal analiz sonuçlarına göre, yüzeydeki çatlaklar ve çukur oluşumları analiz edildiğinde ise bakır açığa çıktığı gözlenmiştir (şekil 6.23).

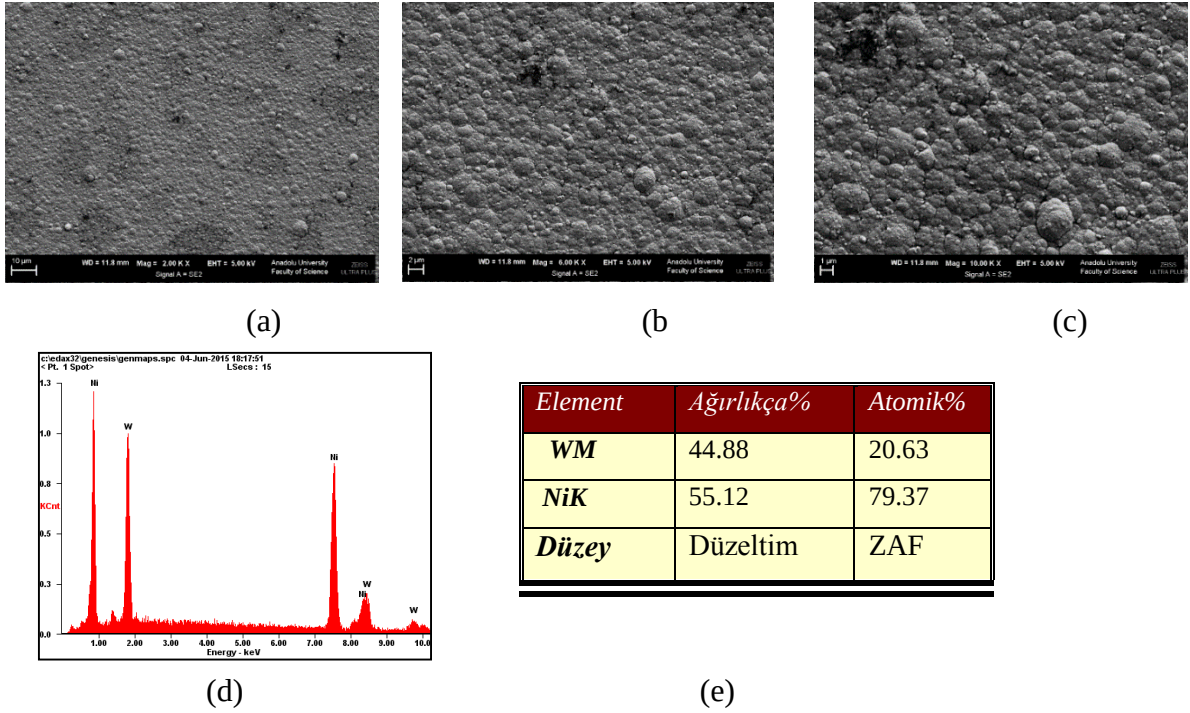


Şekil 6.22. R2 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a)SEM görüntüsü, (b)-(c) Elementel analiz sonucu



Şekil 6.23. R2 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeyde tespit edilen çukurun SEM görüntüleri (a)-(b), Elementel analiz sonucu(c)-(d)

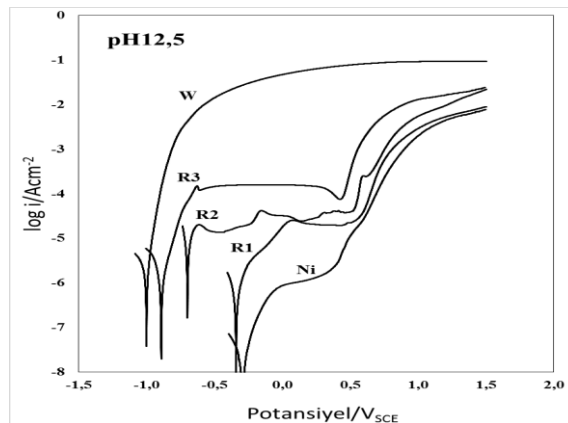
R3 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.24’de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yüzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.



Şekil 6.24. R3 alaşımına pH 7’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)-(e) Elementel analiz sonucu

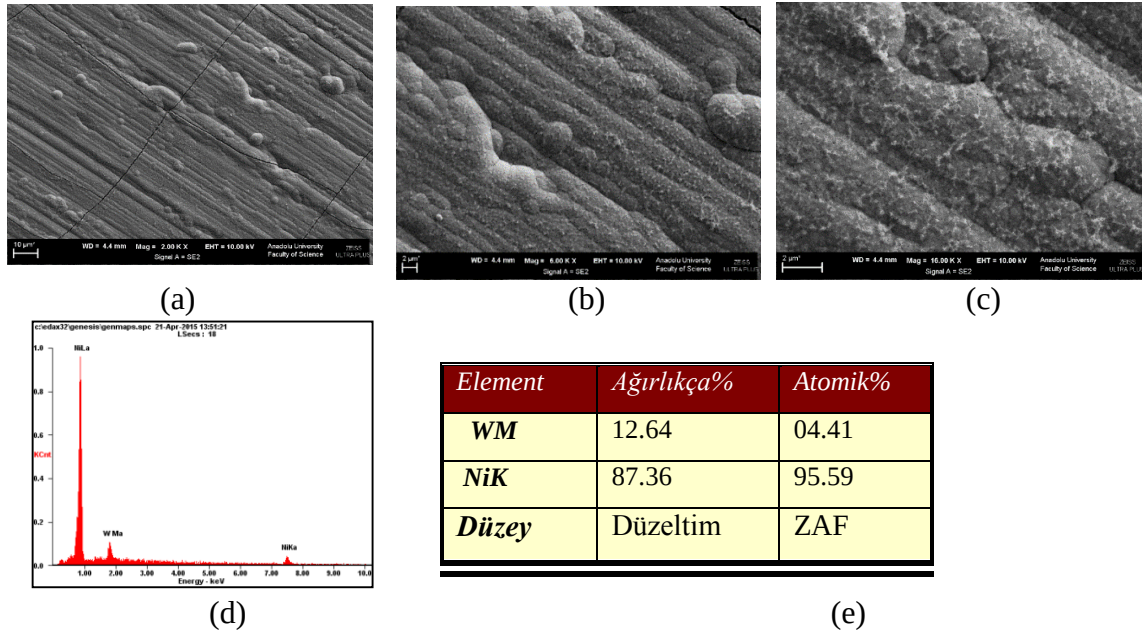
6.4.3 . Ni-W alaşımlarının pH12,5’deki korozyon karakteristikleri

R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin pH 12,5’deki potansiyodinamik davranışları Şekil 6.25’de görülmektedir. Şekil 6.25’de görüldüğü üzere; R1 ve R2’de, nikel miktarı ile orantılı olarak çözünme davranışı nikel'e yaklaşıyor. R2 alaşımının çözünme davranışı nikel'e yakın, R1 alaşımının çözünme davranışı ise daha yakındır. R3 alaşımında tungsten oranı arttığından çözünme davranışı tungstene yaklaşmıştır.



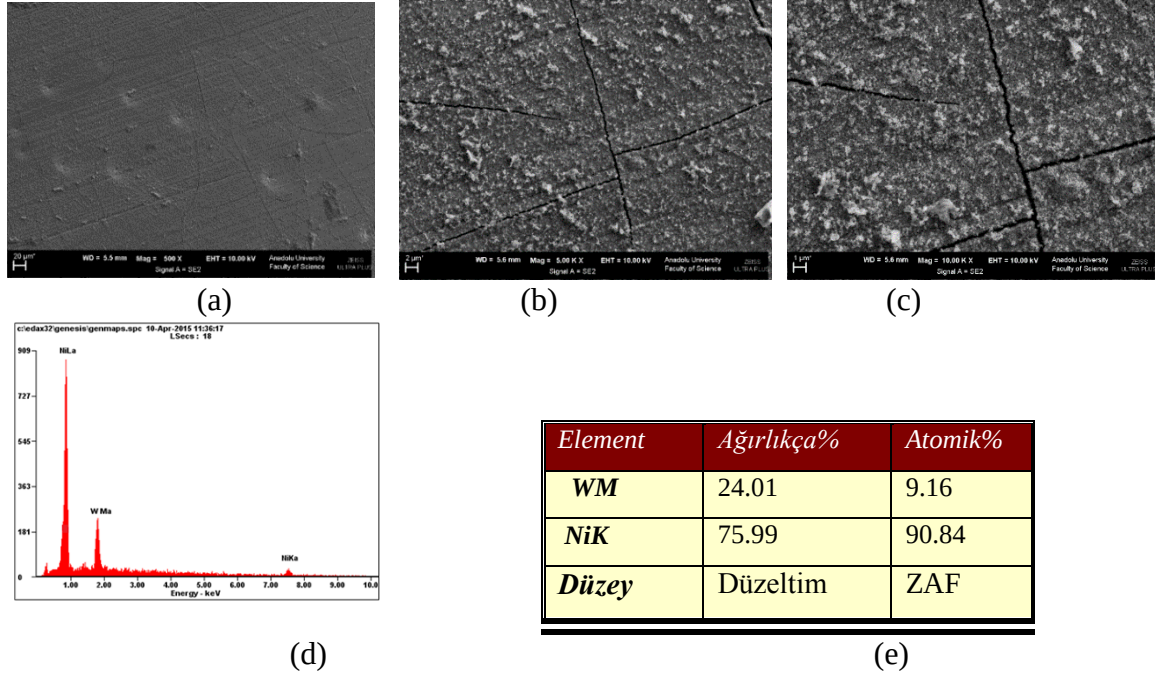
Şekil 6.25. pH 12,5’de R1, R2, R3 alaşımları ile nikel ve tungstenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

R1 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları Şekil 6.26’de sunulmuştur. Tüm yzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.



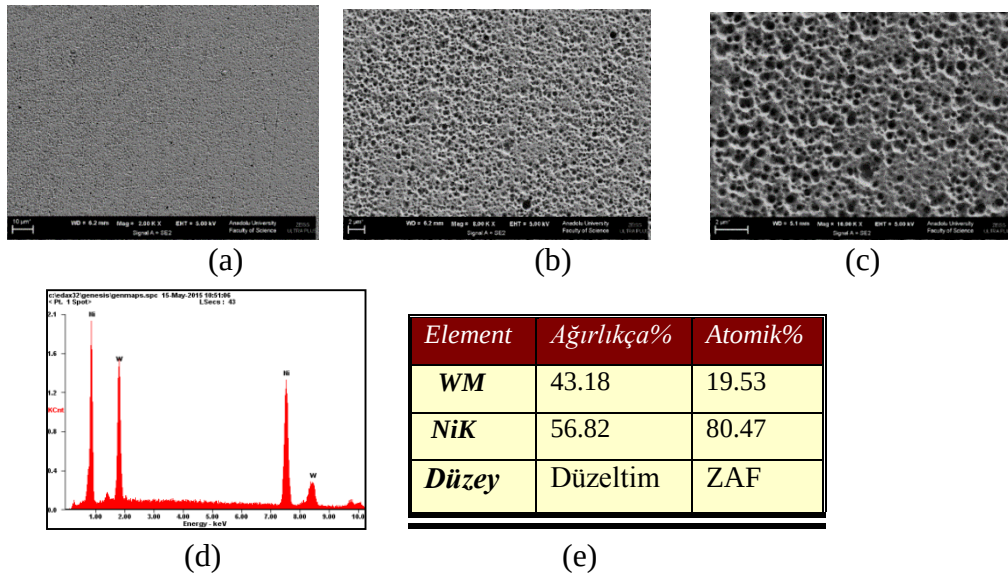
Şekil 6.26. R1 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası znme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)-(e) Elementel analiz sonucu

R2 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları Şekil 6.27’de sunulmuştur. Tüm yzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.



Şekil 6.27. R2 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)-(e) Elementel analiz sonucu

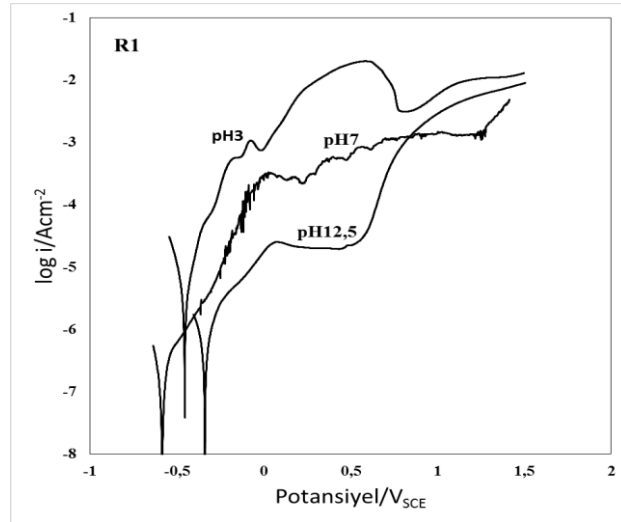
R3 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri ve yüzeyden elde edilen elementel analiz sonuçları şekil 6.28’de sunulmuştur. Tüm yüzey üzerinde yapılan elementel analiz sonuçları doğrultusunda, tungsten miktarının azaldığı nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir. Noktasal analiz sonuçlarına göre yüzey üzerinde herhangi bir noktada bakır açığa çıkmamıştır.



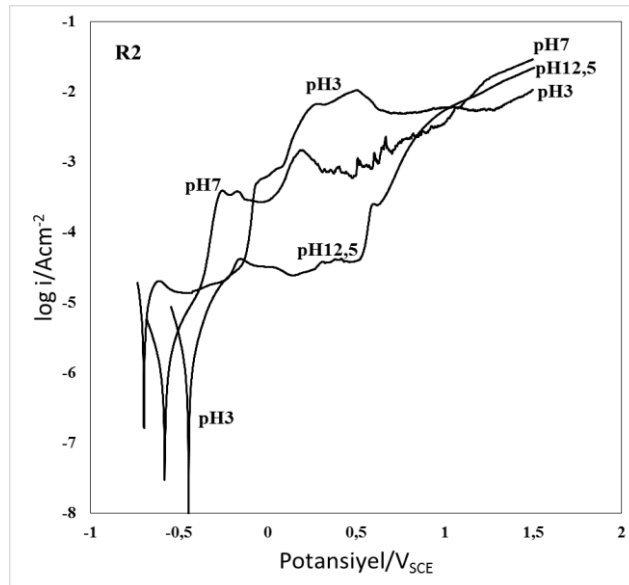
Şekil 6.28. R3 alaşımına pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası çözünme davranışı (a), (b), (c) SEM görüntüsü, (d)-(e) Elementel analiz sonucu

6.5. Alaşımların pH'a Bağlı Korozyon Davranışları

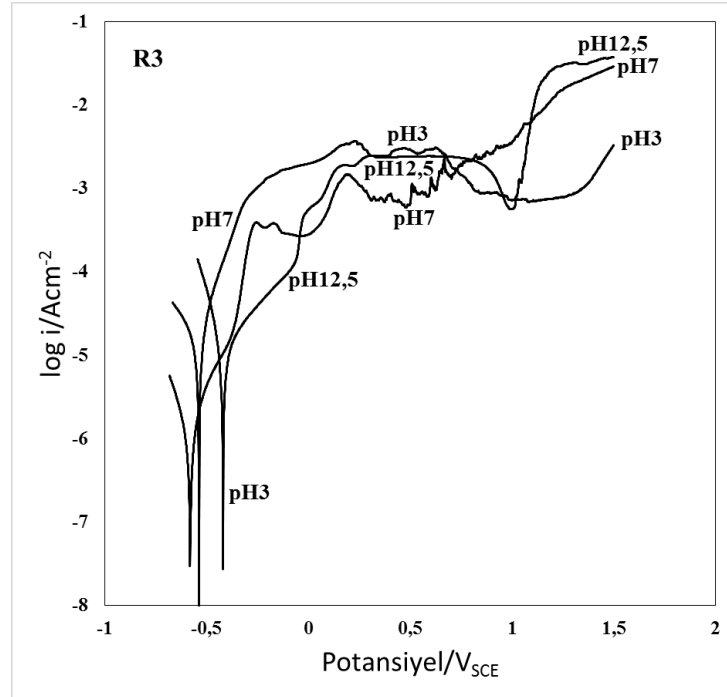
R1, R2, R3 alaşımlarının pH 3, pH 7 ve pH 12,5'deki potansiyodinamik davranışları sırasıyla; şekil 6.29, şekil 6.30 ve şekil 6.31'de sunulmuştur. şekillerde, alaşımların nikel ve tungsten oranları birbirine yaklařtıķça potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir.



şekil 6.29. R1 alaşımının pH 3, pH 7 ve pH 12,5'deki potansiyodinamik davranışı



şekil 6.30. R2 alaşımının pH 3, pH 7 ve pH 12,5'deki potansiyodinamik davranışı



Şekil 6.31. R3 alaşımlarının pH 3, pH 7 ve pH 12,5'deki potansiyodinamik davranışı

R1, R2, R3 alaşımlarının kaplanan yüzeylerindeki kütlece ve atomik nikel ve tungsten % oranları ile kaplanan yüzeylere pH 3, pH 7 ve pH 12,5'de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeylerindeki kütlece ve atomik nikel ve tungsten % oranları Çizelge 6.2'de sunulmuştur.

Çizelge 6.2'de, R1, R2 ve R3 alaşımlarında nikel ve tungstenin pH a bağlı, seçici olarak çözündüğü görülmektedir. pH 3'de nikelin çözünme oranı tungstenden daha yüksektir. Bu yüzden, nikel daha çok çözünmüş ve R1, R2 ve R3 alaşımlarının yüzeyi, her üçünde de tungstence zenginleşmiştir. pH 7'de ve pH 12,5'de tungsten için çözünme oranı daha yüksektir. Bu yüzden tungsten daha çok çözünmüş ve R1, R2 ve R3 alaşımlarının yüzeyi, her üçünde de nikelce zenginleşmiştir.

Çizelge 6.2. R1, R2, R3 alaşımlarının kaplanan yüzeylerindeki nikel ve tungsten oranları ile kaplanan yüzeylere; pH 3, pH 7 ve pH 12,5’de uygulanan anodik polarizasyon sonrası yüzeylerindeki nikel ve tungsten oranları

1000 rpm		Tungsten		Nikel	
		Ağırlıkça %	Atomik %	Ağırlıkça %	Atomik %
R1	Kaplanan yüzey	15,90	05,70	84,10	94,30
	pH 3	20,60	07,65	79,40	92,35
	pH 7	14,68	05,21	85,32	94,79
	pH 12,5	12,64	04,41	87,36	95,59
R2	Kaplanan yüzey	34,52	14,41	65,48	85,59
	pH 3	40,96	18,13	59,04	81,87
	pH 7	32,96	13,43	67,31	86,57
	pH 12,5	24,01	09,16	75,99	90,84
R3	Kaplanan yüzey	50,80	24,79	49,20	75,21
	pH 3	54,53	27,69	45,47	72,31
	pH 7	44,88	20,63	55,12	79,37
	pH 12,5	43,18	19,53	56,82	80,47

6.6. Ni-W Alaşımlarının EQCM Deneyleri

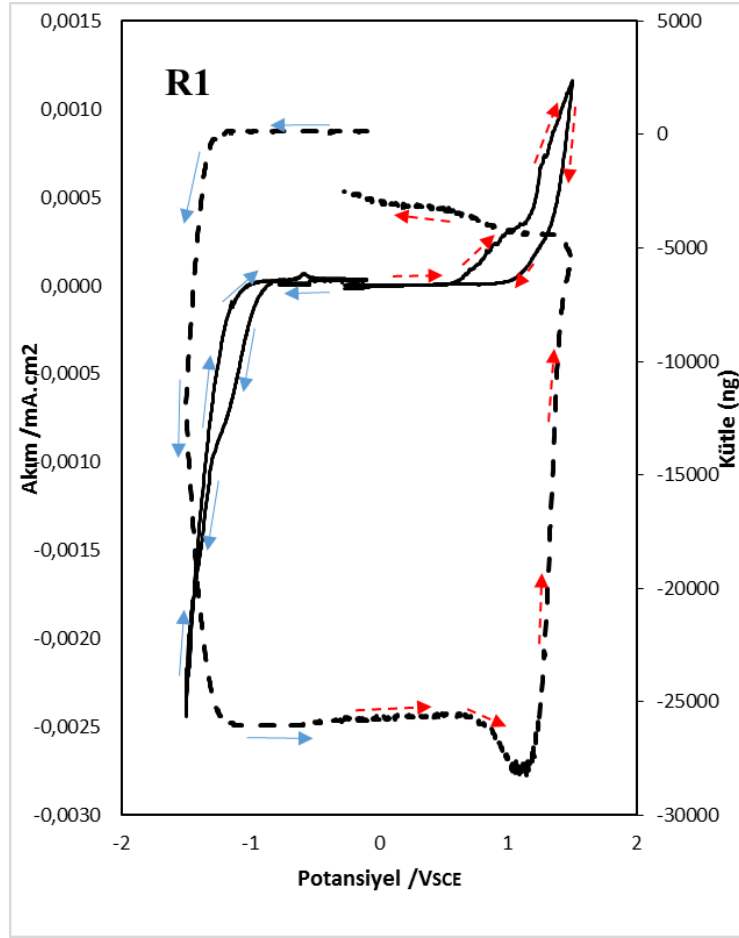
6.6.1. R1’in çevrimsel voltametre ve EQCM analizi

R1 alaşımı, Pt kristal yüzeyine, çizelge 5.1’de sunulan çözelti tablosu doğrultusunda katodik çevrimsel voltametre ile kaplanmıştır. Sonrasında çözelti, çizelge 5.2’de sunulan pH7-korozyon çözeltisi ile değiştirilmiş ve R1 alaşımına anodik çevrimsel voltametre uygulanmıştır. İki çevrimsel voltametre eğrisi ve eğrilere karşılık gelen ağırlık değişimi grafikleri, birlikte şekil 6.32’de tek bir grafikte gösterilmiştir.

Kaplamanın çevrimsel voltametre deneyi süresince; açık devre potansiyelinden -1,5 V(SCE) potansiyele ve -1,5 V(SCE) potansiyelinden açık devre potansiyeline tarama yapılmıştır. Açık devre potansiyelinden -0,9 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. Bu değerden sonra, suyun indirgenme

tepkimesi ile akımda artış başlamış, ancak ağırlık değişimi grafiğinde ise değişiklik olmamıştır. Akım artışı ile suyun indirgenme reaksiyonu devam ederken, ağırlık artışı -1,2 V(SCE) potansiyelinde başlamış, sonrasında kaplama çok hızlı bir şekilde -1,5 V(SCE) potansiyelinde, tepkime 2.11 ve 2.12 doğrultusunda gerçekleşmiştir. -1,5 V(SCE)'den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde -1,2 V(SCE)'a kadar ağırlık artışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Toplamda yüzeyde 25910 ng'lık kaplama gerçekleşmiştir. R1'de nikel oranı tungstene göre çok yüksek olduğundan nikel davranışı daha baskın şekilde gözlenmektedir.

Anodik çevrimsel voltametre deneyi süresince; açık devre potansiyelinden 1,5 V(SCE) potansiyele ve 1,5 V(SCE) potansiyelinden açık devre potansiyeline tarama yapılmıştır. Açık devre potansiyelinden 0,6 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. Bu değerden sonra anodik akımda artış gözlenirken ağırlıkta da artış başlamıştır. Yüzeye adsorplanan NiOH ile kararsız film tabakası yüzeyde tutunmaya çalışırken ağırlık artışı görülmektedir. Ağırlık artışı ve akım yoğunluğunda artış 1,17 V(SCE) değerine kadar devam etmiş, sonrasında ise film dayanamayarak çözünmeye başlamıştır. Çözünme ile birlikte ağırlıkta azalma başlamış, çözünme doğrultusunda akım artışı devam etmiştir. 1,5 V(SCE)'den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde ağırlık azalışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Yüzeyde 2418 ng alaşım kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 6.32. R1 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği

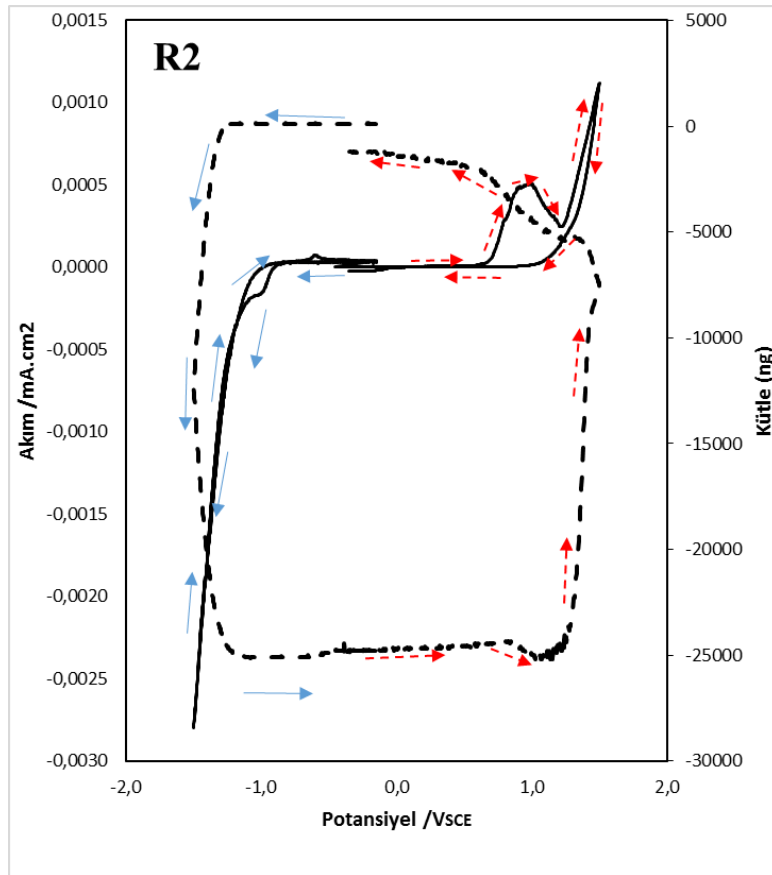
6.6.2. R2'nin çevrimsel voltametre ve EQCM analizi

R2 alaşımı, Pt kristal yüzeyine, çizelge 5.1'de sunulan çözelti tablosu doğrultusunda katodik çevrimsel voltametre ile kaplanmıştır. Sonrasında çözelti, çizelge 5.2'de sunulan pH7-korozyon çözeltisi ile değiştirilmiş ve R2 alaşımına anodik çevrimsel voltametre uygulanmıştır. İki çevrimsel voltametre eğrisi ve eğrilere karşılık gelen ağırlık değişimi grafikleri, birlikte şekil 6.33'de tek bir grafikte gösterilmiştir.

Katodik çevrimsel voltametre deneyi süresince; açık devre potansiyelinden -0,9 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. Bu değerden sonra suyun indirgenme tepkimesi ile akımda artış başlamış, ağırlık değişimi grafiğinde ise değişiklik olmamıştır. Akım artışı ile suyun indirgenme reaksiyonu devam ederken, ağırlık artışı -1,2 V(SCE) potansiyelinde başlamış, sonrasında kaplama çok hızlı bir şekilde -1,5 V(SCE) potansiyelinde, tepkime 2.11 ve 2.12 doğrultusunda gerçekleşmiştir.

-1,5 V(SCE)'den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde -1,2 V(SCE)'a kadar ağırlık artışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Toplamda yüzeyde 25071 ng'lık kaplama gerçekleşmiştir.

Anodik çevrimsel voltametre deneyi süresince; Açık devre potansiyelinden 0,6 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. Bu değerden sonra anodik akımda artış gözlenirken ağırlıkta artış 0,83 V(SCE)'den sonra başlamıştır. Ağırlık artışı ve akım yoğunluğunda artış 1,07 V(SCE) değerine kadar devam etmiş, sonrasında ise film dayanamayarak çözünmeye başlamıştır. R2'de kütlece ve atomik tungsten oranı belirgin hale geldiğinden, 0,83- 1,07 V(SCE) aralığında, tungstenin çözünmesi ile ağırlıktaki azalış ve nikelin film oluşturmaya başladığından film oluşumunda azalma gözlenmiştir. 1,5 V(SCE)'den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde ağırlık azalışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Yüzeyde 1111 ng alaşım kaldığı gözlenmiştir.



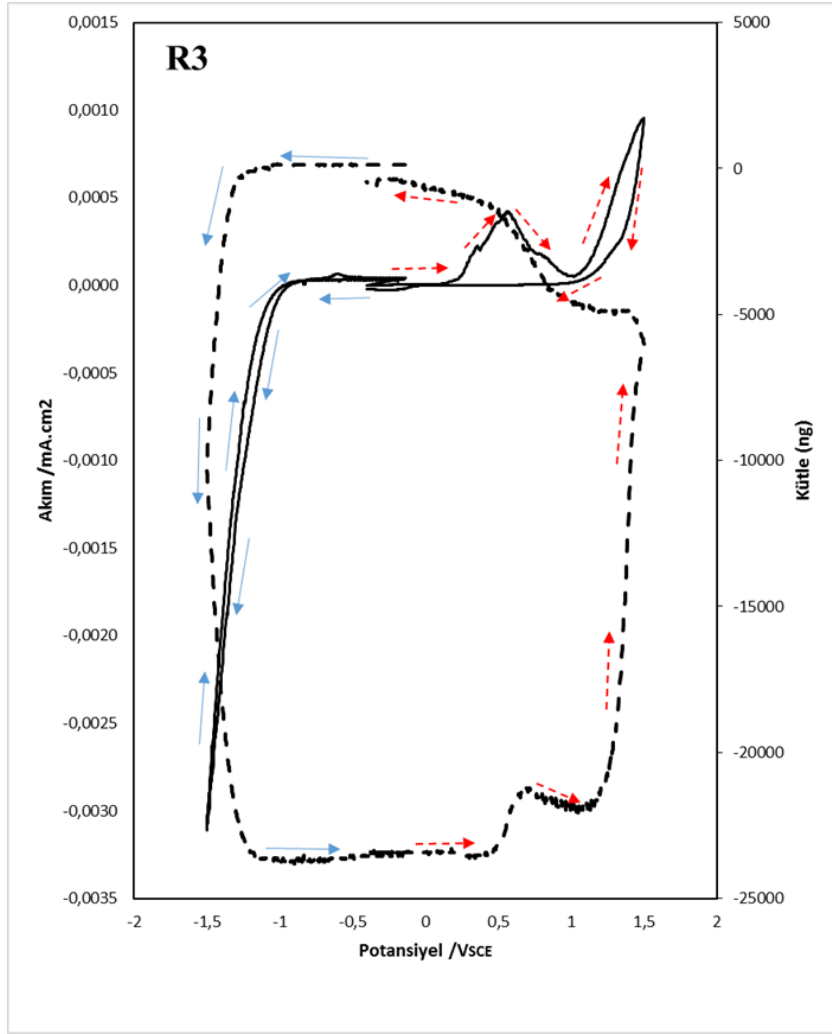
Şekil 6.33. R2 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği

6.6.3. R3'ün çevrimsel voltametre ve EQCM analizi

R3 alaşımı, Pt kristal yüzeyine, çizelge 5.1'de sunulan çözelti tablosu doğrultusunda katodik çevrimsel voltametre ile kaplanmıştır. Sonrasında çözelti, çizelge 5.2'de sunulan pH7-korozyon çözeltisi ile değiştirilmiş ve R3 alaşımına anodik çevrimsel voltametre uygulanmıştır. İki çevrimsel voltametre eğrisi ve eğrilere karşılık gelen ağırlık değişimi grafikleri, birlikte şekil 6.34'de tek bir grafikte gösterilmiştir.

Katodik çevrimsel voltametre deneyi süresince; açık devre potansiyelinden -0,9 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. Bu değerden sonra suyun indirgenme reaksiyonu ile akımda artış başlamış, ağırlık değişimi grafiğinde ise değişiklik olmamıştır. Akım artışı ile suyun indirgenme reaksiyonu devam ederken, ağırlık artışı -1,2 V(SCE) potansiyelinde başlamış, sonrasında kaplama çok hızlı bir şekilde -1,5 V(SCE) potansiyelinde, tepkime 2.11 ve 2.12 doğrultusunda gerçekleşmiştir. -1,5 V(SCE)'den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde -1,2 V(SCE)'a kadar ağırlık artışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Toplamda yüzeyde 23496 ng'lık kaplama gerçekleşmiştir.

Anodik çevrimsel voltametre deneyi süresince; Açık devre potansiyelinden 0,18 V(SCE) potansiyeline kadar çevrimsel voltametre deneyinde akımda bir artış olmamıştır. 0,18 V(SCE) potansiyelinden sonra akımda artış başlamış, ağırlıkta da azalış başlamıştır. R3'de kütlece ve atomik tungsten oranı belirgin hale geldiğinden, tungstenin çözünme süreci daha dominant hale gelmiş, nikel film oluşturmada çözünme ve ağırlıkta azalma gözlenmiştir. 1,5 V(SCE) den açık devre potansiyeline doğru polarizasyon sürecinde ağırlık azalışı devam etmiştir. Sonrasında sabitlenmiştir. Yüzeyde 363 ng alaşım kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 6.34. R3 için çevrimsel voltametre eğrisi ve kütle değişim grafiği

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Kaplama çözeltilerindeki tungsten oranı arttıkça, elde edilen alaşımlardaki tungsten oranının da arttığı gözlenmiştir.
- Alaşımlardaki tungsten oranı arttıkça yüzeydeki karnıbaharımsı görünümün azalarak yüzeyin pürüzsüzleştiği görülmüştür.
- Alaşımlardaki tungsten oranı arttıkça alaşımlarda nanokristal yapının belirginleştiği gözlenmiştir.
- Alaşımların korozyon davranışları, pH değerlerine göre incelendiğinde; pH3 de Ni'in daha hızlı çözündüğü, pH7 de ve pH12,5 da W'in daha hızlı çözündüğü gözlenmiştir. Bu doğrultuda, asidik ortamda Ni'in seçimli olarak çözündüğü gözlenirken, nötr ve kuvvetli alkali ortamda W'in seçimli olarak çözündüğü gözlenmiştir.
- Alaşımlarda, W oranı yüksek olduğunda çözünme davranışının W'e yaklaştığı, Ni oranı yüksek olduğunda ise çözünme davranışının Ni'e yaklaştığı gözlenmiştir.
- Üç alaşımda da atomik Ni oranı W'e göre yüksek olduğundan, alaşımların çözünme davranışlarının Ni' e daha yakın olduğu tespit edilmiştir.
- Alaşımlarda, Ni-W oranı birbirine yaklaştıkça; pH3, 7 ve 12.5 da R1,R2 ve R3 için ayrı ayrı incelenen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin, birbirine yaklaştığı tespit edilmiştir.
- EQCM deneylerinde anodik çevrimsel voltametre grafiği ve ağırlık değişimi grafiği doğrultusunda; kaplamada tungsten oranı arttıkça yüzeyde NiOH adsorpsiyonu gerçekleşmeden tungstenin seçici çözünmesinin gerçekleştiği, nikel oranı arttığında ise yüzeyde NiOH adsorpsiyonunun öncelikli olarak başladığı, sonrasında ise nikelin transpasif çözündüğü gözlenmiştir.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alimadadi, H., Ahmadi, M., Aliofkhazraei, M. ve Younesi, S.R. (2009), Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni–W alloy, *Materials and Design* 30, 1356–1361.
- Atanasov, N., Gencheva, K., ve Bratoeva, M., (1997), Plating and surface finishing, 84 (2), 67.
- Anik, M., 2006, Effect of concentration gradient on the anodic behavior of tungsten, *Corrosion Science* 48, 4158–4173.
- Bairachna, T., 2011, Electrodeposition of NiW, NiWMo and NiMo alloy thin films and NiW nanowires, Master Theses, Northeastern University, Chemical Engineering, Boston
- Bilgen, Y., 2008, (Der. Oral, D.D.), Silisyum Tabanlı Organik- İnorganik Diyotların Elektriksel Karakterizasyonu, yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Türkiye.
- Bockris, J.O'M., Drazic D., Despic A.R., 1961, (Ed., Plieth, W.), *Electrochemistry for materials science*, 1st ed., Amsterdam ; Boston : Elsevier.
- Brenner, A., Burkhead, P., Seegmiller, E., 1947, Electrodeposition of Tungsten Alloys Containing Iron, Nickel and Cobalt, Part of The Journal of Research of The National Bureau of Standards, 39, 351-383.
- Cesiulis, H., and Tsyntsaru, N., 2012, Electrodeposition of tungsten alloys, workshop abstracts, 1.
- Chianpairot, A., Lothongkum, G., Schuh, C.A. and Boonyongmaneerat, Y., 2011, Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl Solutions, *Corrosion Science* 53, 1066–1071.
- Cullity, B.D., 1966, (Çev. Sümer, A.), Difraksiyon Demetlerinin Doğrultuları, X-Işınlari Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.
- Despic A., 1983, (Ed. Plieth, W.), *Electrochemistry for materials science*, 1st ed., Amsterdam; Boston : Elsevier.
- Doruk, M., 2014, Metalik Malzemeler ve Korozyon, Korozyon Derneği, 1. Baskı, Ankara, Türkiye, 67-80.
- Elias, L., Hegde, A.C., 2015, Electrodeposition of laminar coatings of Ni–W alloy and their corrosion behavior, *Surface & Coatings Technology* 283, 61–69.
- Eliaza, N., Sridhara, T. M., ve Gileadi, E., 2005, Synthesis And Characterization Of Nickel Tungsten Alloys By Electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50, İsrail, 2893-2097.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hou, K., Chang, Y, Chang, S., Chang, C., 2010, The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings, *Thin Solid Films* 518, 7535–7540.
- Itagaki, M., Nakazawa, H., Watanabe, K., Noda K., 1997, Study Of Dissolution Mechanisms Of Nickel In Sulfuric Acid Solution By Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 90-911.
- Juskenas, Valsiunas, I., Pakstas, V., Giraitis R., 2009, On the state of W in electrodeposited Ni–W alloys, *Electrochimica Acta* 54, 2616–2620.
- Kanani, N., 2004, *Electroplating, basic principles, processes and practice*, Oxford : Elsevier Advanced Technology, 88-90
- Kumar, A.K., Kalaignan, G.P., Muralidharan, V.S., 2012, Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni–W alloy deposits, *Applied Surface Science* 259, 231–237.
- Landolt, D., 1994, *Electrochimica Acta*, 39, 1075; (Ed.) Plieth, 2008, *Electrochemistry for materials science*, 1st ed., Amsterdam ; Boston : Elsevier.
- Lee H.B., 2013, Synergy Between Corrosion and Wear of Electrodeposited Ni–W Coating, *Tribol Lett* 50:407–419.
- Obradovic, M., Stevanovic, J., Despic, A., Stevanovic, R., Stoch, J., 2001, Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys, *J.Serb.Chem.Soc.* 66(11–12)899–912.
- Riedel, W., 1992, Electroless Nickel Plating, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 893-897.
- Paunovic, M. and Schlesinger, M., (2006). *Fundamentals of electrochemical deposition*, Wiley-Interscience, 41-53.
- Paunovic, M.(2000). *Modern Electroplating*, New York : Wiley, 3-17.
- Plieth, W., 2008, *Electrochemistry for materials science*, 1st ed., Amsterdam ; Boston Elsevier.
- Pourbaix, M., 1966, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, GB.
- Schwartz, M., 1994, Deposition from aqueous solutions: An Overview, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, (Ed)R. F. Bunshah, William Andrew Pub, 887p.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. (1996), (Çev. Kılıç, E., Köseoğlu, F.), Analitik Kimya Temelleri, Yedinci Baskı, Bilim Yayıncılık.
- Sriraman K. R., Raman, S. G. S., Seshadri, S. K., 2007, Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys, Materials Science and Engineering A 460–461 ,39–45.
- Vakelis, A., 2006, Electroless plating, Coating technology, Third Edition, Edited by Taylor & Francis Group, , 902p.
- Vasko, T, 1976, (Ed. Bard, A.J.), Encyclopedia of Electrochemistry of The Elements, vol. 5, 69.
- Wagner, C., Traud W., 1938, Elektrochem., 44, 391; (Ed.) Plieth,2008, Electrochemistry for materials science, 1st ed., Amsterdam ; Boston : Elsevier.
- Younes, O., Zhu, L., Rosenberg, Y., Shacham-Diamand, Y, and Gileadi, E., 2001, Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/ Nickel Alloys, American Chemical Society, 8270-8275.
- Younes, O., Zhu, L., ve Gileadi, E., 2003, The Anamolous Of Tungsten In The Presence Of Nickel, *Electrochimica Acta* 48,İsrail, 2551-2562.
- Yang, Y., Zhang Y., Zhang, Y., Yan, B., Mo, F., 2013, Corrosion Properties Of Ultrasonic Electrodeposited Nanocrystalline And Amorphous Patterned Ni–W Alloy Coatings, Modern Physics Letters B Vol. 27, No. 19.