

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**C1010 Çelik Üzerine Akımsız Kaplama Yöntemi ile Nano Ni-B-Sn
Kaplamanın Hazırlanması**

Elem AYMAN

Kimya Anabilim Dalı

Ocak, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

**C1010 Çelik Üzerine Akımsız Kaplama Yöntemi ile Nano Ni-B-Sn
Kaplamanın Hazırlanması**

Elem AYMAN

Kimya Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 15/01/2024 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Tunç TÜKEN (Danışman)
: Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2021-14303

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Korozyon.....	2
1.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası	2
1.1.2. Korozyonun Termodinamiği.....	3
1.1.3. Korozyon Hızını Belirleyen Elektrokimyasal Yöntemler.....	4
1.1.3.1. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemi.....	5
1.1.3.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	6
1.1.3.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	6
1.1.4. Korozyon Dayanımı Etkinliğinin Belirlenmesi	7
1.1.5. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	7
1.1.5.1. Metalik Kaplama.....	7
1.1.5.2. Metalik Olmayan Kaplama.....	9
1.1.5.3. Korozyonu Önleyici Maddeler (İnhibitör) Ekleme.....	9
1.1.5.4. Katodik Koruma.....	9
1.2. Akımsız Nikel Kaplamalar.....	9
1.2.1. Akımsız Nikel Kaplama Türleri.....	10
1.2.1.1. Akımsız Saf Nikel Kaplamalar.....	10
1.2.1.2. Akımsız Alaşım Kaplamalar.....	11
1.2.1.3. Akımsız Kompozit Kaplamalar.....	11
1.2.2. Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları.....	11
1.2.3. Akımsız Nikel Kaplamaların Genel Özellikleri.....	15
1.2.3.1. Homojen Kaplama ve Birikme Hızı.....	15
1.2.3.2. Korozyon Direnci.....	16
1.2.3.3. Aşınma Direnci.....	16
1.2.3.4. Sertlik Özellikleri.....	16
1.2.4. Akımsız Nikel-Bor Kaplama Mekanizması.....	17
1.2.5. Bor İçerikli Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Bileşenleri	18
1.2.5.1. Nikel İyon Kaynağı.....	19
1.2.5.2. İndirgeme Maddesi.....	19
1.2.5.3. Borhidrür Konsantrasyonunun Etkisi.....	20

1.2.5.4. Kompleks Yapıcı.....	21
1.2.5.5. Stabilizatör.....	21
1.2.5.6. pH Düzenleyici.....	22
1.2.5.7. Kaplama Sıcaklığı.....	22
1.2.6. Akımsız Nikel-Bor Kaplamalara Kalay İlavesinin Etkileri	22
1.3. Çalışmanın Amacı.....	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan Elektrotlar	31
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	31
3.1.3. Kullanılan Kimyasallar	31
3.2. Metot.....	32
3.2.1 Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması	33
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	33
3.2.3. Akımsız Kaplama İşlemi ve Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması	34
3.2.3.1. Isıl İşlem Uygulama Süresinin Optimizasyonu.....	35
3.2.3.2. Daldırma Süresi Optimizasyonu.....	36
3.2.3.3. NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu.....	37
3.2.3.4. SnSO ₄ Konsantrasyonu Optimizasyonu.....	38
3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Isıl İşlem Süresinin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	41
4.1.1. Isıl İşlem Süreleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar	41
4.1.1.1. %1'lik NaCl Çözeltisinde C1010 Çeliğinin Elektrokimyasal Davranışı... 41	
4.1.1.2. 30 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar.....	43
4.1.1.3. 60 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar.....	46
4.1.1.4. 120 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar.....	48
4.1.2. Isıl İşlem Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri.....	51
4.1.2.1. Isıl İşlem Uygulanmayan Kaplamaların SEM-EDS Analizi.....	51
4.1.2.2. 30 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamaların SEM-EDS Analizi.....	53
4.1.2.3. 60 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamaların SEM-EDS Analizi.....	54
4.1.2.4. 120 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamaların SEM-EDS Analizi.....	55
4.1.2.5. Isıl İşlem Uygulanan Kaplamaların Kesit Görüntüleri.....	56
4.1.3. Isıl İşlem Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri	58
4.1.3.1. Isıl İşlem Uygulanmayan Kaplamanın XRD Analizi.....	58
4.1.3.2. 30 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi.....	58

4.1.3.3. 60 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi.....	61
4.1.3.4. 120 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi.....	62
4.2. Daldırma Süresinin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	64
4.2.1. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar	64
4.2.1.1. 90 dk Daldırma Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar.....	64
4.2.1.2. 120 dk Daldırma Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar.....	66
4.2.2. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri.....	69
4.2.2.1. 90dk Daldırma Süresi için SEM-EDS Analizi.....	69
4.2.2.2. 120dk Daldırma Süresi için SEM-EDS Analizi.....	71
4.2.3. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri	72
4.2.3.1. 90 dk Daldırma Süresi ile Elde Edilen Kaplamanın XRD Analizi.....	72
4.2.3.2. 120 dk Daldırma Süresi ile Elde Edilen Kaplamanın XRD Analizi.....	74
4.3. İndirgeyici Madde Derişiminin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları	76
4.3.1. İndirgeyici Madde Derişimleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar	76
4.3.1.1. 1,5 g/L NaBH ₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar.....	76
4.3.1.2. 2 g/L NaBH ₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar.....	78
4.3.2. NaBH ₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri.....	81
4.3.2.1. 1,5 g/L NaBH ₄ için SEM-EDS Analizi.....	81
4.3.2.2. 2 g/L NaBH ₄ için SEM-EDS Analizi.....	82
4.3.3. NaBH ₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri	83
4.3.3.1. 1,5 g/L NaBH ₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi.....	83
4.3.3.2. 2 g/L NaBH ₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi.....	85
4.4. SnSO ₄ Derişiminin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları	87
4.4.1. SnSO ₄ Derişimleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar	87
4.4.1.1. 0,56 g/L SnSO ₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar.....	87
4.4.1.2. 0,84 g/L SnSO ₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar.....	89
4.4.2. SnSO ₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri.....	92
4.4.2.1. 0,56 g/L SnSO ₄ için SEM-EDS Analizi.....	92
4.4.2.2. 0,84 g/L SnSO ₄ için SEM-EDS Analizi.....	93
4.4.3. SnSO ₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri	94
4.4.3.1. 0,56 g/L SnSO ₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi.....	94
4.4.3.2. 0,84 g/L SnSO ₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi.....	96
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**C1010 Çelik Üzerine Akımsız Kaplama Yöntemi ile Nano Ni-B-Sn
Kaplamanın Hazırlanması**

Elem AYMAN

Danışman: Prof. Dr. Tunç TÜKEN

Kimya Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, C1010 çelik üzerine, akımsız kaplama yöntemi ile nikel-bor-kalay alaşımı biriktirilmiştir. Kaplama sonrası uygulanan ısı işlem süresi, daldırma süresi, indirgeme maddesinin derişimi ve kalay iyon kaynağı miktarlarının kaplama işlemine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Tüm bu değişkenlerin, çeliğin korozyonu üzerindeki etkinlikleri belirlenmiştir. Elde edilen kaplamaların korozyon davranışları, alternatif akım (AC) elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile %1'lik NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Morfolojik ve kristalografik özellikleri ayrıntılı bir şekilde SEM-EDX ve XRD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda C1010 çelik üzerine elde edilen Ni-B-Sn filmi için en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akımsız kaplama, Ni-B-Sn alaşımı, C1010 çelik

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

**Preparation of Nano Ni-B-Sn Coating by Electroless Plating
Method on C1010 Carbon Steel**

Elem AYMAN

Advisor: Prof. Dr. Tunç TÜKEN

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, nickel-boron-tin alloy was deposited on C1010 steel by electroless plating method. The effects of heat treatment time, immersion time, concentration of reducing agent and amount of tin ion source were examined in detail. The effects of all these variables on the corrosion of steel were examined. The corrosion behaviors of the obtained coatings were examined in 1% NaCl solution by alternative current (AC) electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization measurements. Morphological and crystallographic properties were investigated in detail using SEM-EDX and XRD techniques. As a result of these studies, suitable conditions were determined for the Ni-B-Sn coating obtained on C1010 steel.

Keywords: Electroless plating, Ni-B-Sn alloy, C1010 steel

TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aőamasında kıymetli fikirlerini ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini paylaőarak çalıőmama yön veren, birlikte çalıőmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN'e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalıőmam süresince benden sabır ve hoőgörülerini esirgemeyen, her konuda desteğini hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. E. Sultan GİRAY'a teőekkürü borç bilirim.

Tez izleme komitemde bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER ve Sayın Doç. Dr. Başak DOğRU MERT'e teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaőarak bana yol gösteren, sabır ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Gökmen SIğIRCİK'a teşekkür ederim. Her konuda desteğini gördüğüm Arő. Gör. Dr. Mehmet ERŐATIR'a ve Öğr. Gör. Dr. Onur DEMİRKOL'a teşekkür ederim.

Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve çalıőanlarına, birlikte görev aldığım tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi FYL-2021-14303 nolu proje ile desteklenmiştir. Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teőekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana inanan ve güvenen canım anneme, babama ve kardeőtime sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri alanlarında akımsız kaplamanın uygulama alanları (Eraslan,2010).....	14
Çizelge 1.2. Elektrolitik ve akımsız nikel kaplamaların özellikleri	15
Çizelge 1.3. Nikel indirgeyici maddeler ve özellikleri	19
Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan C1010 çeliğinin elementel bileşimi	31
Çizelge 3.2. Akımsız Ni-B-Sn kaplama deneylerinde kullanılan kimyasallar	32
Çizelge 3.3. Isıl işlem uygulama süresinin optimizasyonunun kaplama bileşenleri	36
Çizelge 3.4. Daldırma süresi optimizasyonunun kaplama bileşenleri.....	37
Çizelge 3.5. NaBH ₄ konsantrasyonu optimizasyonu kaplama bileşenleri	38
Çizelge 3.6. SnSO ₄ konsantrasyonu optimizasyonu kaplama bileşenleri	39
Çizelge 3.7. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası uygulanan analizler	40
Çizelge 4.1. C1010 çelik için EIS ölçümlerinden hesaplanan parametreler	42
Çizelge 4.2. 30dk Isıl işlem süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	45
Çizelge 4.3. 60dk ısı işlem süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	47
Çizelge 4.4. 120dk ısı işlem süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	49
Çizelge 4.5. Kaplamasız, kaplamalı ve kaplama sonrası ısı işlem uygulanan çeliklerin %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K _d E değerleri	51
Çizelge 4.6. 30 dk ısı işlem uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler	60
Çizelge 4.7. 60 dk ısı işlem uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler	62
Çizelge 4.8. 120 dk ısı işlem uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler	64
Çizelge 4.9. 90dk daldırma süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	65
Çizelge 4.10. 120dk daldırma süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	67
Çizelge 4.11. Kaplamasız ve farklı daldırma sürelerindeki kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K _d E değerleri	69
Çizelge 4.12. 90 dk daldırılan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler	74
Çizelge 4.13. 120 dk daldırılan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler	76
Çizelge 4.14. 1,5 g/L NaBH ₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	77
Çizelge 4.15. 2 g/L NaBH ₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler.....	79

Çizelge 4.16. Kaplamasız ve farklı NaBH ₄ derişimlerinde hazırlanan kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K _d E değerleri	81
Çizelge 4.17. 1,5 g/L NaBH ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler.....	85
Çizelge 4.18. 2 g/L NaBH ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler.....	87
Çizelge 4.19. 0,56 g/L SnSO ₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	88
Çizelge 4.20. 0,84 g/L SnSO ₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler	90
Çizelge 4.21. Kaplamasız ve farklı SnSO ₄ derişimlerinde hazırlanan kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K _d E değerleri	92
Çizelge 4.22. 0,56 g/L SnSO ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler.....	95
Çizelge 4.23. 0,84 g/L SnSO ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metal/Çözelti ara yüzeyinde kondansatör yapısını temsil eden çift tabaka yapısı (a) ve bu ara yüzey için modellenen elektriksel eşdeğer devre şeması (b) (Erbil, 2012).	5
Şekil 1.2. Akımsız nikel kaplama çeşitleri.....	10
Şekil 1.3. Akımsız kaplama mekanizması	17
Şekil 4.1.Kaplamasız çelikte metal/çözelti ara yüzeyi için tasarlanan eşdeğer devre modeli	41
Şekil 4.2.İşlemsiz C1010 çelik (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).....	41
Şekil 4.3.İşlemsiz C1010 çeliğin (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.....	42
Şekil 4.4.İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-30 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları,fit sonuçları (—).....	43
Şekil 4.5. Metal/çözelti ara yüzeyinin fit edilmesi için tasarlanan eşdeğer devre modeli.....	45
Şekil 4.6. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-30 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	46
Şekil 4.7. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-60 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).....	47
Şekil 4.8. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-60 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	48
Şekil 4.9. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-120 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).....	49
Şekil 4.10. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-120 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	50
Şekil 4.11. Isıl işlem uygulanmayan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	52
Şekil 4.12. 30 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	54
Şekil 4.13. 60 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	55
Şekil 4.14. 120 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	56

Şekil 4.15. 30 dk ısıtıl işlem uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü	57
Şekil 4.16. 60 dk ısıtıl işlem uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü	57
Şekil 4.17. 120 dk ısıtıl işlem uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü	58
Şekil 4.18. Isıl işlem uygulanmayan kaplamanın XRD kırınımı	58
Şekil 4.19. 30 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımı	59
Şekil 4.20. 60 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımı	61
Şekil 4.21. 120 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımı	63
Şekil 4.22. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)	65
Şekil 4.23. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	66
Şekil 4.24. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E120NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)	67
Şekil 4.25. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E120NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	68
Şekil 4.26. Daldırma süresi 90 dk olan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000)	70
Şekil 4.27. 1 numaralı bölgenin yüzde atomik dağılımı (a) ve SEM görüntüsü (b)	71
Şekil 4.28. 2 numaralı bölgenin yüzde atomik dağılımı (a) ve SEM görüntüsü (b)	71
Şekil 4.29. Daldırma süresi 120 dk olan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	72
Şekil 4.30. 90 dk Daldırma süresi ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı	73
Şekil 4.31. 120 dk Daldırma süresi ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı	75
Şekil 4.32. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB15Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)	77
Şekil 4.33. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB15Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	78
Şekil 4.34. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB20Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)	79
Şekil 4.35. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB20Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	80
Şekil 4.36. 1,5 g/L NaBH ₄ içeren kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	82

Şekil 4.37. 2 g/L NaBH ₄ içeren kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı	83
Şekil 4.38. 1,5 g/L NaBH ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD kırınımı	84
Şekil 4.39. 2 g/L NaBH ₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD kırınımı	86
Şekil 4.40. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn56 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).....	88
Şekil 4.41. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn56 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	89
Şekil 4.42. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn84 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).....	90
Şekil 4.43. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn84 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	91
Şekil 4.44. 0.56 g/L SnSO ₄ ile hazırlanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000).....	93
Şekil 4.45. 0.84 g/L SnSO ₄ ile hazırlanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000).....	94
Şekil 4.46. 0,56 g/L SnSO ₄ ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı	95
Şekil 4.47. 0.84 g/L SnSO ₄ ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

R _p	: Polarizasyon direnci (ohm)
R _s	: Çözelti direnci (ohm)
°C	: Derece santigrat
CPE	: Sabit faz elemanı
K _{dE}	: Korozyon dayanımı etkinliği
ADP	: Açık devre potansiyeli
PDP	: Potansiyodinamik polarizasyon
C _{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
mV	: milivolt
µm	: mikrometre
Å	: Angstrom
Ω	: ohm
Hz	: Hertz
Pt	: Platin
Ni	: Nikel
B	: Bor
Sn	: Kalay
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
SnSO ₄	: Kalay (II) Sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Endüstriyel tesislerde, korozyona bağlı malzeme bozulması ve aşınma nedeniyle oluşan malzeme kayıpları, enerji, kaynak, insan gücü, zaman kaybına yol açmaktadır. Korozyon ve aşınmadan kaynaklanan hasarlara müdahale edilmediği takdirde ciddi kazalar meydana gelebilir. Yüksek mekanik kuvvetlere ve aşındırıcı etkilere maruz kalan malzemelerin hacimsel özellikleri dikkate alınmadan aşınma, sertlik, yüzey morfolojisi ve korozyon gibi özellikleri iyileştirilmelidir. Son dönemlerde, elektriksiz ve elektro kaplama teknikleri, işlem kolaylığı, düşük maliyet, biriktirme hızı, homojen kaplama tabakasının oluşumu, korozyona karşı dayanıklılık, yüksek sertlik ve aşınma direnci gibi belirgin faydaları nedeniyle önemli ölçüde ilgi görmektedir. Sulu çözeltilerde metal biriktirme işlemleri arasında, Branner ve Riddel tarafından geliştirilen akımsız nikel kaplama işlemi, icat edilmesinden bu yana araştırmacıların dikkatini çekmektedir. 1940'lı yıllarda Branner ve Riddel elektrolitik nikel kaplama banyolarındaki istenmeyen oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları bir indirgeyici sayesinde nikelin toplanmasını sağlamış ve böylece çok önemli bir endüstriyel metal kaplama yöntemini keşfetmişlerdir. İlk uygulama 1955 yılında ABD' de Kanigen yöntemi ile başlamış, sonrasında 1968'de Durnicot bu uygulamayı takip etmiştir.

Akımsız nikel kaplama tekniğinde, elektrik akımı uygulanmaz ve kaplanacak malzemenin, keskin köşe ve kenarlarına, girintilere, kör deliklere, diş ve kanallara, kısaca geometrik şekil ve boyuttan bağımsız olarak malzemenin tüm yüzeyine nüfus eden homojen ve aynı kalınlığa sahip, korozyona karşı dirençli nikel tabakası elde edilir. Akımsız kaplama çözeltileri, metal iyonu kaynağı, indirgeme ajanı, kompleksleştirici madde ve stabilizatörden oluşur. Kaplama işlemi sırasında, aktif yüzeye sahip malzeme, akımsız kaplama banyosuna daldırıldığında, potansiyel üretir. Bu potansiyel hem pozitif hem de negatif iyonların, altlık malzemenin yüzeyine doğru hareket etmesini sağlar. Taşınan iyonlar, altlık yüzeyine tutunarak enerjilerini boşaltırlar ve kaplama tabakasının oluşumunu sağlarlar.

Son yıllarda, akımsız yöntem ile elde edilen nikel kaplamaların, sert krom kaplamalara alternatif olarak kullanımı, güncelliğini her geçen gün arttıran bir konudur. Sert krom kaplamalar, kromik asit ve katalitik bir anyonun optimum oranlarda bulunduğu çözeltilerde, elektrolitik kaplama tekniği ile elde edilirler. Bu çözeltilerden elde edilen kaplamalar oldukça yüksek sertlik ve korozyon direncine sahiptirler. Aşınma ve korozyon direnci yüksek olan bu kaplamalar, uygun kullanım alanlarında kullanılmaktadır. Bunun yanında, düşük sürtünme katsayısı, parlaklık, işlenebilirlik ve maliyet özellikleri bakımından da iyi özellik sergileyen sert krom kaplamalar, yaygın kullanım alanına sahiptirler. Ancak, sert krom kaplamaların, düşük katot verimi, metal dağılımının çok sağlıklı olmaması, boşluklar etrafında kaplamanın büyümemesi gibi kusurları bulunmaktadır. Sert krom kaplamaların bu özelliği dolayısıyla, düşük katot verimliliği ve yüksek çözelti viskozitesine bağlı olarak oluşan oksijen ve hidrojen

kabarcıklarının oluşturduğu havaya hapsolmuş +6 değerlikli kromun varlığı, insanlar için kanserojen madde kategorisindedir. Akımsız teknikte kaplanan nikel kaplamalar, korozyon direnci, sertlik ve aşınma gibi özellikleri açısından sergilediği yüksek performansları nedeniyle, sert krom kaplamaların kullanıldığı alanlara hizmet etmeye uygun bir tekniktir. Sert krom kaplamalara alternatif olarak geliştirilen Ni-B akımsız kaplama prosesi, 1989 yılında olgunlaştırılmıştır ve sonrasında seri üretim prosesi olarak benimsenmiştir.

Ni-B akımsız kaplama işlemi, çeşitli alt tabakaların yüzey özelliklerini geliştirmek için uygulanan yöntemler arasında dikkate değer bir ilgi görmektedir. Akımsız kaplama banyolarında, Ni-B kaplama işleminin, Ni-P kaplama işlemine kıyasla daha iyi biriktirme verimliliğine sahip olduğu bulunmuştur (Shakoor ve ark., 2016).

Kalay bazlı alaşımlar, üstün korozyon direnci özelliğinden dolayı, baskılı devre kartlarının yüzey kaplamalarında, lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak, taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sn-Ni alaşımındaki Sn içeriği, ne kadar fazlaysa, alaşımın ıslanabilirliği de o kadar iyi olduğundan, pratik uygulamada sıklıkla yüksek Sn içeriğine sahip Sn-Ni alaşımına ihtiyaç duyulur (Kong ve ark., 2009). Akımsız Ni-B kaplama tekniğine ek olarak, kaplamanın var olan özelliklerini iyileştirmek ve kaplamaya spesifik nitelikler kazandırmak için ilave edilen üçüncü bileşen ile elde edilen çoklu alaşım kaplamalar, sahip olduğu eşsiz özellikleri nedeniyle, araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir.

1.1 Korozyon

Metal malzemeler, maruz kaldıkları ortama bağlı olarak elektrokimyasal reaksiyonlar oluştururlar ve korozyona uğrarlar. Buldukları çevre ile arasında devam eden elektrokimyasal tepkimeler sonucunda korozyona uğrayan metal malzemeler bozulur ve işlevsiz hale gelir. Bu reaksiyonların oluşabilmesi için gerekli olan itici güç büyük ölçüde metalin kendisi tarafından sağlanır. Bu itici gücün kaynağı, metalin üretim sürecinde doğadaki bileşenlerinden ayrılması için sağlanan enerjiden gelmektedir. Bu enerjinin büyüklüğü metalden metale farklılık göstereceği için her metal korozyona karşı farklı ölçüde yatkınlık gösterir.

1.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası

Metal ve metal alaşımları, metalik özelliklerini kaybederek korozyona uğrarlar. Metaller, doğadaki bileşik halleri kadar kararlı değildir. Doğadan elde edilmeleri aşamalarında, yüksek enerjiye maruz kalırlar ve bunun sonucunda düşük entropiye sahip olurlar. Termodinamik temellere dayanarak, tüm maddeler veya sistemler, kararlı hale ulaşabilmek ve yüksek entropiye sahip olabilmek için enerjilerini düşürme eğilimindedirler. Metaller de bu nedenlerden dolayı enerjilerini düşürüp doğadaki kararlı hallerine dönme eğilimi gösterirler. Metaller, bileşikleri içinde iyonik karaktere sahiptir fakat metalik halde herhangi bir iyonik yapıya sahip değildirler. Kısaca doğadan elde edilirken, iyonik yapıdaki metal, nötr hale gelir ve korozyona uğrarsa nötr hal bozularak tekrar

iyonik yapıya dönüşür. Bu döngü, tam olarak bir elektrokimyasal olaydır. Bu nedenle korozyonu, “metal ve alaşımlarının kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler sonucunda, metalik özelliklerini kaybetme” olarak tanımlayabiliriz. Kimyasal değişim, redoks tepkimelerinin gerçekleşmesinden, elektrokimyasal değişim ise metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen tepkimelerden kaynaklanmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda metal oksijen ile etkileşmekte ve bir elektrolitik ortama gerek kalmamaktadır. Korozyon olayının kendiliğinden gerçekleşiyor olması pil sistemine benzediğini açıkça göstermektedir. Fakat pil sistemlerinde, kontrollü bir şekilde, kaybedilen madde karşılığında, elektrik enerjisi elde edilmektedir. Korozyon olayında ise, kaybedilen bir madde karşılığında herhangi bir enerji oluşumu söz konusu değildir. Dolayısıyla korozyon, kontrol edilmeden gerçekleşen bir pil tepkimesi gibi düşünülebilir. Korozyonu, denetimsiz oluşan fakat pil tepkimesine benzer bir tepkime ile metali tüketen ve üretilen enerjinin kazanılmadığı bir doğa olayı olarak tanımlayabiliriz (Erbil, 2012).

1.1.2. Korozyonun Termodinamiği

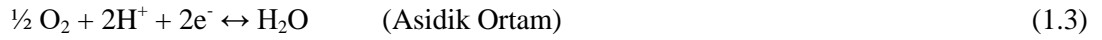
Korozyona uğrayan metal, metal iyonu haline yükseltgenerek anodik tepkime oluşturur. Metalin yükseltgenebilmesi için ürettiği elektronları tüketebilecek bir katodik tepkimenin meydana gelmesi gerekmektedir. Sulu veya nemli ortamlarda bulunan hidrojen iyonlarının ya da atmosferik ortamlarda sulu ortam içerisinde belirli bir miktarda çözünen oksijenin indirgenmesi sonucunda katodik tepkimeler meydana gelmektedir. Katodik tepkimenin mümkün olduğu durumlarda metal yüzeyinin de anodik şekilde çözünmeye yatkın olması gerekmektedir. Bu iki durumun gerçekleşmesi sonucunda korozyon olayı gerçekleşir. Önemli katodik tepkimelerden biri olan hidrojenin indirgenme tepkimesini, indirgenme potansiyelinin hidrojen iyonu aktifliğine ve ortamın pH'ına bağlı olarak yazmak gerekirse:



$$E_{H^+, H_2} = - 0,059 \text{ pH} \quad (P_{H_2} = 1 \text{ bar}) \quad (1.2)$$

pH ve potansiyelin bağlantılı olduğu eşitliğe göre her pH değeri için belirli bir indirgenme potansiyeli vardır. Hidrojen iyonları ile hidrojen gazı arasındaki bu denge potansiyelinin dışına çıkılması durumunda indirgenme veya yükseltgenme yönünde değişim meydana gelir. Hidrojenin indirgenme tepkimesine göre denge potansiyelinden daha negatif potansiyellerde hidrojen iyonları indirgenmeye daha eğilimlidir. Denge potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde ise hidrojen gazının yükseltgenir ve bu durum korozyon olayı için mümkün değildir. Kısaca korozyonun meydana gelebilmesi ancak denge potansiyeline göre daha negatif potansiyellerde hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile mümkündür. Katodik tepkimeyi yürütebilecek bir diğer durum ise

oksijen gazının indirgenmesidir ve bu durum asidik ve nötr ortamlarda aşağıdaki tepkimelerle gerçekleşir:



$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}) \quad (1.5)$$

Aynı şekilde her bir pH değeri için bir denge potansiyeli mevcuttur. Hidrojende olduğu gibi oksijen indirgenmesinde de daha negatif denge potansiyellerinde kolaylıkla gerçekleşebileceği görülebilir (Erbil, 2012).

1.1.3. Korozyon Hızını Belirleyen Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimya, indirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucu oluşan veya harcanan elektriksel enerjinin reaksiyonlarını inceleyen bilim dalıdır. Bu reaksiyonlarda, elektronların aktarımı, elektronun kaybı (yükseltgenme) veya elektronların kazanımı (indirgenme) ile olur. Elektrokimyasal reaksiyonların oluşabilmesi için gerekli ortam bir hücre içerisinde oluşturulur. Bu elektrokimyasal hücre içerisinde, elektrokimyasal tepkimeler, elektronların hareketi ile gerçekleşir ve bu reaksiyonların gerçekleşmesi için bir elektrot sistemine, elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilere ve elektrotların birbirine bağlanmasını sağlayan çevrim sistemine ihtiyaç duyulur.

Referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl elektrot, polarizasyon katmanına yakın bir şekilde konumlandırılmıştır. Bilindiği üzere elektrokimyasal ölçümlerde, referans elektrotlar dış ortamdan ve çözeltinin bileşiminden etkilenmez ve potansiyeli sabit kalır. Ag/AgCl referans elektrodu, pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan elektrot çeşididir. Gümüş bir tel, AgCl ile kaplanır ve Cl⁻ iyonlarını içeren bir tüp içerisine daldırılarak elde edilir. Sıcaklık değişimlerinden etkilenmediğinden dolayı çeşitli sıcaklıklarda kullanıma uygundur. Uygulanan potansiyele karşı çalışma elektrodu ile elektrolit arasındaki potansiyelin korunmasını sağlar. Elektrotta meydana gelen tepkime şu şekildedir;

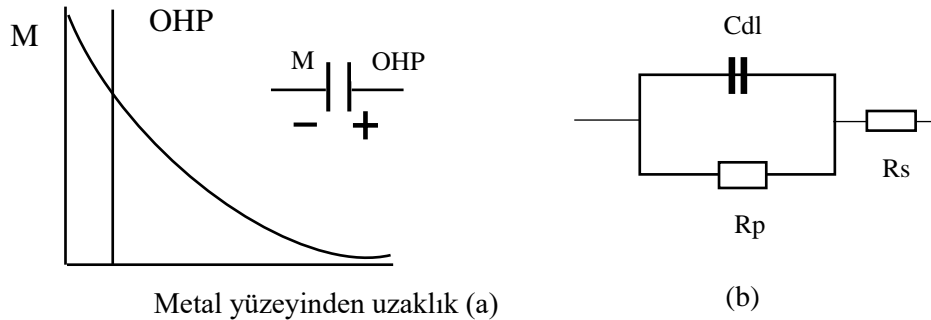


Çalışma elektrodunun yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucunda potansiyel zamanla değişir. Akım ölçümleri de çalışma elektrotları ile yapılır. Kullanılan çözeltinin konsantrasyonuna ve elektrot malzemelerinin türüne göre elektrotların çalışıldığı potansiyel değerinin aralıkları değişmektedir.

Karşıt elektrotlar genellikle platin, grafit, tungsten gibi tepkimeye girmeyen metallere hazırlanır. Yardımcı elektrot olarak da bilinen karşıt elektrodun esas görevi akımı elektrolit ortamından geçirmek ve çalışma elektroduna iletmektir. Bu çalışmada karşıt elektrot olarak platin levha kullanılmıştır.

1.1.3.1. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği, çeşitli alternatif akım potansiyel frekansları uygulayarak elektrokimyasal sistemlerin elektriksel dirençlerini ölçen güçlü bir elektrokimyasal tekniktir. EIS yönteminde, çalışılan elektroda küçük genlikli (genellikle 5-10 mV) potansiyel sinüzoidi gönderilir ve elektrodun uyarılması sağlanır. Elektrotun karakterizasyonu ile korozyon hızı, polarizasyon direnci (R_p) ve elektrokimyasal prosesin mekanizması belirlenir. Polarizasyon direnci ve korozyon mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla eşdeğer devre modellemesi yapılır ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmında oluşan direnç ve çift tabaka kapasitansından oluşan elektronik eşdeğer devre tasarlanır ve polarizasyon direnci belirlenir. Kısaca potansiyelin akım ile değişim oranını gösterir ve elektriksel akıma karşı direnç analiz edilir. Bu teknik ile malzemenin bağlı olduğu elektrottan alternatif akım sinyali geçirilerek malzemenin elektrik akışını engelleyebilme derecesi ölçülür. Metal/çözelti arayüzeyi ve tasarlanan eşdeğer devre şematik olarak Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Metal/Çözelti ara yüzeyinde kondansatör yapısını temsil eden çift tabaka yapısı (a) ve bu ara yüzey için modellenen elektriksel eşdeğer devre şeması (b) (Erbil, 2012).

Doğru akımın geçtiği bir elektriksel eşdeğer devredeki ohmik direnç, R olarak adlandırılırken, alternatif akımın geçtiği bir elektriksel eşdeğer devrenin direnci impedans kısaca Z'' olarak adlandırılmaktadır. Bu tekniğin uygulanabilmesi için tasarlanan metal/çözelti ara yüzeyini temsil eden eşdeğer devrede, yük birikiminin olduğu çift tabaka bölgesinin kapasitör gibi davrandığı ve kapasitesinin çift tabaka kapasitesi (C_{dl}) olduğu kabul edilmiştir. Akım geçen bir elektriksel eşdeğer devrede, direncin de olması gerektiği düşünülerek, çözelti direncinin (R_s) de olduğu düşünülür. Elektriksel eşdeğer devrenin eşdeğer impedansını

hesaplamak için her devre elemanı için bir direnç değeri tanımlanmalıdır. Polarizasyon direnci (R_p) ve çözelti direnci akım yolunu göstermelidir ve birbirine seri bağlı konumda olmaları gerekir. Bu dirençler gerçek dirençlerdir. Kapasitörün ise, doğru akım geçişine izin vermediği halde, alternatif akımın sürekli olarak yön değiştirmesinden dolayı, akım geçiyormuş gibi davranması ile sanal bir dirence sahip olduğu düşünülmektedir. Bu sanal direnç, $R_c = 1/(j\omega C_{dl})$ olarak tanımlanmaktadır. Burada $j = \sqrt{-1}$ ve ω açısal frekanstır ($\omega = 2\pi f$). Kapasitörün direnç tanımını veren bağıntıda, $\omega = 0$ olduğu durumda direncin sonsuz büyüklükte olduğu ve akımın akmayacağı görülmektedir (Erbil,2012). $Z = Z' + jZ''$ impedans grafiği, Nyquist diyagramı olarak da adlandırılır. 100 kHz – 0.1 mHz frekans aralığı kullanılarak tipik konfigürasyon elde edilir.

1.1.3.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen korozyon olayı, yük transferi ile meydana gelir. Uygulanan akım, korozyon akımının yaklaşık on katını aştığında, katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinde kırılma gözlemlenir ve “Tafel bölgesi” olarak adlandırılan lineer bölge oluşumu gözlenir. Oluşan bu doğrunun eğimi, tafel eğimini verir. Galvanostatik ve potansiyostatik teknikler ile katodik ve anodik yönde korozyon potansiyelinden itibaren çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi sonucunda korozyon akımı (korozyon hızı) elde edilir. Katodik akımdan önce çalışma elektrodunun referans elektroda karşı potansiyeli de korozyon potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Deneysel olarak tafel denklemleri çizilmek istenirse, korozyon potansiyeli dolaylarında yani, düşük aşırı gerilim altında, doğrusal olmadığı görülebilir. Lineer bölgeye ulaşılması ile bu bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızı bulunabilir. Tafel denklemleri doğru denklemlerinden oluştuğu için lineer bölgenin dikkatli şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Ekstrapolasyonun doğru bir şekilde yapılabilmesi için tafel bölgesi korozyon potansiyelinden minimum 50-60 mV polarize koşullarında başlanılmalı ve akım en az on kat büyüyene kadar devam edilmelidir (Erbil, 2012).

1.1.3.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi

Akım-potansiyel eğrilerinde korozyon potansiyeli dolaylarında katodik ve anodik doğrulara ait katkılar birbirine oldukça yakındır. Bu iki üstel fonksiyonun hemen hemen eşit katkılı olduğu bu alandaki toplam eğri, küçük bir potansiyel diliminde doğrusaldır. Stern-Geary tarafından geliştirilen bu modele göre polarizasyon eğrisinin doğrusal olduğu potansiyel dilimi $\pm 5-7$ mV kadardır. Ortam koşulları ve metalin cinsine göre bu aralık $\pm 10-15$ mV'a kadar çıkabilmektedir. Korozyon hızı, doğrusal bölgede, deneysel olarak bulunan

akım-potansiyel değerleri yardımıyla belirlenebilir. Bu teknik, polarizasyon direnci tekniği olarak bilinmektedir (Erbil, 2012).

1.1.4. Korozyon Dayanımı Etkinliğinin Belirlenmesi

Korozyon dayanımı etkinliğinin belirlenebilmesi için uygulanan teknikler genellikle korozyon hızını ölçme teknikleri ile ilişkilidir. Korozyon dayanımı etkinliği korozyon hızını azaltma miktarıyla belirlenmektedir. Bu durumda yapılması gereken, metalin kaplamasız ve kaplamalı koşullardaki korozyon hızını saptamaktır. Korozyon hızları genellikle kütle kaybı ile ilişkili olsa da Faraday yasalarına göre bunun akım eşdeğeri bulunabileceğinden korozyon hızı ile akım yoğunluğu aynı anlamda kullanılmaktadır. Bir metalin herhangi bir ortamdaki polarizasyon direnci kaplamalı ve kaplamasız durumlar için sırasıyla R_p' ve R_p olarak tanımlanırsa, korozyon dayanımı etkinliği bu değerlerin oranı veya yüzdesi olarak ifade edilebilir. Her iki durum, korozyonun yüzde dayanım etkinliğinin ne olduğunu ifade etmek için kullanılır. Korozyon dayanımı etkinliği genel olarak aşağıdaki bağıntı ile belirlenebilir (Eşitlik 1.7).

$$\%K_dE = \frac{R_p' - R_p}{R_p'} \times 100 \quad (1.7)$$

Korozyon hızı doğrudan belirlenebilen bir büyüklük değildir. Dolayısıyla korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan teknikler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birisi elektrokimyasal olmayan yöntemlerdir ve daha doğru değerler elde etmek mümkündür. Fakat uzun sürede sonuç alınması, sonuçların ortalama bir değeri ifade etmesi ve her çeşit korozyon için aynı şekilde değerlendirme yapmanın çeşitli sakıncaları bulunmaktadır. Diğer yöntemler ise elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu teknikler ile kısa sürede sonuç almak avantajlı bir durum olmakla beraber metal yüzeyinin elektriksel uyarılması ve ölçüm sonuçlarının sağlıklı şekilde değerlendirilememesi gibi çeşitli zorlukları bulunmaktadır (Erbil, 2012).

1.1.5. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Metal malzemeleri, korozif etkilerden korumak için geliştirilen çeşitli yöntemler bulunmaktadır.

1.1.5.1. Metalik Kaplama

Metalik kaplama, çeşitli üstün özellikler göstererek, koruyacağı tabakaya belirgin özellikler kazandırır. Bunun için koruyucu tabakanın, metal üzerine iyi tutunması, gözenekli olmaması, mekanik dayanıklılık göstermesi ve korozyona karşı dirençli olması gerekmektedir. Metalik kaplamanın korozyona karşı direnç mekanizmasında, koruyucu metalin, korunan

metale göre elektropozitif ya da elektronegatif olma durumlarına göre farklılık göstermektedir. Koruyucu tabakanın, korunan metale göre daha soy olması (demir üzerine kalay kaplama gibi) katodik bir kaplama olduğunu gösterir. Böyle bir durumda örtücü tabakanın gözenekli olmaması koruma etkisini artırır. Herhangi bir nedenden dolayı koruyucu tabaka bir yerinden kırılır ve altlık metal çıplak olursa, ortamda bir elektrolitin olması durumunda bölgede denetimsiz bir pil oluşur. Bu pilin, negatif kutbu metalin kendisi olur ve üzerinde koruyucu katmanın olmadığı haline göre çok daha şiddetli korozyona uğrar. Diğer durumda ise koruyucu metal, altlık tabakaya göre daha az soy ise (demir üzerine çinko kaplama gibi, galvanize çelik) yani, anodik kaplama yapılmışsa, üst katmanın herhangi bir yerden kırılması durumunda, alt tabaka korozyona uğramaz. Bunun nedeni ise, yerel pilde üst tabakanın negatif kutbu oluşturmaması ve anodik korozyona uğramaması ve alt tabakanın değişmemesidir. Katodik koruma işlemi için en uygun metaller yüksek sertliğe sahip, kolaylıkla aşınmayan ve kolayca pasif hale geçen krom, nikel gibi metallerdir (Üneri, 1978).

1.1.5.1.1. Akımlı Kaplama

Akımlı kaplama tekniği ile metalik olan veya metalik olmayan malzeme üzerine elektrokimyasal teknikler ile metalik film kaplanır. Akımlı kaplamalar ile metal malzemelerine dekoratif özellikler kazandırılabilir ve bunun yanında malzemeler korozyona karşı dirençli hale getirilebilir, aşınmaya karşı direnç gösterebilir, lehimlenebilir, manyetik özellikler kazandırılabilir. Akımlı kaplama işleminde metal tuzları içeren iletken sulu bir çözelti içine daldırılmış iki metal arasında doğru akım verilerek kaplama gerçekleştirilir. Bu akım, anot elektrodun çözünmesini sağlarken, katot elektrodun metal ile kaplanmasını sağlamaktadır. Akım varlığında, pozitif yüklenen iyonlar, elektronlar ile etkileşime girerek katot yüzeyinde metalik atomlara dönüşür. Anotta ise, anot metali pozitif yüklenmiş metal iyonları halinde elektrolit içerisine aktarılır.

1.1.5.1.2. Akımsız Kaplama

Akımsız kaplama tekniği, metal iyonlarını ve indirgeyici maddeyi içeren bir çözelti içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleştirilen metalik kaplama prosesidir. Bu reaksiyonlar sayesinde metalik faz, katı yüzeyine film şeklinde biriktirilir. Bu prosesin gerçekleşebilmesi için yüzeyin katalitik özelliğe sahip olması gerekir. İndirgenen ürünün hızlandırıcı özelliğine göre otokataliz işlemi netleşir ve kaplama yüksek kalınlıklarda gerçekleşebilir. Bu tür otokatalitik reaksiyonlar, akımsız kaplama tekniğinin temelini oluşturmaktadır. Akımsız kaplama işleminde, çözelti içerisindeki kompleks yapıların ayrışması sonucunda metal kaplama işlemi gerçekleşir. Tüm bu işlemler gerçekleşirken harici bir elektrik akımına ihtiyaç duyulmaz.

1.1.5.2. Metalik Olmayan Kaplama

Metal yüzeyini korozyona karşı dirençli hale getirmek için geliştirilen tekniklerden birisi de metal yüzeyine iyi tutunan ve yüzeyi korozif etkilerden koruyan bir korozyon tabakası oluşturmaktır. Atmosferik ortamlarda metal yüzeyi oksit tabaka ile kaplanır. Bu oksit katmanını uygun bir çözelti içerisinde anodik veya kimyasal oksidasyon ile kalınlaştırmak mümkündür. Bu teknik özellikle alüminyum ve alaşımları için sıklıkla kullanılır. Alüminyum üzerindeki oksit tabakası, herhangi bir etki ile çözülmedikçe, alüminyumu oksitlenmekten daha çok korur. Fakat anodik ve kimyasal nedenlerden dolayı metal yüzeyinde oluşan katman genellikle gözenekli yapıya sahip olduğundan elektrolit, bu gözenekler arasına girerek denetimsiz bir pil oluşumuna neden olarak malzemeyi korozyona uğratabilir. Bu gibi durumların önüne geçmek için malzeme yüzeyi çeşitli maddeler ile boyanır. Boyanın metal yüzeyine sağlam bir şekilde tutunabilmesi için metal yüzeyinden yağ, oksit tabakası gibi çeşitli safsızlıkların uzaklaştırılması gereklidir (Üneri, 1978).

1.1.5.3. Korozyonu Önleyici Maddeler (İnhibitör) Ekleme

Korozyonu önleyen ya da korozyon etkisini azaltan maddelere inhibitör denilmektedir. İnhibitörler, anodik korozyonu, katodik korozyonu veya her ikisini önleyebilir, geciktirebilir ya da azaltabilir. İnhibitörler, etki türlerine göre katodik, anodik ve karma inhibitör olmak üzere üç gruba ayrılabilir.

1.1.5.4. Katodik Koruma

Katodik koruma yöntemi, demir, bakır, alüminyum, bakır ve alaşımları gibi başlıca metallere sıklıkla uygulanır. Katodik korumanın metal ve alaşımları üzerine uygulanabilmesi için, bu metaller sulu bir çözelti içerisine daldırılmış olmalıdır. Bu teknik, gömülmüş veya sıvı ortamına daldırılmış metal malzemelerin korozyon potansiyellerini elektronegatif yaparak korozyon hızının azalması tekniğidir. Katodik olarak korunması gereken malzemenin yakınına anot yerleştirilir ve metal yüzeyine koruyucu akım verilir. Yer altında bulunan borular, demir malzemeler, gemi ekipmanları, su tankları, kalorifer sistemleri ve daha birçok endüstriyel sistem elemanları katodik teknik ile korunabilir. Katodik koruma yalnızca daldırılmış veya gömülmüş metal malzemelere uygulanabilir. Atmosferik şartlara maruz kalan metallere katodik koruma tekniği uygulanmaz (Üneri, 1978).

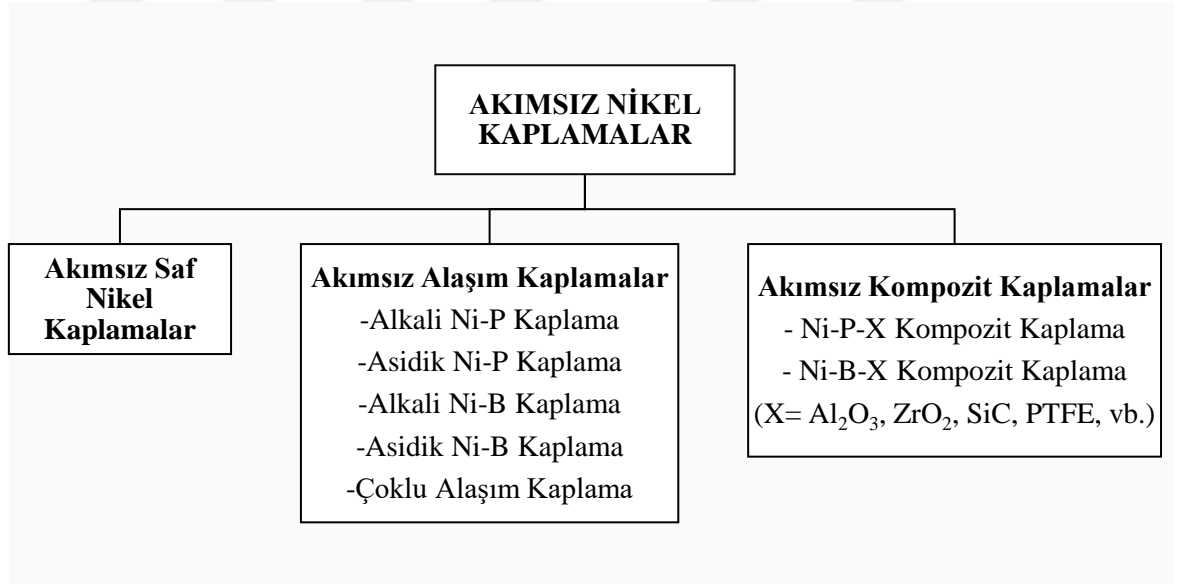
1.2. Akımsız Nikel Kaplamalar

Akımsız nikel kaplama, nikel iyonlarının, kimyasal indirgeyici madde içeren sulu bir çözelti içindeki katalitik indirgeme işlemine ve ardından elektrik enerjisi kullanılmadan nikel metalinin birikmesine dayanan bir kimyasal indirgeme işlemidir. Kimyasal veya oto-katalitik kaplama olarak da bilinen akımsız kaplama, sulu bir çözelti içinde, harici bir elektrik gücü

kullanılmadan meydana gelen, birkaç eşzamanlı reaksiyonu içeren kaplama yöntemidir (Ohno, 1991). Akımsız kaplama prosesinde, nikel metal iyonlarının indirgenmesi ve bunların birikmesi için itici güç, çözelti içindeki kimyasal indirgeyici madde tarafından sağlanır. Reaksiyon, hidrojenin bir indirgeyici madde tarafından serbest bırakılması ve oksitlenmesi ve böylece parçanın yüzeyinde negatif bir yük oluşmasıyla gerçekleştirilir. Bu sayede, yüzeyi iletken ve katalitik olan malzeme üzerinde, redükleyicilerin etkisi ile nikel iyonlarının, açığa çıkan fosfor veya bor ile birleşmesi ve alaşım oluşturması sonucu elde edilen kaplamalarda redüklenme olayı, katalitik etki gösteren nikel üzerinde devam eder. Bundan dolayı bu kaplamalar “otokatalitik kaplamalar” olarak da isimlendirilebilirler (Schlesinger & Paunovic, 2014). Akımsız nikel kaplama sonrasında yüzeyde kaplanmış durumda amorf bir tortu birikir. Tortu, akım dağılımına bağlı olmadığından, kaplama yüzeyinin boyutu veya şekli ne olursa olsun kalınlığı neredeyse her bölgede aynıdır. Bu nedenle akımsız birikintiler parçanın şekli ve boyutunun her yerinde kalınlık bakımından oldukça homojendir. Bu tekniğin kullanımını yaygın hale getiren ana özelliklerden biri de prosesin, vanalarda, derin girintilerde, deliklerde, iç yüzeylerde, kör deliklerde ve dişli parçalarda düzgün tortular sağlama yeteneğidir.

1.2.1. Akımsız Nikel Kaplama Türleri

Akımsız nikel kaplamalar üç ana başlıkta ayrılabilir (Sudagar ve ark., 2013).



Şekil 1.2. Akımsız nikel kaplama çeşitleri

1.2.1.1. Akımsız Saf Nikel Kaplamalar

Akımsız metalik (saf nikel) kaplama, uygun koşullarda uygulanan elektro kaplamaya alternatif sağlayabilen sağlam bir kaplama yöntemidir. Düşük sürtünme, yüksek sertlik, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

1.2.1.2. Akımsız Alaşım Kaplamalar

Akımsız alaşım kaplama, üzerinde çalışılan alt tabaka üzerinde metal alaşımlarının biriktirilmesinden meydana gelir. Yapılan çalışmalarda gelinen noktada, N-B ve Ni-P kaplamaların içerisine üçüncü elementin katılması sonucunda istenilen özelliklerde alaşım kaplamaların elde edilebileceği görülmüştür. Oluşturulan alaşım kaplama indirgeyicinin türüne bağlıdır. Akımsız kaplama banyosuna metal eklenerek, üçlü veya dörtlü alaşım kaplamalar üretilebilir. Akımsız biriktirmeler, banyo çözeltisindeki oksitleyici ve indirgeyici olarak temel bileşenlerle yapılan redoks reaksiyonlardan oluşur. Üçlü alaşım ile hazırlanan kaplamalar genellikle Ni-B-M ve Ni-P-M şeklinde isimlendirilir. M (metal), istenilen spesifik özelliklere göre W, Sn, Co, Re, Mn, Mo gibi elementlerden seçilebilir. Yapılan çalışmalarda alaşım akımsız nikel kaplama çalışmalarına örnek olarak, Ni-P-Cu, Ni-P-W, Ni-P-Re, Ni-P-Co, Ni-B-Co-, Ni-B-Cu, Ni-B-W, kaplamalar, örnek olarak verilebilir (Zhang, 2015).

1.2.1.3. Akımsız Kompozit Kaplamalar

Akımsız kompozit kaplama, kompozit malzemelerin alaşım kaplama ile biriktirilmesidir. Akımsız kompozit kaplamalar kompozit parçacıkların ve Ni-P matrisinin birlikte birikmesini sağlamak için akımsız nikel fosfor kaplama banyosuna katı parçacıkların eklenmesiyle hazırlanır. PTFE, ZrO₂, Al₂O₃, SiC ve C yaygın olarak kullanılan katı parçacıklar arasındadır. Kompozit biriktirme, kauçuk ve plastik kalıplar, bağlantı elemanları, hassas alet parçaları, matkaplar, ölçüm blokları, bant kayıt kafaları, bilgisayar kılavuzları ve gıda işleme ekipmanlarına yönelik bileşenler üzerinde kullanılır. Özel gereksinimlere uyacak şekilde kaplama alaşım/kompozit metalik bileşimi seçilerek istenilen özelliklere göre uyarlanabilir (Agarwala & Agarwala, 2003).

1.2.2. Akımsız Nikel Kaplamaların Uygulama Alanları

Akımsız nikel kaplamalar, korozyon direnci, yüksek sertlik ve aşınma gibi özellikleri nedeniyle, petrol sahaları ve denizcilik sektöründe, ağır hizmet şartlarına maruz kalan malzemelerin kullanım ömrünü uzatmak için geniş uygulama alanına sahiptir. Otomotiv parçaları, tekstil makineleri, elektronik bileşenler, baskılı devre kartları, havacılık donanımı, gıda işleme ekipmanları, akışkan güç sistemleri, hidrolik, kimyasal işleme ekipmanları hatta plastik kalıplar gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Kaplama sektöründe, akımsız nikel kaplamaların, elektrolitik kaplamalara göre en önemli avantajı, kaplama işlemi çözelti içerisinde gerçekleştiği için, parçanın tüm yüzeyinde, eşit kaplama kalınlığına ulaşabilmesidir. Bu eşsiz özellik sayesinde, diğer kaplamalarla, homojen kaplama kalınlığı elde edilemeyen karmaşık şekilli parçaların tüm yüzeylerinde, eş kalınlıkta kaplamalar elde edilir. Tortularının eşsiz özellikleri ve düzgün kaplanmasının bir sonucu olarak, korozyon direnci, sertlik ve iyi aşınma direnci sergileyen Ni-B ikili alaşım

kaplamalar, makine, otomobil, elektronik ve havacılık endüstrilerinde, çok iyi uygulamalara sahiptir. Alüminyum, çelik, magnezyum gibi aktif yüzey özelliklerine sahip malzemelerin yüzey özellikleri, akımsız nikel kaplama tekniği ile iyileştirilebilir. Sert krom kaplamalara alternatif olarak akımsız nikel kaplama tekniği kullanılabilir. Birçok alt malzemenin lehimlenebilirlik özelliği, akımsız nikel kaplama yöntemi ile iyileştirilebilir.

Otomotiv endüstrisi, akımsız nikel kaplamanın sağladığı, korozyon direnci, kaplama homojenliği, yüksek sertlik, aşınma direnci gibi tüm avantajlardan faydalanmaktadır. Bu kaplama tekniği parçalara fonksiyonel özellikler sağlamanın yanında dekoratif özelliklere de katkı sağlar. Malzeme yüzeylerini, istenilen spesifik özelliklere göre kaplamanın yanında, bu tekniğin düşük maliyetli olması, otomobil üreticilerinin tercih etmelerini sağlamaktadır. Alüminyum yağ filtreler, çeşitli miller, contalar, hava alma valfleri, yağ enjeksiyon sistemleri, fren pistonları, tekerlek silindirleri, hava yastığı ekipmanları, kaliper pinleri, direksiyon bağlantıları, akımsız kaplama tekniğinin sağladığı üstün özelliklerden dolayı, bu uygulama ile işlem görmektedir. Otomotiv endüstrisinde, gelecekteki uygulamalarda, akımsız nikel kaplamaların, bor nitrür, teflon, silikon gibi kompozit kaplamaların yer alması beklenmektedir (LaPlante & Oriskany, 2005).

Elektronik parçalarda akımsız nikel kaplama uygulaması, korozyon direnci, manyetik özellikleri, lehimlenebilirliği, gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilgisayar depolama ekipmanlarında bulunan alüminyum bazlı hafıza diskleri, ısı alıcılar, yarı iletken malzemeler, batarya parçaları, kaplaması yapılan ürünlerin başında gelmektedir. Derin girintilere sahip malzemelerde, alüminyum tabaka üzerine ve elektrolitik yöntemler ile kalay veya gümüşün kaplandığı üst tabakaların altına, akımsız nikel kaplama tekniği ile korozyon direnci yüksek film elde edilebilir. Bazı altın kaplama devre elemanlarında, orta fosforlu altın kaplama akımsız kaplama tekniği ile elde edilebilir. Bu sayede, elde edilen kaplamalar, nem oranı yüksek ortamlarda, lehimlenebilirlik özelliğini devam ettirir ve daha uzun süreler kullanılabilir.

Tasarım mühendisleri, hava endüstrisinde, akımsız nikel kaplama tekniğinin sağladığı üstün özelliklerinden dolayı, bu tekniği kullanıma uygun bulmuşlardır. İniş takımlarında, türbin kanatlarında, motor montajlarında, motorların kompresör ve stator bileşenlerinde ve bunun gibi birçok malzeme ve ekipmanda, akımsız nikel kaplama tekniği kullanılmaktadır.

Petrol ve gaz endüstrisinde kullanılan, küresel vanalar, ısı değiştirici ekipmanları, pompalar, depolama tankları, boru hatları gibi malzeme ve ekipmanlarda, istenilen özelliklerde, homojen yapıda, aşınmaya ve korozif ortamlara karşı yüksek direnç gösteren, akımsız nikel kaplama tekniği ile kullanıma uygun hale getirilmektedir.

Akımsız kaplama kimyası, kontrollü kimyasal indirgeme reaksiyonuyla, yüzey mühendisliği gibi alanlarda büyüme göstermektedir. Akımsız kaplamalar, benzersiz fizikokimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde, giderek daha fazla kullanım alanına sahip

olmaktadır. Akımsız nikel kaplamaların, çeşitli endüstri alanlarında uygulamaları ve bu alanlarda tercih edilmelerinin sebepleri Çizelge 1.1.'de özetlenmiştir.



Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri alanlarında akımsız kaplamanın uygulama alanları (Eraslan,2010).

Elektrik- Elektronik	Uygulama Alanı	Alt Metal	Kalınlık (μm)	Tercih Nedeni
Elektrik- Elektronik	Bağlama Elemanları	Alüminyum/Çelik	2-30	Homojenlik, Lehimlenebilirlik
	Kontaklar	Çeşitli	20-30	Korozyon ve Aşınma Direnci, Lehimlenebilirlik
	Hafıza Diskleri	Alüminyum	8-30	Homojenlik, Korozyon ve Aşınma Direnci
	Şasiler	Alüminyum/Çelik	5-15	Korozyon Direnci, Lehimlenebilirlik
	Plastik Gövde	Plastik	0.5-0.8	Elektromanyetik enterferans zırhı
	Çeşitli Parçalar	Çelik	2-20	Korozyon Direnci, Lehimlenebilirlik
Petrol ve Gaz	Vanalar	Çelik	30-100	Yapışma, Korozyon ve Aşınma Direnci
	Yangın Boruları	Çelik	30-80	Yapışma, Korozyon ve Aşınma Direnci
	Petrol saha aletleri	Çelik	70-90	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Borular	Çelik	50-100	Yapışma, Korozyon ve Aşınma Direnci
	Hidrolik Sistemler	Çelik	70-90	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Pompa ve Parçaları	Çelik/ Alaşımli Çelik	50-90	Yapışma, Korozyon ve Aşınma Direnci
Kimya Sanayi	Pompa ve Parçaları	Çelik/Dökme Demir	60-100	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Basınçlı Kaplar	Çelik	40-100	Korozyon Direnci
	Vanalar	Paslanmaz Çelik	20-30	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Depolar	Çelik	40-60	Korozyon ve Aşınma Direnci
Plastik	Kalıplar	Çelik	40-60	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Ekstrüzyon Kalıpları	Çelik	15-30	Korozyon ve Aşınma Direnci
Otomotiv- Makine	Isı Değiştiricileri	Alüminyum	10-20	Korozyon Direnci, Lehimlenebilirlik
	Yakıt Enjektörleri	Çelik	25-40	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Transmisyon Mili	Çelik	20-30	Aşınma Direnci
	Hidrolik Gövdesi	Çelik	25-30	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Bağlantı Elemanları	Çelik/Dökme Demir	30-80	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Dişli ve Kutusu	Çelik	25-30	Aşınma
Gıda	Et Çengelleri	Çelik	25-30	Korozyon Direnci
	Konveyör Zinciri	Çelik	30-50	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Besleyici	Çelik	25-50	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Hamur Kaççıları	Çelik	25-30	Korozyon, Yapışma ve Aşınma Direnci
Tekstil	Eğirici	Paslanmaz Çelik	20-50	Korozyon ve Aşınma Direnci
	İğneler	Çelik	20-50	Aşınma Direnci
	Makaslar	Çelik	10-20	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Besleyici ve Kılavuz	Çelik	35-40	Korozyon Direnci
Optik	Metal Aynalar	Alüminyum	150-200	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Çeşitli Küçük Parçalar	Çelik/Alüminyum	15-30	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Bağlantı Elemanları	Çelik/Bakır Alaşımı	10-20	Korozyon ve Aşınma Direnci
Uçak Sanayi	İniş Takımları	Alüminyum	20-50	Korozyon Direnci, Homojenlik
	Hidrolik Elemanlar	Çelik	25-40	Aşınma ve Korozyon Direnci
	Kompresör Kanatları	Alaşımli Çelik	25-40	Korozyon ve Aşınma Direnci
	Akslar ve Şaftlar	Çelik	25-30	Korozyon ve Aşınma Direnci, Homojenlik
	Motor Yatakları	Alaşımli Çelik	15-40	Aşınma Direnci

1.2.3. Akımsız Nikel Kaplamaların Genel Özellikleri

Akımsız nikel kaplamalar, hidrazinli banyolar dışında, elektrolitik kaplamalardan farklı olarak, nikel-fosfor veya nikel-bor kaplama banyolarında üretilir. Bundan dolayı, kaplanmış malzemenin özellikleri, kaplandığı prosese göre farklılık gösterir. Bu kaplamalar, malzemeler üzerinde sorunsuzca ve mükemmel adezyon özelliği gösterecek şekilde uygulanmasından dolayı, geniş kullanım alanlarına sahiptir. Akımsız kaplamalar, alüminyum, çelik, bronz, pirinç, magnezyum, berilyum, dökme demir, bakır, paslanmaz çelik, titanyum ve yalıtkan malzemeler (plastik ve seramik malzemeler) üzerinde elde edilebilir (Kocabaş, 2017). Çizelge 1.2.'de akımsız ve elektrolitik nikel kaplamaların genel özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Elektrolitik ve akımsız nikel kaplamaların özellikleri

Özellik	Elektrolitik Kaplama	Akımsız Kaplama
Görünüm	Mattan parlağa	Yarı Parlak
Yoğunluk	8,9 g/cm ³	Ortalama 7,9 g/cm ³
Yapı	Kristalin	Amorf
Kalınlık Dağılımı	Değişken	± %10
Ergime Noktası	1455 °C	Yaklaşık 890 °C
Sertlik	40-150 VSD	500-600 VSD
Isıl İşlem Sonrası Sertlik	Etkisiz	1000 VSD
Aşınma Direnci	Orta	Çok iyi
Korozyon Direnci	İyi (Gözenekli)	Çok iyi (Daha az gözenekli)
Relatif Manyetik Duyarlılık	%36	%4
Elektriksel Direnç	7 mikroohm/cm	60-100 mikroohm/cm
Isıl İletkenlik	0,16 kal/cm.s.°C	0,01-0,02 kal/cm.s.°C

1.2.3.1. Homojen Kaplama ve Birikme Hızı

Akımsız nikel kaplama işlemi, kaplama çözeltisinin bulunduğu banyo ile temas halinde olan ve parça geometrisine bağlı olmayan katalitik bir yüzeyin, kimyasal redüksiyon prosesi şeklinde tanımlanabilir. Elektrolitik kaplamada ise, elde edilen kaplamanın homojenliği akım yoğunluğunun, malzeme üzerindeki dağılımına bağlı olarak değişir (Pala, 2007). Elektrolitik kaplama proseslerinde karşılaşılan en önemli sorun, köşe ve akımın ulaşmasının güç olduğu bölgelerde normale göre daha ince kaplamanın elde edilmiş olması ve bundan dolayı, tüm parça üzerinde homojen kaplama kalınlığının elde edilememesidir. Akımsız kaplamalarda ise, kaplama homojenliği ve kalınlığı, malzemelerin çözelti içerisinde bekleme süresine ve çözeltinin bileşimine bağlıdır. Bekleme süresi, çözeltideki bileşimin içeriğine bağlı olarak değişebilir. Bunun yanında, kaplama hızı, kimyasal biriktirme işlemi

gerçekleştikçe, oluşan yan ürünlerin etkisiyle düşebilir. Dolayısıyla, akımsız nikel kaplama çözeltilerinin periyodik kontrolü büyük önem taşımaktadır (Parkinson, 1997).

1.2.3.2. Korozyon Direnci

Akımsız nikel kaplamalar, iyi korozyon direncine sahip olmalarından dolayı, mühendislik alanlarında geniş uygulama alanına sahiptir. Akımsız nikel kaplama tekniğiyle, altlık malzemenin bütün yüzeylerinin tamamen kaplanmasından dolayı, bariyer görevi gören kaplama, iyi derecede korozyon koruması sağlar. Diğer kaplama sistemlerinde olduğu gibi, akımsız nikel kaplamada da kaplamanın sağlayacağı koruma, yüzeyin kalitesine büyük ölçüde bağlıdır. Yüzey porozitesi az ve düzgün olan kaplamalar, çok poroz yapıli kaplamalara göre daha iyi performans sergilerler. Kaplamanın devamlılığını etkileyecek yanlış ön işlemler ve kaplama sonrası işlemler, malzemenin korozyon koruması üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Kaplama sonrasında yüksek sertliklere ulaşmak için uygulanan ısıli işlem (>400 °C) kaplama tabakasında çatlak oluşumuna neden olabilir. Bu çatlakların varlığı, korozyon performansını olumsuz etkiler. Birikmiş tabakanın daha az poroziteli olması, birçok kimyasal ve atmosferik ortamlarda direnç göstermesi, korozyon direncinin ideal olduğu anlamını taşır. Yapılan çalışmalarda, ısıli işlem uygulanmayan amorf yapıdaki kaplamaların daha iyi korozyon direnci sergilediği görülmüştür. Isıli işlem sonrasında amorf yapının kristalleşmesi, tane sınırlarını arttırdığı için korozyon saldırısına açık olan aktif bölgelerin sınırlarını genişletmektedir.

1.2.3.3. Aşınma Direnci

Akımsız nikel kaplamalar, üstün sertlik ve sahip olduğu kayganlık özelliklerinden dolayı aşınmaya karşı çok iyi direnç gösterirler. Bu özelliklere ek olarak, kaplama yapısının homojen olması ve korozyona karşı iyi direnç göstermesi, akımsız nikel kaplamaları mühendislik uygulamalarında tercih edilen kaplamalar haline getirir. Akımsız teknikte kaplanmış malzemeler hem ısıli işlem öncesi hem de ısıli işlem sonrası yüksek aşınma direncine sahiptir. Diğer yüzeylere oranla daha yumuşak olan yüzeylerde bile akımsız nikel kaplama tekniği ile aşınma direnci daha yüksek malzemeler elde edilebilir. Buna ek olarak, teflon, silisyum karbür, bor nitrür gibi bileşiklerin eklenmesiyle kompozit bir yapı oluşturularak, kaplamaların aşınma dirençleri iyileştirilebilir. Çeşitli alanlarda kullanılan malzemelerin sürtünmeye karşı gösterdiği direnç yeterli olmamasından dolayı akımsız teknik ile kaplanan nikel kaplamalar iyi bir alternatif oluşturmaktadır (Dil, 2012).

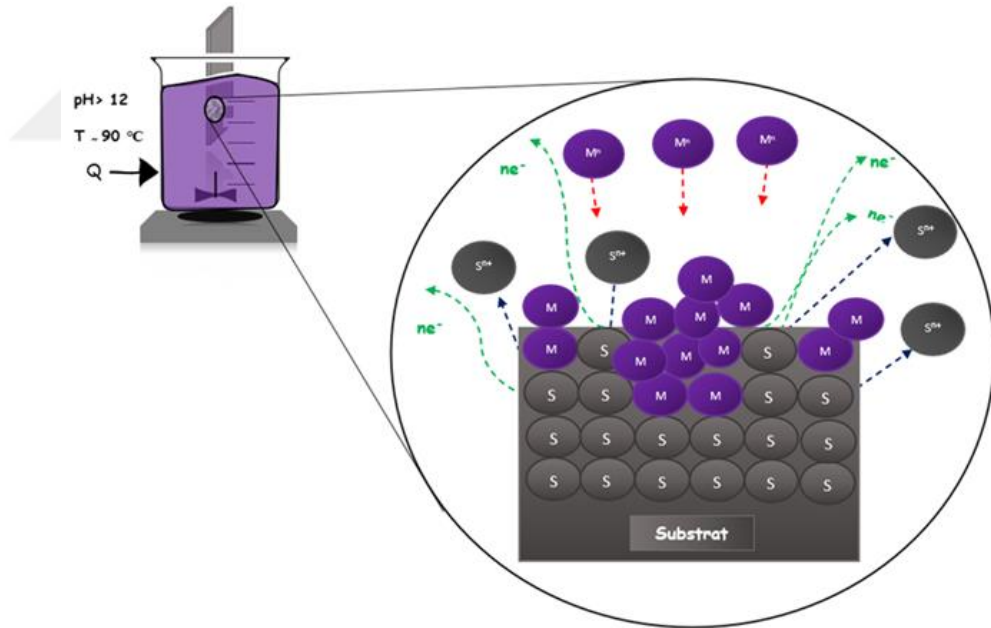
1.2.3.4. Sertlik Özellikleri

Akımsız nikel kaplamaların tribolojik özellikleri arasında, sertlik en önemli faktörlerden biridir. Kaplamanın fosfor ve bor içeriği, ısıli işlemin uygulandığı sıcaklık ve

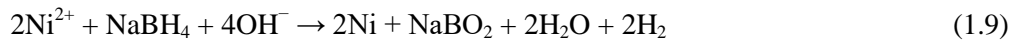
süre, kaplama sertliğini belirleyen ana faktörleri oluşturur. Bor bazlı nikel kaplama banyoları ile kaplanan malzemelerde, bor içeriği arttıkça, kaplamanın sertliği artarken, fosfor bazlı kaplamalarda durum tam tersidir. Bunun yanında, ısıl işlem, nikel borür veya nikel fosfat gibi ara bileşenlerin oluşmasını sağladığından, kaplamaların sertliğindeki artışlara katkı sağlar. Isıl işlem uygulaması, nikel-fosfor kaplamalarda sertlik değerini, 450-800 HV değerinden 850-1100 HV değerine kadar arttırırken, nikel-bor kaplamalarda, 550-750 HV değerinden 1100-1200 HV değerine kadar arttırabilir (Çapkın, 2014).

1.2.4. Akımsız Nikel-Bor Kaplama Mekanizması

Katalitik altlık üzerine akımsız nikel-bor kaplamaların birikmesini başlatan iki mekanizma vardır. İlk mekanizmada, indirgeme maddesinin müdahalesi olmadan, altlık ile gerçekleşen redoks tepkimesidir (Delaunois,2000). Bu yer değiştirme reaksiyonu, substratın az miktarda çözünmesiyle ilişkilidir ve bu tepkime sonucunda altlık yüzeyinde çok ince nikel tabakası oluşur. Devam eden mekanizmada ise, substratın katalitik aktivitesi sonucu, indirgeme maddesinin oksidasyonu kolaylaşır ve nikel tuzları indirgenerek substrat yüzeyinde ince nikel tabakası oluşturur (Shakoor ve ark., 2016).



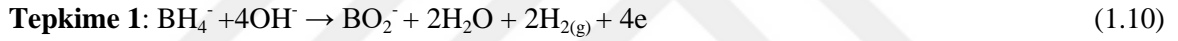
Şekil 1.3. Akımsız kaplama mekanizması



Vitry ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, altlıklar üzerinde bulunan çizikler ve yüzey kusurlarında 15.saniyede nodül oluşumu gözlemlenmiştir. 90-360 saniye aralığında nodüllerde büyüme gözlemlenmiştir. İlk 30 dakikaya kadar nodül boyutunda incelleme gözlemlenmiştir ve kaplamanın homojenliğinde iyileşme meydana gelmiştir. 60 dakika sonunda, sütunlar arasındaki boşluklar küçük nodüller ile dolmuştur ve tipik karnabahar yapısı meydana gelmiştir (Vitry ve ark., 2012). Biriktirme işleminin basamakları şu şekilde özetlenebilir:

- 1.) Substrat yüzeyinde, çok az nikel birikmesine rağmen, nodüllerin meydana gelmediği kısa süren indüksiyon periyodu
- 2.) Substrat yüzeyinde, sürekli ve ince yapıda bir katman oluşumu
- 3.) Substrat yüzeyinde nodül oluşumu
- 4.) Oluşan kaplamanın sıkışması ve birikmesi
- 5.) Substrat üzerindeki farklı noktalarda fazların çekirdeklenerek büyümesi ve sütunlu yapının oluşumu

Biriktirme işleminde meydana gelen reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:



Tepkime 1, dört elektronun salınmasıyla, nikel iyonunun indirgenmesini sağlayan 3. tepkimeyi meydana getirir. Tepkime 2, film yapısında biriken borun varlığından sorumludur. Tepkime 4 ise güçlü alkali yapıda olan kaplama banyosunda suyun indirgenmesi için gerekli reaksiyondur (Anik, Körpe, & Şen, 2008).

1.2.5. Bor İçerikli Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Bileşenleri

Akımsız nikel kaplama prosesi, katalitik etkiye sahip substrat yüzeyinde, nikel iyonlarının, indirgeme ajanının varlığında indirgenerek, nikel metalini oluşturması ilkesine dayanır. Katalitik etki gösteren nikel metalinin yüzeyinde de reaksiyon devam eder. Akımsız nikel kaplama banyolarında her bir bileşenin farklı görevi vardır. Optimum indirgeme oranını ve maksimum birikme miktarını elde edebilmek için her bir parametrenin dikkatli bir şekilde

kontrol edilmesi gerekir. Katalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile nikel kaplama banyoları için gerekli bileşenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Mallory & Hajdu, 1990).

1.2.5.1. Nikel İyon Kaynağı

Nikel katyon kaynağı sağlamak için, Nikel Sülfat, Nikel Klorür, Nikel Asetat, Nikel Sülfamat, Nikel Hipofosfit gibi çözünebilir nikel tuzları kullanılmalıdır. Kaplama çözeltisindeki nikel iyonlarının varlığı, nikel borür oluşmasını sağlayan aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir.



Nikel iyonunun konsantrasyonu, altlık üzerine biriken kaplamanın kalınlığı ve birikme oranı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Ni^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla biriken nikel, bor içeriğini de arttırmaktadır (Krishnan, 2006).

1.2.5.2. İndirgeme Maddesi

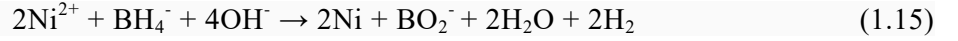
Akımsız nikel kaplama banyolarında, indirgeme maddesi olarak genellikle, sodyum hipofosfit, sodyum borhidrür, aminobor ve hidrazin kullanılır. Çizelge 1.3.'te nikel indirgeyici maddelerin özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. Nikel indirgeyici maddeler ve özellikleri

İndirgeyici Madde	Molekül Kütlesi (g/mol)	pH aralığı	E ₀ (Volt)
Sodyum Hipofosfit (NaPO ₂ H ₂)	106	4-6	0,499
		7-10	1,57
Sodyum Borhidrür (NaBH ₄)	38	12-14	1,24
DMAB ((CH ₃) ₂ NHBH ₃)	59	6-10	-
Hidrazin (H ₂ NNH ₂)	32	8-11	1,16

Sodyum borhidrür, akımsız nikel kaplama çözeltilerinde kullanılabilecek en etkili ve kuvvetli indirgeme maddesidir. Suda çözünlüğü olan tüm borhidrür bileşenleri indirgeyici olarak kullanılabilir. Borhidrürün hidrolizi, nötr ve asidik ortamda çok çabuk gerçekleşir. Serbest nikel iyonlarının varlığı, nikel borür oluşumuna sebep olur. Dolayısıyla, pH aralığının 12-14 değerleri arasında tutulması gereklidir. Bir mol borhidrür ancak 1 mol nikeli indirgeyebilir. 1 kg nikelin indirgenebilmesi için 0,6 kg borhidrüre ihtiyaç duyulur. Borhidrür bazlı kaplamalarda elde edilen birikintilerde bor oranı kütlece %3-8 aralığındadır. Uygulama koşullarına uygun kompleksleştirici maddeler seçilerek nikel hidroksitin çökmesi engellenir. Bu amaçla seçilen kompleks oluşturucular, birikme hızı üzerinde olumsuz etkiye sebep olabilir. Uygulama sıcaklığı 90-95 °C olan biriktirme banyolarında kaplama hızı genellikle

25-30 µm/s değerleri arasındadır. Biriktirme sırasında kaplama çözeltisinin pH değerinin 12'nin altına düşmesini engellemek için, periyodik aralıklarla çözelti pH'ı kontrol edilmelidir ve gerektiğinde alkali hidroksit ilavesi yapılmalıdır. Eğer banyo pH'ı 12'nin altına düşerse çözeltide ayrışmalar gerçekleşebilir ve kaplama banyosu bozulabilir. Bu nedenle borhidrüllü kaplama banyolarına uyumlu kaplanacak malzemelerin seçilmesi önem taşımaktadır. Akımsız yöntem ile kaplanan Ni-B kaplama prosesinin reaksiyonları aşağıdaki denklemler ile gösterilebilir (Shakoor ve ark., 2016):

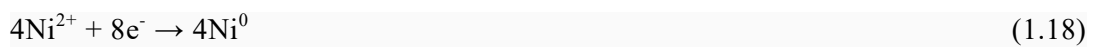
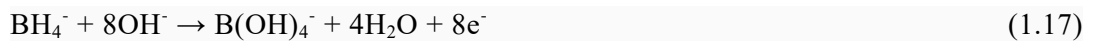


1 numaralı reaksiyon, nikel iyonlarının azalıp, nikelin birikmesinden sorumlu iken, 2 numaralı reaksiyon, kaplamanın bor içeriğinin nasıl sağlandığını göstermektedir.

Amino borlar, akımsız nikel kaplama proseslerinde, dimetil amino bor ve dietil amino bor olmak üzere iki bileşenle sınırlıdır. Dimetil amino bor sulu çözelti ortamlarda kolaylıkla çözünürken, dietil amino borun kısa zincirli yapıya sahip alifatik alkol içerisinde karıştırılması gerekir. Amino borlu banyoların pH aralığı 6-9, çalışma sıcaklığı ise 50-80 °C arasındadır. Bu özelliklerinden dolayı, amino borlu banyolarda metal olmayan ve plastik yüzeylerin kaplanması uygundur. Kaplanan katmanın bor içeriği, %0,1-5 aralığındadır (Evans & Schlesinger, 1994). Bu tez çalışmasında, akımsız kaplama yöntemi ile, çelik levha üzerine, nikel-bor-kalay kaplaması gerçekleştirileceği için, nikel-bor içerikli kaplama banyolarındaki parametrelerin etkileri, indirgeyici olarak kullanılan borhidrüre göre açıklanmıştır.

1.2.5.3. Borhidrür Konsantrasyonunun Etkisi

Kaplama hızı üzerinde etkisi olan diğer parametre de kaplama banyosunun borhidrür konsantrasyonudur. Bazı çözeltilerde BH_4^- iyonunun ayrışması için gerekli reaksiyon aşağıdaki verilmektedir (1.17). Burada, her bir borhidrür iyonu teorik olarak dört nikel iyonunu indirgeyebilir (1.18). Toplam reaksiyon Eşitlik 1.19'da gösterilmektedir (Mallory & Hajdu, 1990).



Yapılan çalışmalarda, BH_4^- konsantrasyonunun artmasıyla banyo stabilizasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek oranda borhidrür kullanımı gerektiren kaplama uygulamalarında, banyo sıcaklığının bir miktar düşürülmesi, banyo stabilizasyonu üzerinde olumsuz bir durum yaratmamıştır. Fakat bu durum sonucunda kaplama hızında dikkate değer bir azalma gözlemlenmiştir. Bu gibi durumlarda, kaplama çözeltilisine, potasyum veya sodyum hidroksit eşliğinde kısa süreli aralıklarla indirgeme maddesi ilave edilmesi, kaplama çözeltilisinin pH'ının ve birikme hızının yanında borhidrür anyonunun konsantrasyonunu kontrol altına aldığı bilinmektedir (Baskaran ve ark., 2006).

1.2.5.4. Kompleks Yapıcı

Kompleks yapıcı ile, nikel iyonları kompleks oluşturur ve nikel borat veya nikel fosfat çökmesinin önüne geçilir. Ayrıca kompleksleştirici, tampon görevi görerek pH'ın hızlı bir şekilde düşmesini önler. Kompleksleştirici ile banyo çözeltilerinin kendiliğinden ayrışmasının önüne geçilir ve bu sayede indirgeme sadece katalitik yüzey üzerinde oluşur. Kompleks yapıcılar aynı zamanda redüksiyon sırasında açığa çıkacak olan hidrojen iyonlarının ani bir şekilde banyo pH'ının düşmesini engelleyerek tampon görevi görür. Kaplama çözeltisi içerisinde bulunan nikel tuzlarının ve nikel hidroksitin çökmesini önlemek için, belirlenen pH aralığında, ortamda bulunan nikel iyonlarının serbest halde bulunmasını kolaylaştıran kompleks yapıcı maddeler kullanılmalıdır. Kullanılan kompleks yapıcıya bağlı olarak kaplama katmanının iç gerilmeleri ve porozitesi büyük ölçüde değişiklik gösterir. Kompleks oluşturucular genellikle organik asitlerden ve bunların tuzlarından oluşur ve banyonun kararlı yapısını korurlar. En çok bilinen kompleksleştiriciler, etilendiamin ve etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) borhidrürlü kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Ulu,2019). Nötr veya pozitif yüke sahip ve tamamen koordine nikel komplekslerinin oluşumu, indirgeme prosesinin meydana gelmesi için gerekli ortamı sağlar. Bu kompleksin yapısından ötürü, borhidrür iyonunun veya su moleküllerinin, nikel katyonuna erişmesi önlenmiş olur. Dolayısıyla, çözelti içerisinde homojen reaksiyonların meydana gelme ihtimali oldukça azdır. Kompleksin pozitif yüklü veya nötr oluşu, katalitik olan metal yüzeyinde, negatif yüke sahip katodik alanlarda, kompleksin absorpsiyonunu sağlamaktadır. Yüksek derişimlerde kompleksleştirici madde kullanımının kaplama oranını düşürdüğü önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Narayanan & Seshadri, 2004).

1.2.5.5. Stabilizatör

Akımsız nikel kaplama çözeltileri stabilizatörler eklenmeden uzun süreler boyunca normal çalışma koşulları altında kullanılabilir ancak çözeltideki bileşenler her an kendiliğinden ayrışabilir. Çözeltideki bu ayrışma genel olarak açığa çıkan hidrojen gazının hacmindeki artış veya siyah bir çökeltinin ortaya çıkması ile gerçekleşmektedir. Bu çökelti,

kullanılan indirgeyici maddenin türüne göre nikel fosfit veya nikel borür parçacıklarından oluşabilir. Kullanılan stabilizatör çözeltideki aktif çekirdekleri maskeler ve ayrışmasını önler. Dengeleyici maddeler, bu tür kaplama banyolarında, yüksek banyo sıcaklığı ve yüksek BH_4^- iyonu konsantrasyonlarında bile kaplama çözeltisinin kararlılığını sağlayabilmiştir. Akımsız nikel kaplama banyolarında, biriktirme işlemi sırasında bazı sınırlamalar dezavantaj olarak karşımıza çıkabilir. Kaplama esnasında meydana gelen reaksiyonların oluşabilmesi için, hazırlanan borhidrür bazlı çözeltinin pH değeri 12'nin üzerinde olmalıdır. Bundan dolayı, kaplaması yapılacak malzemelerin, yüksek alkali kaplama banyolarına ve yüksek çalışma sıcaklığına karşı dirençli malzemeler olması gerekmektedir. Ayrıca, talyum ve kurşun içeren bileşenlerin zararlı doğasından ötürü, alternatif başka proseslerin tercih edilmesi gerekmektedir (Dominguez-Rios ve ark., 2012).

1.2.5.6. pH Düzenleyici

Çözeltinin pH'ını çalışma boyunca sabit tutar ve çözeltinin pH'ını ayarlar. Borhidrür anyonu, nötr ve asidik ortamlarda hidrolize uğramaktadır.



Ancak borhidrür bazlı kaplama banyolarında, nikel ve borhidrür iyonlarının bulunduğu sulu bir çözeltinin pH'ı 12 ile 14 arasında tutularak nikel borür bileşiklerinin oluşmasının önüne geçilir.

1.2.5.7. Kaplama Sıcaklığı

Sıcaklık faktörü, katalitik reaksiyonlarda, kaplama hızını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Akımsız kaplama çözeltisine aktarılan ısı, kaplamanın gerçekleşmesinde büyük rol oynamaktadır. Bu enerji, kaplama banyosu kinetiği ve birikme hızı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Asidik, hipofosfit banyolarında biriktirme hızı 65 °C'nin altındaki değerlerde oldukça düşüktür. Sıcaklığın artmasıyla birikme hızında artış gözlenir. Bazik, bor bazlı banyolarda ise, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde, kaplama çözeltilerinin kararsız durum sergilemesi ve bozulması söz konusudur. Bor içerikli kaplama banyolarının optimum sıcaklığı 80-95 °C aralığında iken, aminobor bazlı kaplama banyolarında çalışma sıcaklığı 60-70 °C aralığındadır.

1.2.6. Akımsız Nikel-Bor Kaplamalara Kalay İlavesinin Etkileri

Kalay, yer kabuğunun magmatik kayalarında %0,001 oranında bulunan, gümüşümsü gri renkte, atom numarası 50, kimyasal sembolü Sn olan bir elementtir. Periyodik tablonun 14.

grubunda yer alan kalay elementi, geçiş metalidir. +2 ve daha kararlı olan +4 değerlikli iki oksidasyon durumuna sahiptir. β -allotrop, oda sıcaklığında daha kararlı yapıya sahiptir, işlenebilir bir metaldir, gümüşü beyaz renktedir ve düşük sıcaklıklarda kübik yapıya sahip olan α -kalaya dönüşür. Kalay, atmosferik şartlarda kolaylıkla okside olmamasından dolayı korozyondan korumak amacıyla diğer metallerin kaplanması yaygın olarak kullanılır. Bu özelliğinden dolayı, çok geniş kullanım alanına sahiptir. Kalay içerikli alaşım kaplamalar, metal malzemelerin korozyon direnci, geometriden bağımsız birikme homojenliği, lehimlenebilirliği, aşınma ve ısı direnci ve sertliği nedeniyle mekanik, elektronik ve kimya endüstrisi uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Bu özelliklerinden dolayı Sn-Ni alaşımı, taşınabilir elektronik cihaz parçalarında, otomotiv endüstrisinde kullanılan kaporta, radyatör, motor yatakları hava ve yağ filtrelerinde, süper iletken mıknatıslarda, manyetik kayıt sistemlerinde, baskılı devre kartlarının yüzey kaplamalarında ve güç kaynağı olarak kullanılan lityum iyon pillerde elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Fakat, akımsız nikel-bor kaplamalara kalay ilavesinin karmaşık bir prosese sahip olmasından dolayı, bu alanda sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Mevcut çalışmalarda da elektriksiz yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen kaplamaların Sn içeriği kütlece en fazla %42 oranındadır. Sn-Ni alaşımları ne kadar fazla Sn içeriğine sahip ise, alaşımın ıslanabilirlik özelliğinin o kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle pratik uygulamalarda Sn-Ni alaşımlarının Sn oranına dikkat edilmelidir. Yapılan çalışmalarda, akımsız nikel kaplama banyosuna sadece tiyoüre ilave edilmesinin sonucunda, nikelin birikmeye devam ettiği fakat reaksiyonun itici gücünün giderek zayıflamasından dolayı kalay birikme hızının yavaş yavaş azaldığı gözlemlenmiştir. Çünkü kalay, nikelden farklı olarak otokataliz özelliğe sahip değildir. Bu nedenle, Sn-Ni alaşımının sürekli olarak birikmesini sağlayabilmek için kaplama banyosuna indirgeyici bir maddenin ilave edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir. Sn-Ni alaşımı ile yapılan kaplamanın korozyon önleme özelliğinin, akımsız yöntem ile kaplanan nikel ve akımsız yöntem ile kaplanan kalaydan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Korozyon potansiyeli ve korozyon akımı incelendiğinde düşük Sn içerikli Sn-Ni alaşımının korozyon önleme özelliğinin yüksek Sn içerikli Sn-Ni alaşımının korozyon önleme özelliğine göre daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Kong ve ark., 2009). Kalay, metal iyonlarının indirgenmesinde katalizör görevi görmediğinden dolayı, alt tabaka üzerinde tatmin edici kalınlıkta bir film oluşturmak mümkün değildir. Sn^{2+}/Sn standart redoks potansiyeli, Ni^{2+}/Ni potansiyelinden daha pozitif olmasına rağmen, bu kataliz eksikliğinden dolayı, akımsız yöntemle kalayın kaplanması önemli ölçüde zorlaşmaktadır. Bundan dolayı, akımsız Sn kaplama uygulamalarında, alt tabakanın özellikleri önemlidir (Huttunen-Saarivirta & Tiainen, 2005). Kaplama banyosu, kaplama süresince karıştırılmazsa, çözelti-katı arayüzündeki Sn^{2+} konsantrasyonu zamanla azalır ve Sn^{2+} iyonları yerine hızlı bir şekilde Ni^{2+} iyonlarının indirgenmesi gerçekleşir. Sn^{2+} konsantrasyonunun

düşük olması durumunda, nikel daha fazla yüzeye indirgenir, kaplama hızı düşer ve film kalınlığında azalma gözlemlenir (Gunji ve ark., 2021).

1.3. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında, endüstriyel alanlarda yaygın kullanım alanına sahip olan C1010 çelik yüzeyine, kimyasal indirgeme yoluyla nikel-bor-kalay alaşımı biriktirilmiştir. Akımsız kaplama tekniği ile çeliğin var olan özellikleri iyileştirilmeye ve malzemeye spesifik özellikler kazandırılmaya çalışılmıştır. Harici bir elektrik akımı kullanılmadan yüzeyde homojen bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Kaplama sonrası uygulanan ısıtma işlem süresi, daldırma süresi, indirgeme maddesinin derişimi ve kalay iyon kaynağı miktarlarının kaplama işlemine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda C1010 çelik üzerine elde edilen Ni-B-Sn kaplaması için uygun koşullar belirlenmiştir. Elde edilen kaplamaların korozyona karşı etkinliği elektrokimyasal analizler ile karakterizasyon çalışmaları ise SEM-EDX, XRD analizleri ile incelenmiştir. Hazırlanan kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve korozyona karşı etkinlikleri belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Anik ve ark., (2007) yapmış oldukları çalışmada, borhidrür, talyum asetat, etilendiamin ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarının ve banyo sıcaklığının kaplama hızına etkisini sistematik olarak araştırmışlardır. Talyum asetat ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarındaki artış sonucunda, kaplama hızı artmıştır. 90 g/L etilendiamin konsantrasyonunun altında, kaplama etkinliği oldukça düşükken, 90 g.L⁻¹ üzerindeki konsantrasyonlarda kaplama hızı azalmıştır. 85 °C' nin altındaki sıcaklıklarda, kaplama hızı çok düşükken, 85 °C' nin üzerindeki sıcaklıklar kaplama hızına etki etmemiştir. Kaplamaların bor içeriği, borhidrür konsantrasyonu ve kaplama banyosunun sıcaklığının artmasıyla artarken, talyum asetat ve etilendiamin konsantrasyonlarının artmasıyla azalmıştır. Optimum sodyum hidroksit konsantrasyonu 50 g/L olarak belirlenmiştir. Daha yüksek NaOH konsantrasyonuna karşı duyarsız kalmıştır. Bor içeriğinin artmasıyla, Ni-B filminin korozyon direncinde ve mikrosertliğinde artış gözlenmiştir. Isıl işlem, mikrosertlikte iyileşme sağlarken, Ni-B filminin amorf özelliklerinin kaybolması ve Ni-B bileşik fazlarının oluşumu nedeniyle, korozyon direncinde azaltıcı etki göstermiştir. SEM görüntüleri ile kaplama sonrasında karnabahar yapısı gözlenmiştir. 350 °C' de 1 saat ısıl işlem sonucunda, Ni-B filmi kristalleşmiştir ve Ni₃B fazı oluşmuştur. 450 °C' de 1 saat ısıl işlem ile film yapısında, Ni₃B fazına ek olarak, Ni₂B fazı oluşmuştur. Film yüzeyinde, yeni faz oluşumu ile ilişkili mikro çatlakların oluşumunun, korozyon direnci üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Mikrosertlik değeri, ısıl işlem öncesi, 764 VHN₁₀₀ iken, 350°C' de 1 saat ısıl işlem uygulanması sonucu, 893 VHN₁₀₀ değerine ulaşmış olup, 450°C' de 1122 VHN₁₀₀ değerine çıkmıştır. Isıl işlem sonucu, mikrosertlikteki bu artışın, Ni-B fazı oluşumlarından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Kong ve ark., (2009) yaptıkları çalışmada, akımsız kaplama tekniğini kullanarak, bakır yüzey üzerine, Sn-Ni alaşımı biriktirmişlerdir. Hazırlanan kaplama banyosunda, kompleks yapıcı olarak tiyoüre ve indirgeme ajanı olarak, sodyum hipofosfit kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, XRD, SEM, EDS analizleri yapılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile korozyon direnci incelenmiştir. Optimum kaplama koşullarında, Sn-Ni tabakasının Sn içeriği, ağırlıkça % 60' a ulaşmıştır. Tiyoüre konsantrasyonunun 60 g/L' ye kadar artmasıyla birikme hızının önce arttığını, ardından artan konsantrasyonla azaldığını gözlemlemişlerdir. 60 g/L' den düşük tiyoüre konsantrasyonlarında, tiyoüre konsantrasyonunun arttıkça Cu⁺/Cu elektrot potansiyelinin azaldığı, ancak 60 g/L' den yüksek konsantrasyonlarda tiyoürenin kalay ve nikel iyonları ile kompleksleşmesi ile serbest kalay ve nikel iyonlarının konsantrasyonunun azaldığı ve birikme hızının azaldığı bildirilmiştir. Bundan dolayı, optimum tiyoüre konsantrasyonu 60 g/L olarak belirlenmiştir. Sn-Ni alaşımındaki Sn içeriği, 20 g/L SnCl₂ konsantrasyonuna kadar, önce arttığı, ardından azaldığı gözlemlenmiştir. 60 g/L'den yüksek sodyum hipofosfit konsantrasyonlarında, kaplama banyosunun yüksek sıcaklıkta kararsız olduğu gözlenmiştir. 50-90 °C arasındaki sıcaklık artışlarında, alaşımdaki kalay içeriği azalırken, nikel içeriğinin arttığı

bildirilmiştir. Kaplama sıcaklığının artmasıyla, nikel içeriğindeki bu artış, kaplamaların daha parlak olmasını sağlamıştır. Kaplama banyosunun pH değerinin artmasıyla, sodyum hipofosfitin indirgeme gücü daha da artmıştır. 23,08°, 32,88°, 40,64°, 47,24° tepe noktalarına ait pikler, NiSn(OH)₆ ile tanımlanmıştır. Yüze morfolojisi incelendiğinde, 2 µm büyüklüğünde nodüller görülmüştür. Kalaya ait yumrular, portakal kabuğu görünümüne sahipken, nikel yumrularının küresel olduğu gözlenmiştir. Kaplamaların korozyon önleyici özellikleri incelendiğinde, Sn-Ni alaşımının, nikel kaplamadan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük Sn içeriğine sahip Sn-Ni alaşımının korozyon önleme kabiliyetinin, yüksek Sn içeriğine sahip Sn-Ni alaşımından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Akımsız yöntemle kaplanan Sn-Ni alaşımı, akımsız yöntemle kaplanan nikel ve kalaya göre, %3,5 NaCl çözeltisinde, iyi bir korozyon önleme özelliği sergilediği rapor edilmiştir.

Kanta ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada, yumuşak çelik levhalar üzerine akımsız kaplama yöntemiyle, Ni-B biriktirmişlerdir. Kaplama kalınlığı yaklaşık 30 µm olarak ölçülmüştür. Kaplamalar, XRD, SEM, EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların mekanik performanslarını iyileştirmek için, %95 Ar ve %5 H₂ içeren atmosferik bir ortamda 400°C' de 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. 400°C' de 1 saat boyunca uygulanan ısıl işlem ile, Ni-B birikimi kristalleşmiştir ve Ni₃B fazı ortaya çıkmıştır. Ni-B kaplamaların korozyon direnci potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal deneyler, oda sıcaklığında, üç elektrotlu hücrede, 0,1 M NaCl çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri, dinamik tarama tekniği ile ölçülmüştür. Elektrot potansiyeli 10 mV/dk hızında -250'den +600 mV /ADP' ye yükselmiştir. EIS ölçümleri, 10⁵ - 10² Hz frekans aralığında, 5 mV'lik sinüzoidal sinyal ile gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon testleri ve 0,1 M NaCl çözeltisine daldırma sonrasında aşınmış kaplamaların gözlenmesi, kaplamanın korozyona karşı duyarlılığının sütunlar arası bölgelerle bağlantılı olduğunu göstermiştir. Daha az yoğunlukları ve farklı kimyaları nedeniyle nikel ve demir arasında galvanik eşleşmenin oluşması, kaplamanın korozyona karşı duyarlı olmasının nedeni olarak rapor edilmiştir.

Vitry ve ark., (2012) tarafından yapılan çalışmada, akımsız kaplama yönteminin başlatılmasından sorumlu mekanizma tanımlanmıştır. Levha halindeki yumuşak çelik (St-37) tabakalar üzerine akımsız kaplama yöntemiyle nikel biriktirmek için diğer tüm koşullar aynı tutulup, indirgenme ajanı içermeyen ve indirgeme ajanı içeren, sodyum borhidrür bazlı iki farklı kaplama banyosu tasarlanmıştır. Kaplama banyosu kurşun tungsten ile stabilize edilmiş olup, sıcaklık 95 °C' de tutulmuştur. Kaplaması yapılan örneklerin karakterizasyonu SEM, EDX, XPS analizleri ile yapılmıştır. İndirgeme ajanı içermeyen kaplama banyosuna daldırılan levhaların yüzeyinde nikel ile demirin yer değiştirmedeği tespit edilmiştir. İndirgeme ajanı içeren, sodyum borhidrür bazlı kaplama banyosunda, borhidrür iyonunun, tortu başlangıcı için ana faktör olduğunu doğrulamışlardır. SEM görüntüleri ile kaplama sonrasında karnabahar yapısı gözlenmiştir. Katalizlenmemiş çelik taban üzerinde, akımsız yöntem ile nikel-bor biriktirme sürecinin iki olası

mekanizması olduğunu bildirmişlerdir. İlk mekanizmada alt tabakanın katalitik aktivitesi nedeniyle, indirgeyici maddenin oksidasyonu ve çok ince bir nikel tabakasını oluşturan nikel iyonlarının indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Devam eden ikinci mekanizmada alt tabakanın yer değiştirme reaksiyonu ile ultra ince nikel tabakasının oluşumu rapor edilmiştir.

Srinivasan ve ark., (2013) biyolojik olarak parçalanabilen akımsız nikel-bor banyosunun gelişimini ve karakteristik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Banyo bileşenlerinin, sıcaklığın ve pH'ın biriktirme hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaplaması yapılan örneklerin karakterizasyonu SEM, XRD, X-Işını Floresans Spektrometresi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi analizleri ile yapılmıştır. Metal iyon kaynağı olarak nikel metan sülfonatin kullanılması, tortuların kaliteleri üzerinde olumsuz etki bırakmamıştır ve banyo ömrüne katkı sağlamıştır. Akımsız yöntemle kaplanan bakır ve yumuşak çelik levhaların korozyon direnci, kaplama sonrası ısıl işlem görmüş levhalarla karşılaştırılmıştır. Kaplama tortularının korozyon direnci, %3,5 NaCl çözeltisinde, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans çalışmaları ile değerlendirilmiştir. 400 °C' de 1 saat boyunca uygulanan tavlama işlemi sertlikte, dolayısıyla aşınma direncinde artış sağlamıştır. Fakat ısıl işlem, tortuların kristallliğini indükler ve bu da aktif korozyon bölgelerinin sınırlarını arttırır. Ni-B tortusunun amorf doğası, daha yüksek korozyon direnci sağlar. Bu da ısıl işlem görmemiş levhaların korozyon direncinin daha yüksek olduğunu gösterir. Kaplanmış örneklere uygulanan ısıl işlem, sertlik değerini 682 VHN değerinden 1102 VHN değerine çıkarmıştır. Sertlik değerindeki bu artış Ni₃B fazının çökmesinden kaynaklanmaktadır. Isıl işlem görmüş Ni-B levhalarının aşınma direncinin, ısıl işlem görmemiş levhalardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüleri ile kaplama sonrasında karnabahar yapısı gözlenmiştir. NiB kaplamaların SEM görüntüsü yarı parlak görünürken, ısıl işlem sonrası mat görünüm gözlenmiştir. NiB tortusunun XRD modeli, kaplamanın şekilsiz doğasının göstergesi olan tek bir geniş tepe noktası sergiler. Isıl işlem görmüş NiB tortusunun XRD modeli, nikel için tepe noktalarının yanı sıra, Ni₃B fazının keskin tepe noktalarını ortaya çıkarmıştır. Optimum konsantrasyonda, %95,06 Ni ve % 4,94 B değerleri rapor edilmiştir.

Rezagholizadeh ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada, Ck45 çeliği üzerine, Ni-P/Ni-B-B₄C ikili kompozit kaplamayı, akımsız kaplama işlemi ile biriktirmişlerdir. Dupleks kaplamalar, iç katman olarak Ni-P içeren ikili banyolar (asidik hipofosfit ve alkali borhidrürle indirgenmiş nikel banyoları) kullanılarak hazırlanmıştır. Isıl işlem ile, amorf yapıdan nano kristalize yapılar elde edilmiştir. SEM görüntüleri ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında, Ck45 altlık üzerinde, çift yönlü arayüzün tek tip olduğu ve katmanlar arasındaki uyumun iyi olduğu gözlenmiştir. Ni-P/Ni-B-B₄C kaplamanın mikrosertliği ve korozyon direncinin Ni-B-B₄C ve Ni-P kaplamalara göre daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Bonin ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada, kalay klorürün banyo stabilizasyonu ve Ni-B kaplamalar üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Akımsız kaplama banyolarında, stabilizatör olarak kurşun tungstat kullanılmasına alternatif olarak SnCl₂ kullanımını önermişlerdir ve kalay klorürün

farklı konsantrasyonlardaki stabilizasyon etkisini test etmişlerdir. Stabilizatör konsantrasyonunun banyo ömrü üzerindeki etkisini belirlemek için stabilite testi uygulanmıştır. Çözeltideki ilk koyu çökeltilerin ortaya çıktığı zamana kadar geçen süre kaydedilir. Kalay klorürün kaplama çözeltisine eklenmesi, altlık üzerindeki kaplama oranını da arttırmıştır. Kalay ilavesi banyo ömründe, önemli bir artış sağlamıştır. Stabilizatör konsantrasyonu, 10^{-9} mol/L' den 10^{-5} mol/L' ye çıkarıldığında, banyo ömrü 300s' den 900s' ye ulaşmıştır. 10^{-4} mol/L konsantrasyonda, ayrışma 7200s sonra gözlemlenirken, 10^{-3} mol/L konsantrasyonda, 25200s sonra ayrışma gözlemlenmiştir. Korozif özellikleri test etmek amacıyla, nötr tuz püskürtme testi uygulanmıştır. Yumuşak çelik kaplı numunelerin yüzeyinde 48 saate kadar gözle görülür korozyon çukurları gözlenmemiştir. Stabilizatör konsantrasyonunun artmasıyla daha ince bir karnabahar yapısına ulaşılmıştır. Stabilizatörün yüksek konsantrasyonu, daha homojen bir kalınlık ve daha az pürüzlü kaplamalar ortaya çıkarmıştır. Yüksek kalay konsantrasyonu durumunda korozyona karşı etkileyici direnç gözlemlendiği rapor edilmiştir. **Gawad ve ark., (2019)** yaptıkları çalışmada, akımsız kaplama yöntemiyle Ni-B ikili ve Ni-B-Sn üçlü alaşım nano kaplamaları borhidrür bazlı kaplama banyosunda alüminyum (7075-T6) yüzeyi üzerine biriktirmişlerdir. Kaplamalar SEM, EDS, XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların elektrokimyasal performansı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak %3,5 NaCl ortamında incelenmiştir. Ni-B ikili kaplamalara kalayın eklenmesiyle kaplamaların sertlik ve aşınma direncinde artış gözlenmiştir. Kalayın, Ni-B kaplamalara entegre edilmesiyle, elektrokimyasal korozyon performansında iyileşme olduğu bildirilmiştir. SEM görüntülerinde tipik karnabahar görüntüsü elde edilmiştir. Bu tür yüzey morfolojisi, temas alanını azaltarak kaplamanın aşınma direncini artırır. Ni-B ikili kaplamanın sertlik değeri kalayın eklenmesiyle 1120 HV değerinden 1268 HV değerine yükselmiştir. Isıl işlemin uygulanmasıyla Ni-B-Sn kaplamalarda daha yüksek aşınma direnci elde edilmiştir. Kalay konsantrasyonu arttıkça, korozyon özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Kalay parçacıkları tane sınırı alanında iyi bir şekilde dağılır ve böylece kaplama tabakasındaki kusur sayısını azaltır. Tabakayı daha kompakt ve daha az geçirgen hale getirir. Bu da korozif çözelti ile kaplama matrisi arasındaki temas alanını azaltır. Ni-B matrisine kalay parçacıklarının eklenmesinin çok daha iyi mekanik özellikler sunduğu ve korozyon direncini geliştirdiği rapor edilmiştir.

Gunji ve ark., (2021) yaptıkları çalışmada, akımsız kaplama yöntemiyle, demir plaka üzerine üçlü Ni-Sn-B alaşım filmi biriktirmişlerdir. Hazırlanan Ni-Sn-B alaşımli filmler, X-ışını kırınımı, X-ışını floresans ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sn^{2+} konsantrasyonu 0,03 ile 0,07 mol/L arasında olduğunda, atomik olarak düzenli bir Ni-Sn-B fazının olduğunu gözlemlenmişlerdir. Hazırlanan kaplamaların kimyasal direncini test etmek için, Ni-Sn-B alaşımli filmler, sırasıyla, NaOH ve H_2O_2 çözeltileri içerisine daldırılmıştır. Daldırma sonrası film kalınlığında sadece küçük bir azalma gözlenmiştir. Bu da Ni-Sn filminin son derece yüksek kimyasal dirence sahip olduğunu göstermektedir.

Algul ve ark., (2021) yaptıkları çalışmada, alüminyum altlık üzerine akımsız kaplama tekniğini kullanarak, NiBP polialaşımı biriktirmişlerdir. NiP, NiB ve NiBP kaplamalar arasındaki morfolojik ve sertlik özelliklerini karşılaştırmışlardır. Isıl işlem prosesinin akımsız nikel bazlı alaşımlarının nanoindentasyon davranışlarına etkisi incelenmiştir. NiBP polialaşımli kaplamalar, sodyum hipofosfit ve dimetilamino borandan oluşan iki farklı indirgeyici maddenin aynı anda kullanılmasıyla elde edilmiştir. İki farklı indirgeyici maddenin kullanılmasının, matristeki fosfor ve bor içeriğinin azalmasıyla birlikte nikelin indirgeme oranının artmasına katkıda bulunmuştur. Kaplamalı NiP, NiB, NiBP kaplamaların sertliği sırasıyla, 5,7064, 8,4621 ve 8,7622 GPa olarak elde edilirken, ısıl işlem sonrasında, NiP, NiB ve NiBP kaplamaların sertliği 7,0857, 10,0221 ve 9,9282 GPa' ya ulaşmıştır. NiBP kaplamalar, NiB kaplamalara göre daha düşük sertlik değerine sahipken, NiBP kaplama, NiP ve NiB kaplamalara göre daha iyi aşınma direnci gösterdiği rapor edilmiştir.





3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrotu: İşlem görmüş ve işlem görmemiş C1010 çelik elektrotlar, çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.1.'de C1010 çeliğinin elementel bileşimi verilmektedir.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan C1010 çeliğinin elementel bileşimi

Element	C	Fe	Mn	P	S
% Bileşim	0,08-0,13	99,18-99,62	0,30-0,60	0,04	0,05

Karşı Elektrot: 2 cm² yüzey alanına sahip platin (Pt) levha elektrot deneysel çalışmalarda karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Deneysel çalışmalarda, Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot referans olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Deneysel çalışmalarda işlem görmüş ve işlem görmemiş tüm çelik elektrotlarının elektrokimyasal analizi CHI 660D model elektrokimyasal analiz cihazında üç elektrot tekniği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, FEI, Quanta 650): Akımsız kaplama yöntemi ile kaplanan Ni-B-Sn kompozit malzemelerin yüzey morfolojisinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX): Kaplanan malzemelerin bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

X-ışını Kırınım Cihazı (XRD, Empyrean, Panalytical): Akımsız yöntem ile kaplanan mikro yapıdaki taneciklerin kristalografik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Hazırlanan çalışma elektrotlarının temizliği için kullanılmıştır.

Etüv: C1010 çelik elektrotların ve hazırlanan kaplamaların kurutulması için kullanılmıştır.

Fırın: Kaplanan malzemenin ısıtma işlemi için kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Kimyasallar

C1010 çelik elektrotların yüzey ön işlemlerinde ve kaplama çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2.'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Akımsız Ni-B-Sn kaplama deneylerinde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Kullanım Amacı	CAS Numarası	Safılık Derecesi	Fiziksel Özellikler	Kimyasal Yapısı
Nikel (II) Klorür Hekzahidrat (NiCl ₂ .6H ₂ O)	Nikel iyon kaynağı	7791-20-0	%98,0 Merck	Katı Yeşil Kokusuz	
Sodyum Borhidrür (NaBH ₄)	İndirgeyici Madde	16940-66-2	%98,0 Sigma-Aldrich	Katı Beyaz	
Etilendiamin (C ₂ H ₈ N ₂)	Kompleks yapıcı	107-15-3	%99,0 Sigma-Aldrich	Sıvı Renksiz	
Tiyüüre (CH ₄ N ₂ S)	Stabilizatör	62-56-6	%99,0 Sigma-Aldrich	Katı Beyaz Kokusuz	
Kalay (II) Sülfat (SnSO ₄)	Sn metali kaynağı	7488-55-3	%95,0 Sigma-Aldrich	Katı Beyaz Kokusuz	
Sodyum Hidroksit (NaOH)	pH düzenleyici	1310-73-2	%99,0 Sigma-Aldrich	Katı Beyaz Kokusuz	
Nitrik Asit (HNO ₃)	Ön İşlem ve Yüzey Aktifleştirme	7697-37-2	%65,0 Merck	Sıvı Sarımtırak Kekremsi Keskin Koku	
Aseton (C ₃ H ₆ O)	Yüzey Temizliği	67-64-1	%99,8 Merck	Sıvı Renksiz Aromatik	
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Yüzey Temizliği	64-17-5	%96,0	Sıvı Renksiz	

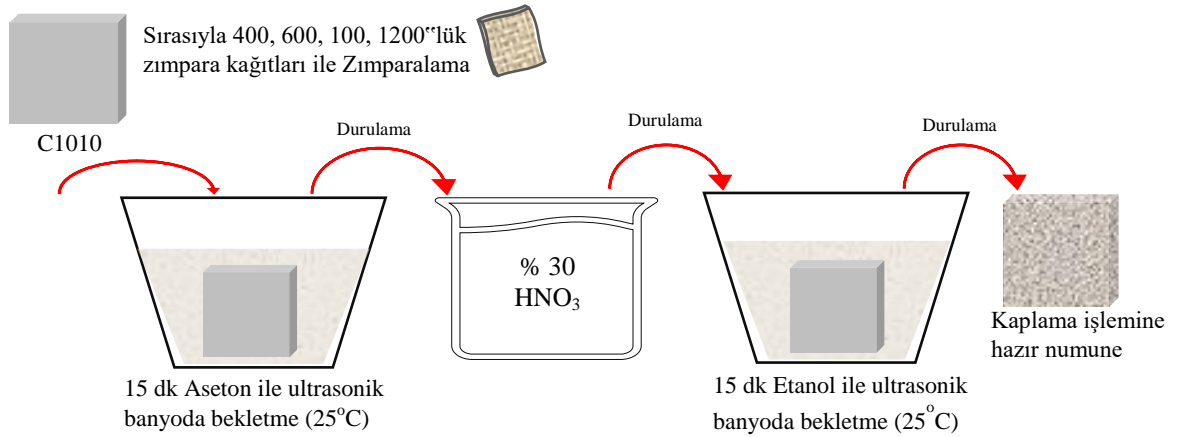
3.2. Metot

Tez çalışması kapsamında akımsız kaplama yöntemi ile Ni-B-Sn kaplamaların C1010 çelik üzerine biriktirilmesi için kaplama parametrelerinin etkisi incelenmiştir. En uygun akımsız kaplama

koşullarının belirlenmesi için test edilen parametreler sırasıyla; ısıtma süresi, daldırma süresi, indirgeme maddesinin derişimi ve kalay iyon kaynağının derişiminin belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Hazırlanan kaplamaların fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) analizi, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizi, Elektrokimyasal ölçümler ve X-ışını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

3.2.1 Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Kaplamanın oluşması için en önemli unsurlardan biri de bağ kuvvetinin yüksek olması ve buna bağlı olarak yapışmanın iyi olmasıdır. Yüzeydeki kirlerin giderilmesi de yapışmanın daha iyi olmasını sağlayacaktır. Yüzey kirleri (Hidrokarbonlar, yağlar, pasif tabakalar, yabancı metaller) ve soğuk şekillendirmeye oluşabilecek yüzey çizgileri, inklüzyonlar, çatlaklar, gözenekler gibi yüzey hatalarının kaplama öncesi giderilmesi kaplamanın yüzeye iyice tutunmasını sağlayacaktır. Kullanılan C1010 çelik elektrotlar (60 mm x 10 mm x 1.5mm) boyutlarında levha haldedir. Bu elektrotlar akımsız kaplama işleminden önce sırasıyla, 100, 400, 600 ve 1200 grid zımpara kağıtları ile zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işleminden sonra aseton ile 15 dk boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Ardından metal yüzeyini aktif hale getirmek için %30'luk HNO₃ çözeltisine daldırılmıştır. Aktifleştirme işleminden sonra yüzeyde oluşan siyah tabakanın giderilmesi için malzemeler etanol içerisinde 15 dk boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Tüm işlemlerden sonra numuneler deiyonize su ile durulanmıştır. C1010 elektrotlarının ön işlem ve yüzey aktifleştirme süreci Şekil 3.1.'de şematik olarak verilmiştir.

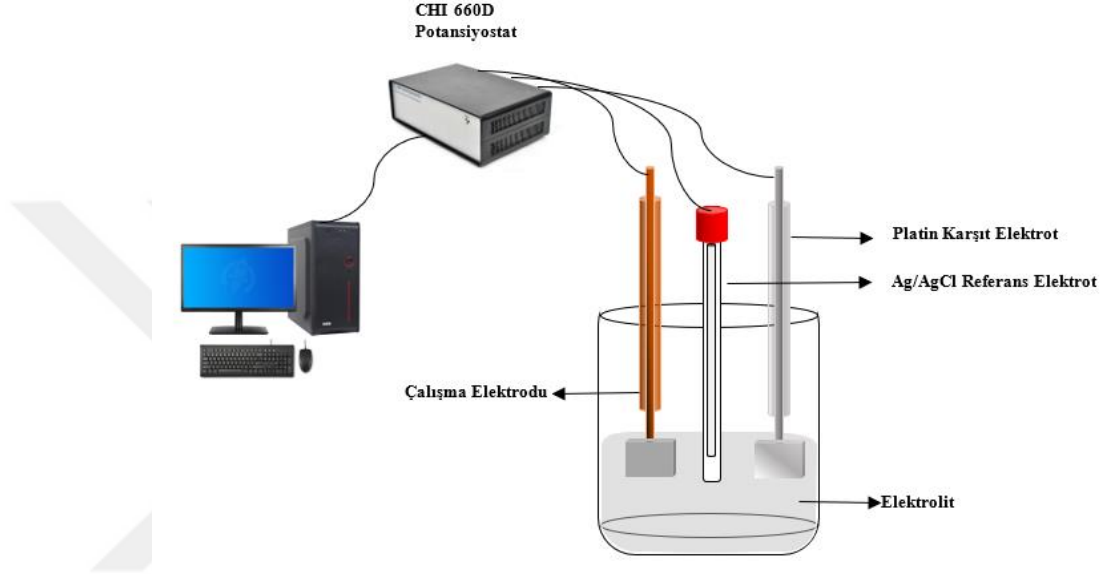


Şekil 3.1. C1010 elektrotlarının ön işlem ve yüzey aktifleştirme süreci

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

C1010 ve kaplamalı çeliklerin korozyon davranışı açık devre potansiyeli-zaman, alternatif akım (AC) elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile %1'lik NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Tüm ölçümlerde üç elektrot yöntemi kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve çalışma elektrotu olarak kaplamalı ve

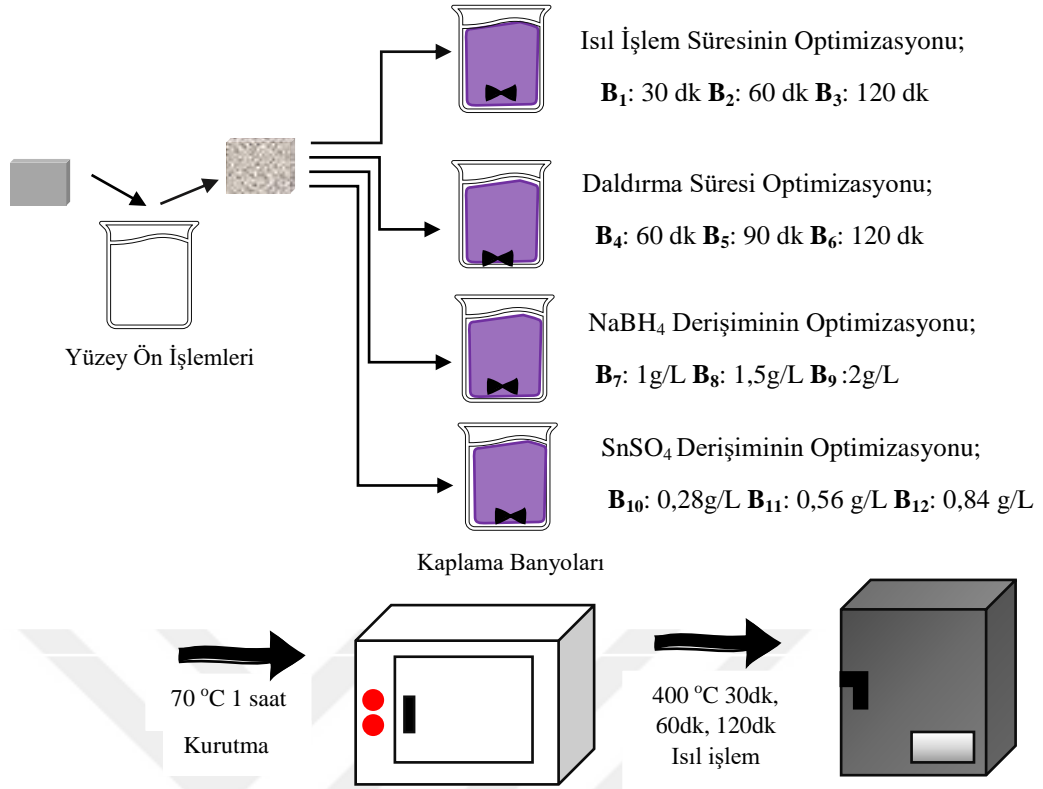
kaplamasız C1010 çelik levhalar kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, açık devre potansiyelinde 10^4 - 10^2 Hz frekans aralığında ve 5 mV genlik olacak şekilde yapılmıştır. Elde edilen veriler Nyquist ve Bode diyagramlarında gösterilmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri -0,8 V ile 0,3 V aralığında 1,0 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Üç elektrotlu çalışma hücresinin şematik gösterimi

3.2.3. Akımsız Kaplama İşlemi ve Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

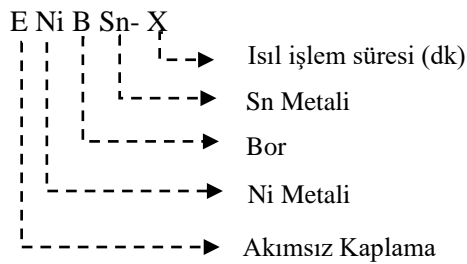
Akımsız kaplama yöntemiyle C1010 çeliği üzerine biriktirilen Ni-B-Sn kaplamanın parametrelerinin belirlenmesinde izlenen basamaklar; çözelti bileşenlerinin konsantrasyonlarının, daldırma süresinin ve ısıtma işlemi uygulama süresinin optimizasyonundan oluşmaktadır. İlk aşamada ısıtma işleminin kaplama üzerine etkisi incelenmiştir. Isıtma işlemi uygulama süresinin optimizasyonu için 30 dk, 60 dk ve 120 dk olmak üzere üç farklı tavlama süresi ile kaplama örnekleri hazırlanmıştır. Devam eden aşamada, daldırma süresi tayini için 60 dk, 90 dk ve 120 dk olmak üzere 3 farklı kaplama gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici madde derişimini belirleyebilmek için 1g/L, 1,5g/L ve 2g/L NaBH_4 ile SnSO_4 derişimini belirleyebilmek için 0,28 g/L, 0,56 g/L ve 0,84 g/L içeren kaplama çözeltilerinde çalışılmıştır. Her bir parametrenin optimizasyonu ve kaplama sonrası uygulanan işlemler şekil 3.3.'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Akımsız Ni-B-Sn kaplama prosesi

3.2.3.1. Isıl İşlem Uygulama Süresinin Optimizasyonu

İlk aşamada kaplama sonrası uygulanan ısıl işlemin süresi belirlenmiştir. Kaplama sonrası uygulanan işlemler kaplamanın mikro yapısını büyük ölçüde değiştirmektedir. Ancak enerji kayıplarının önüne geçebilmek için optimum sürede ısıl işlemin uygulanması endüstriyel alanlarda büyük önem taşımaktadır. Bundan yola çıkarak, optimum değerler ile elde edilen kaplamalara 3 farklı sürede ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulama süresinin optimizasyonu için hazırlanan kaplama çözeltisinin banyo bileşenleri Çizelge 3.3.'te verilmiştir. Hazırlanan Ni esaslı kaplama numunelerinin adlandırılması aşağıda örnek olarak verilmiştir;

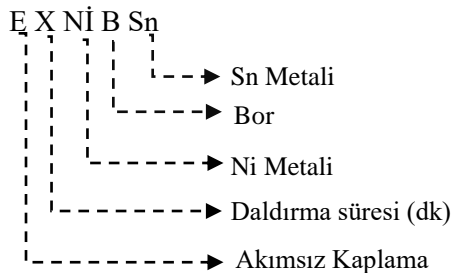


Çizelge 3.3. Isıl işlem uygulama süresinin optimizasyonunun kaplama bileşenleri

		Kullanım Amacı	E60NiB10Sn28-30 (B ₁)	E60NiB10Sn28-60 (B ₂)	E60NiB10Sn28-120 (B ₃)
Kaplama Bileşenleri (g/L)	NiCl ₂	Nikel iyon kaynağı	30	30	30
	NaOH	pH düzenleyici	60	60	60
	C ₂ H ₈ N ₂	Kompleks yapıcı	90	90	90
	NaBH ₄	İndirgeyici ajan	1	1	1
	CH ₄ N ₂ S	Stabilizatör	0,001	0,001	0,001
	SnSO ₄	Kalay iyon kaynağı	0,28	0,28	0,28
Kaplama Parametreleri	Süre (dk)		90	90	90
	Sıcaklık (°C)		90±5	90±5	90±5
	pH		13	13	13
	Karıştırma hızı (rpm)		300	300	300
	Isıl işlem süresi (dk)		30	60	120

3.2.3.2. Daldırma Süresi Optimizasyonu

Akımsız kaplama tekniğinin önemli parametrelerinden biri de daldırma süresidir. Depolanma süresinin artmasıyla birlikte banyo çözeltisinin bileşenlerinde azalma ve kompleksleşen bileşenlerin banyo kararlılığının etkilemesi beklenmektedir. Bu nedenle optimum daldırma süresinin belirlenmesi, kaplamanın düzgün bir şekilde birikebilmesi için takip edilmesi gereken bir unsurdur. Optimum daldırma süresini belirleyebilmek için üç farklı sürede kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum daldırma süresinin belirlenmesi için hazırlanan kaplama çözeltisinin banyo bileşenleri Çizelge 3.4.'te verilmiştir. Farklı sürelerde hazırlanan Ni esaslı kaplama numunelerinin adlandırılması aşağıda örnek olarak verilmiştir;

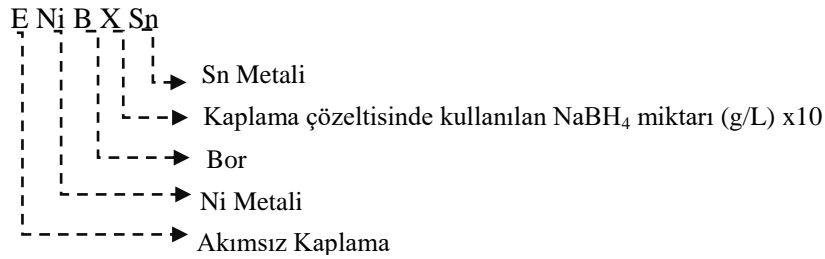


Çizelge 3.4. Daldırma süresi optimizasyonunun kaplama bileşenleri

		Kullanım Amacı	E60NiB10Sn28 (B ₄)	E90NiB10Sn28 (B ₅)	E120NiB10Sn28 (B ₆)
Kaplama Bileşenleri (g/L)	NiCl ₂	Nikel iyon kaynağı	30	30	30
	NaOH	pH düzenleyici	60	60	60
	C ₂ H ₈ N ₂	Kompleks yapıcı	90	90	90
	NaBH ₄	İndirgeyici ajan	1	1	1
	CH ₄ N ₂ S	Stabilizatör	0,001	0,001	0,001
	SnSO ₄	Kalay iyon kaynağı	0,28	0,28	0,28
Kaplama Parametreleri	Süre (dk)		60	90	120
	Sıcaklık (°C)		90±5	90±5	90±5
	pH		13	13	13
	Karıştırma hızı (rpm)		300	300	300
	Isıl işlem süresi (dk)		120	120	120

3.2.3.3. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu

Akımsız teknik ile kaplanan bor bazlı nikel kaplamaların özelliklerini büyük ölçüde kaplama bileşimindeki bor miktarı belirlemektedir. Bundan dolayı, akımsız kaplanan malzemelerin özellikleri, bu kaplamanın biriktirilmesinde kullanılan indirgeme maddesinin türüne ve konsantrasyonuna bağlıdır. Bu tez çalışması kapsamında, güçlü indirgeme özelliğinden dolayı, NaBH₄ kullanılmıştır. Borhidrür iyonları, asidik veya nötr çözelti ortamında kolaylıkla hidrolize olabilmektedir. Bu nedenle, ayrışmanın önüne geçebilmek için kaplama çözeltisinin pH değeri 13 ve üzerinde tutulmuştur. NaBH₄ konsantrasyonunun belirlenebilmesi için hazırlanan üç farklı kaplama banyosunun bileşenleri Çizelge 3.5'te verilmiştir. Hazırlanan Ni esaslı kaplama numunelerinin adlandırılması aşağıda belirtilmiştir;

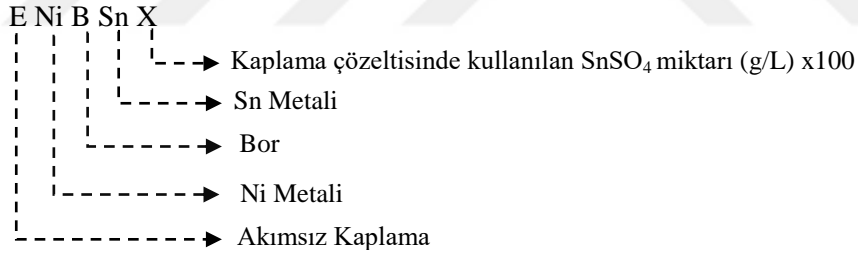


Çizelge 3.5. NaBH₄ konsantrasyonu optimizasyonu kaplama bileşenleri

	Kullanım Amacı	E90NiB10Sn28 (B ₇)	E90NiB15Sn28 (B ₈)	E90NiB20S n28 (B ₉)	
Kaplama Bileşenleri (g/L)	NiCl ₂	Nikel iyon kaynağı	30	30	
	NaOH	pH düzenleyici	60	60	
	C ₂ H ₈ N ₂	Kompleks yapıcı	90	90	
	NaBH ₄	İndirgeyici ajan	1	1.5	2
	CH ₄ N ₂ S	Stabilizatör	0,001	0,001	0,001
	SnSO ₄	Kalay iyon kaynağı	0,28	0,28	0,28
Kaplama Parametreleri	Süre (dk)	60	60	60	
	Sıcaklık (°C)	90±5	90±5	90±5	
	pH	13	13	13	
	Karıştırma hızı (rpm)	300	300	300	
	Isıl işlem süresi (dk)	120	120	120	

3.2.3.4. SnSO₄ Konsantrasyonu Optimizasyonu

Kalay elementinin korozyon önleme özelliği kaplama çözeltisinde bulunan kalay iyon kaynağının miktarına göre değişiklik göstermektedir. Yapılan optimizasyon çalışmasında SnSO₄ derişiminin belirlenebilmesi için hazırlanan üç farklı kaplama banyosunun parametreleri Çizelge 3.6.'da verilmektedir. Hazırlanan Ni esaslı kaplama numunelerinin adlandırılması aşağıda örnek olarak verilmiştir;



Çizelge 3.6. SnSO₄ konsantrasyonu optimizasyonu kaplama bileşenleri

		Kullanım Amacı	E90NiB10Sn28 (B ₁₀)	E90NiB10Sn56 (B ₁₁)	E90NiB10Sn84 (B ₁₂)
Kaplama Bileşenleri (g/L)	NiCl ₂	Nikel iyon kaynağı	30	30	30
	NaOH	pH düzenleyici	60	60	60
	C ₂ H ₈ N ₂	Kompleks yapıcı	90	90	90
	NaBH ₄	İndirgeyici ajan	1	1	1
	CH ₄ N ₂ S	Stabilizatör	0,001	0,001	0,001
	SnSO ₄	Kalay iyon kaynağı	0,28	0,56	0,84
Kaplama Parametreleri	Süre (dk)		90	90	90
	Sıcaklık (°C)		90±5	90±5	90±5
	pH		13	13	13
	Karıştırma hızı (rpm)		300	300	300
	Tavlama süresi (dk)		120	120	120

3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında akımsız uygulama yöntemi ile çelik üzerine biriktirilen Ni-B-Sn içerikli kaplamaların kristal yapısını, kaplama yüzeyinin morfolojik özelliklerini ve elementel kompozisyonunu belirleyebilmek amacıyla XRD, SEM-EDX analizleri uygulanmıştır. Kaplamaların korozyon dayanımı etkinliğinin belirlenebilmesi için elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası uygulanan tüm analizler Çizelge 3.7.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.7. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası uygulanan analizler

Kaplama Örnekleri	Kaplama Öncesi						Kaplama Sonrası					
	ADP	EIS	PDP	SEM	EDX	XRD	ADP	EIS	PDP	SEM	EDX	XRD
C1010 Çelik	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E60NiB10Sn28-30	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E60NiB10Sn28-60	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E60NiB10Sn28-120	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E60NiB10Sn28	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E90NiB10Sn28	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E120NiB10Sn28	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E90NiB15Sn28	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E90NiB20Sn28	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E90NiB10Sn56	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√
E90NiB10Sn84	√	√	√	√	-	-	√	√	√	√	√	√

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

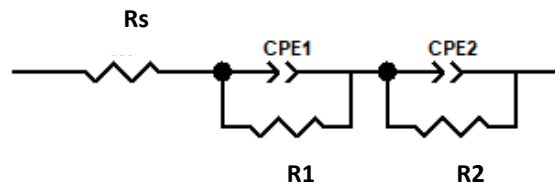
4.1. Isıl İşlem Süresinin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. Isıl İşlem Süreleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

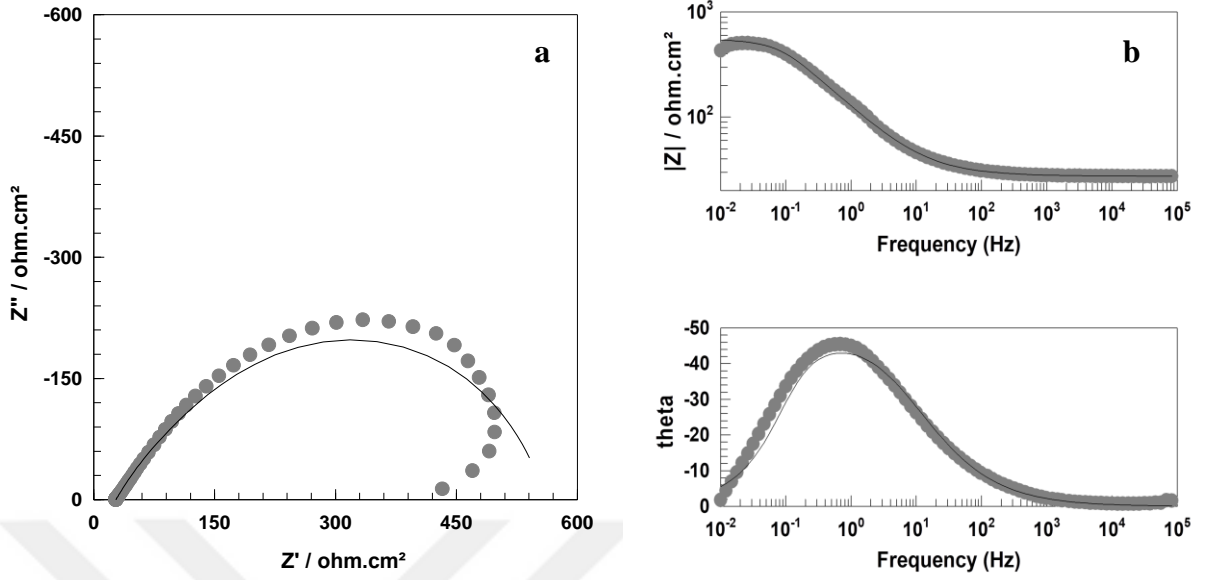
Akımsız kaplama yöntemi ile çelik yüzeyine nikel, bor ve kalay içerikli kaplamanın biriktirilmesine yönelik yapılan bu çalışmada, kaplama işleminin çeliğin korozyonu üzerine nasıl bir etki sergileyeceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, çelik elektrotun kütleye %1'lik NaCl çözeltisinde elektrokimyasal davranışları kaplamasız, kaplamalı ve kaplama sonrası ısıl işlemler için incelenmiştir.

4.1.1.1. %1'lik NaCl Çözeltisinde C1010 Çeliğinin Elektrokimyasal Davranışı

%1'lik NaCl çözeltisinde çelik elektrot için metal/çözelti ara yüzeyini temsil eden elektriksel eşdeğer devre modeli Şekil 4.1.'de, Nyquist ve Bode diyagramları ise sırasıyla Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Bode diyagramında, orta ve düşük frekans bölgelerinde iç içe girmiş kapasitif bölgeler mevcuttur. Bu kapasitif bölgeler sırasıyla açık metal yüzeyi/çözelti ve metal yüzeyindeki koruyuculuğu düşük film/çözelti ara yüzeyi ile ilgilidir. Elektriksel eşdeğer devrede belirtilen R1 yük transfer direnci ve CPE1 bu dirence karşılık gelen sabit faz elemanıdır. R2 ise film direnci ve CPE2 bu dirence karşılık gelen sabit faz elemanıdır. Elektriksel eşdeğer devrede verilen n değerleri ise yüzeyin pürüzlüğünün bir ölçüsüdür. Kaplamasız çelik için EIS tekniği yardımıyla hesaplanan değerler Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi C1010 elektrotun R1 ve R2 değerlerinin toplamı olan polarizasyon direnci değeri (R_p) $536,8 \Omega \text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir. CPE1 ve CPE2 değerleri ise sırasıyla $5462 \times 10^{-6} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ve $2876,2 \times 10^{-6} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Kaplamasız çelikte metal/çözelti ara yüzeyi için tasarlanan eşdeğer devre modeli

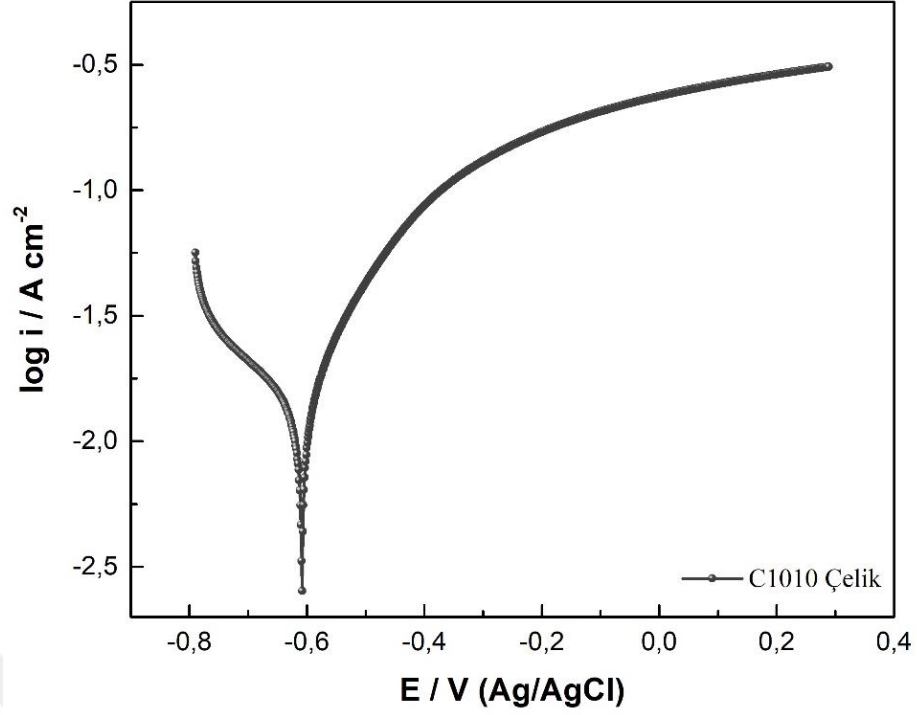


Şekil 4.2. İşlemsiz C1010 çelik (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.1. C1010 çelik için EIS ölçümlerinden hesaplanan parametreler

Malzeme	R1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ₁ Y ₀ ($\times 10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n ₁	R2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ₂ Y ₀ ($\times 10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n ₂	Rp ($\Omega \text{ cm}^2$)
C1010	268,4	5462	0,97	268,4	2876,2	0,65	536,8

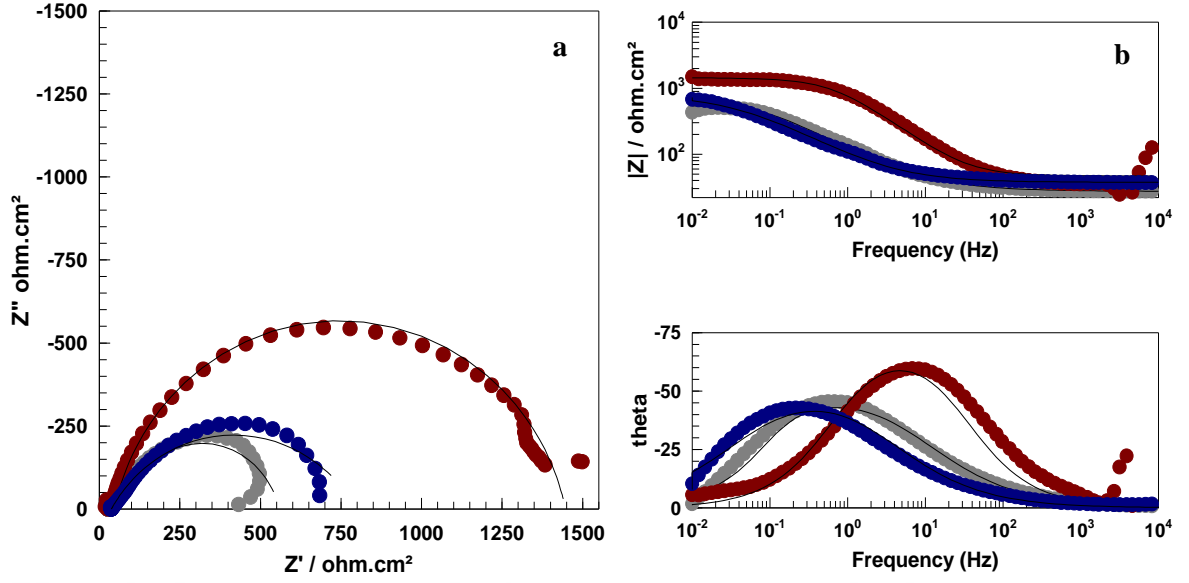
C1010 çelik örneğinin %1'lik NaCl çözeltisinde alınan potansiyodinamik polarizasyon ölçümü Şekil 4.3.'te verilmiştir. Katodik bölgede görülen akım artışları sırasıyla oksijen indirgenmesi ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile ilgilidir. Anodik bölgedeki akım artışı ise C1010'daki demirin çözünmesine karşılık gelmektedir. Tafel bölgelerinin doğrusal olmamasından dolayı, polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeli seçilmiş olup akım yoğunluğu belirlenmiştir. Kaplamasız çelik örneğinin akım yoğunluğu $5,358 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. İşlemsiz C1010 çeliğin (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

4.1.1.2. 30 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar

Kaplamalı (E60NiB10Sn28) ve kaplama sonrası 30 dk ısıt işlem uygulanan (E60NiB10Sn28-30) örnekler için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. Nyquist eğrisi ile toplam polarizasyon direncini belirlemek mümkündür. Elde edilen polarizasyon direnci, metal/çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci (R_{ct}) ile difüz tabaka direncinin (R_d) toplamından oluşmaktadır (Erbil, 2012).

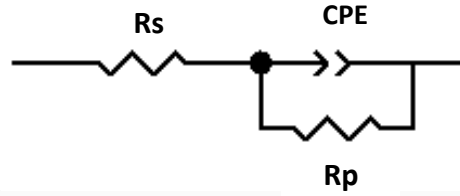


Şekil 4.4. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-30 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—).

Şekil 4.4.'te verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, kaplamasız çelikte $536,8 \Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenen polarizasyon direnci E60NiB10Sn28 örneğinde $1400 \Omega \text{ cm}^2$ değerine yükselmiştir. E60NiB10Sn28-30 örneğinde ise $759,1 \Omega \text{ cm}^2$ 'ye düşmüştür. E60NiB10Sn28 örneğinin R_p değerinin kaplamasız çeliğe göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, çelik yüzeyinde, otokatalitik bir sürecin olması ve mikro yapıda bir katmanın oluşumu ile ilgilidir. Yüzeyin farklı noktalarında indirgenme sonucu oluşan tanecikler çekirdeklenir ve ardından bir araya gelerek büyürler. Biriken bu katman, elektrot yüzeyinin açık alanlarını azaltarak yüzeyin korozif ortam ile etkileşimini azaltır. Ancak kaplama sonrasında uygulanan ısı işlem, kaplama ile elde edilen R_p değerini düşürmüştür. Ni-B yapısının amorf doğası daha yüksek korozyon direnci sağlamaktadır. Fakat ısı işlem, kaplamanın amorf doğasını değiştirerek kristal yapıya dönüşmesine neden olur. Bu durum, elektrot yüzeyinde korozyona açık bölgelerin alanını artırarak korozyon direncini azaltır (Srinivasan ve ark., 2013).

Bode diyagramı ile çift tabaka bölgesine karşılık gelen kapasitans değerini belirlemek mümkündür. Fakat korozyon olayında, metal/çözelti ara yüzeyi, ideal kapasitör gibi davranmadığından, kapasitör (C) yerine, faz açısının sabit olduğu frekans aralıklarına karşılık gelen sabit faz elemanından (CPE) bahsedilmelidir. Şekilde verilen Bode eğrilerine bakıldığında kaplamalı çeliklerde tek bir kapasitif bölgenin olduğu görülmektedir. Faz açısı değerleri, E60NiB10Sn28-30 kaplamasında $42,7^\circ$, E60NiB10Sn28 kaplamasında ise $59,66^\circ$ olarak belirlenmiştir. Çelik elektrot yüzeyine biriken kaplama bileşenleri, ara yüzeyin kapasitör davranışına etki ettiğinden faz açısında artış gözlenmiştir. Şekil 4.5.'te kaplanan çelik örneklerinin fit edilebilmesi için metal/çözelti ara yüzeyini temsil eden elektriksel

eşdeğer devre modeli gösterilmektedir. Ara yüzeyi temsil eden elektriksel eşdeğer devrenin elemanları, paralel bağlanan direnç, sabit faz elemanı ve çözelti direncinden oluşmaktadır.



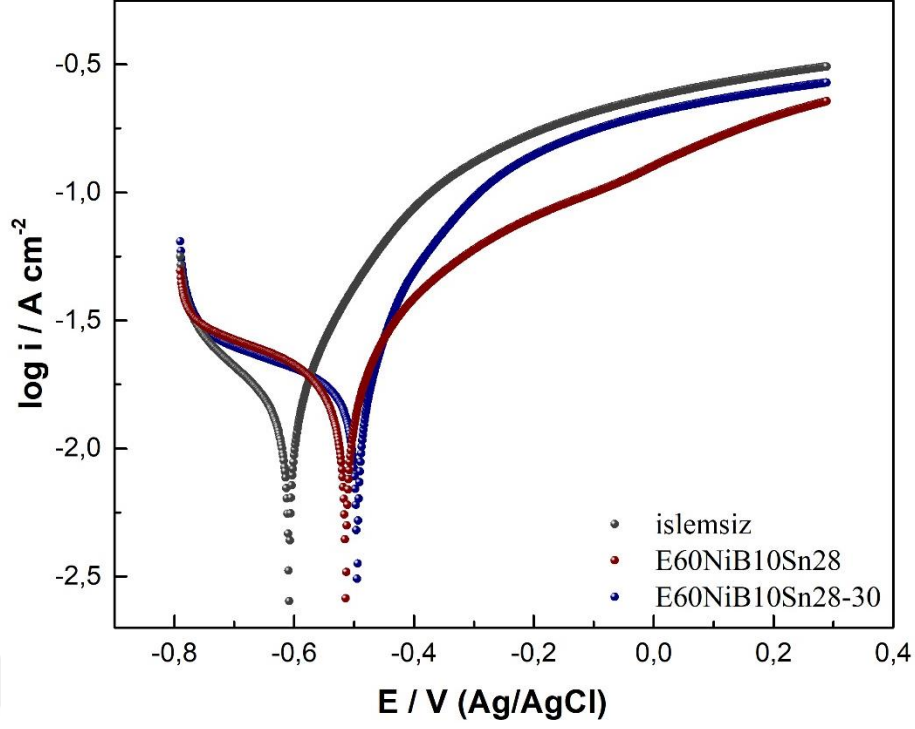
Şekil 4.5. Metal/çözelti ara yüzeyinin fit edilmesi için tasarlanan eşdeğer devre modeli

Çift tabaka kapasitansı E60NiB10Sn28 örneği için $73,11 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ve E60NiB10Sn28-30 örneği için $321,61 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır (Hsu & Mansfeld, 2001). Yüzeyde biriken kaplama bileşenlerinin etkisi ile elektriksel çift tabakada değişim meydana gelmiştir. Korozyon dayanımı etkinliği (K_dE), E60NiB10Sn28 kaplaması için %61,7 iken E60NiB10Sn28-30 kaplaması için %29,3 olarak belirlenmiştir. EIS ölçümlerinden bulunan değerler Çizelge 4.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. 30dk Isıl işlem süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE Y_0 ($\times 10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\times 10^6 \text{ s} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	% K_dE
E60NiB10Sn28	1400	210,66	0,87	73,11	61,7
E60NiB10Sn28-30	759,1	3421,4	0,68	321,61	29,3

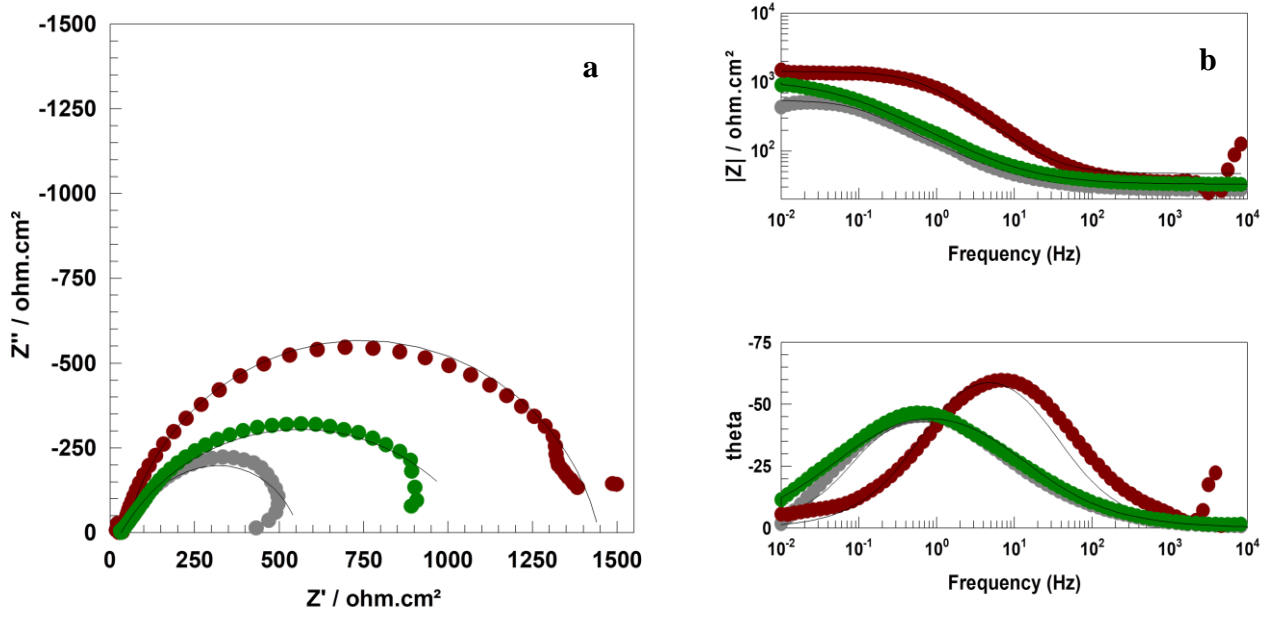
C1010 çelik, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-30 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde alınan potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Katodik bölgede -0,7 V'a kadar görülen akımlar oksijenin indirgenmesi ile ilişkilirken -0,7 V ile -0,8 V arasındaki akım değişimi hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile ilişkilidir. Anodik bölgedeki akım artışı ise C1010'un çözünmesine karşılık gelmektedir. Genel olarak kaplama işleminin korozyon potansiyelini daha pozitif değere taşıdığını görmekteyiz. Kaplamasız çeliğin akım değerlerinin, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-30 örneklerine kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama işlemi ile katodik akım yoğunluğu azalmıştır. Tafel bölgelerinin doğrusal olmamasından dolayı, polarizasyon eğrisinden -0,25 V potansiyeli seçilmiş olup akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-30 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla $5,358 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,8522 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $3,0320 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi kaplamalı örneklerde uygulanan ısı işlem akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu değerler EIS tekniğinden belirlenen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.6. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-30 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4.1.1.3. 60 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar

E60NiB10Sn28 ve kaplama sonrası 60 dk ısıt işlem uygulanan (E60NiB10Sn28-60) örnekler için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E60NiB10Sn28 örneğinin $1400 \Omega \text{ cm}^2$ olan R_p değeri, kaplama sonrası uygulanan 60 dk ısıt işlem ile $1058 \Omega \text{ cm}^2$ 'ye düşmüştür. Faz açısı değeri, E60NiB10Sn28-60 kaplamasında $46,45^\circ$ olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E60NiB10Sn28-60 kaplamasının çift tabaka kapasitans değeri $147,24 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Korozyon dayanımı etkinliği %49,3 olarak belirlenmiştir. E60NiB10Sn28-60 kaplaması için EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.3.'te özetlenmiştir.

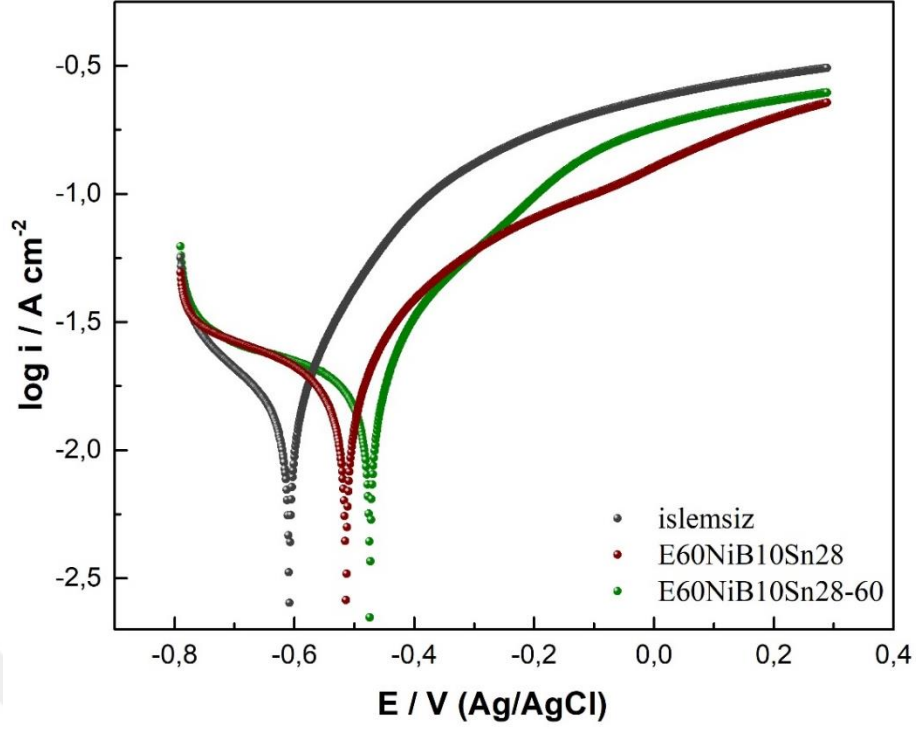


Şekil 4.7. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-60 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.3. 60dk ısıtıl işlem süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _{dE}
E60NiB10Sn28	1400	210,66	0,87	73,11	61,7
E60NiB10Sn28-60	1058	1813	0,67	147,24	49,3

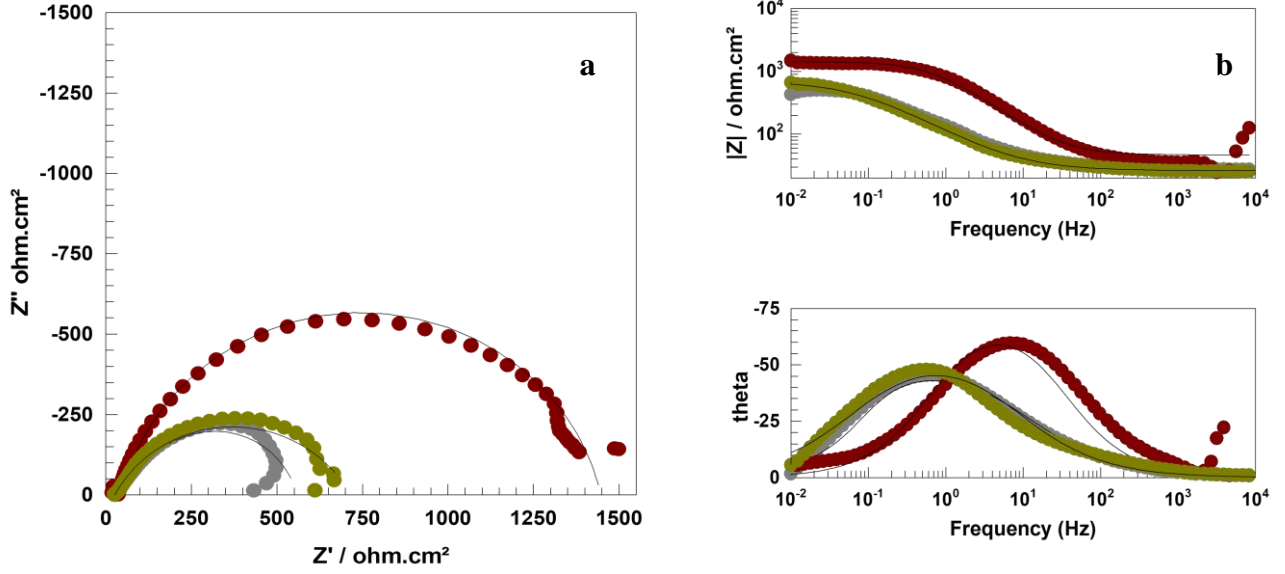
Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-60 örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.8.'de gösterilmektedir. E60NiB10Sn28-60 ve E60NiB10Sn28 kaplamalarının korozyon potansiyelinin kaplamasız çeliğe kıyasla pozitif değere daha yakın olduklarını görmekteyiz. Kaplamasız çeliğin akım değerlerinin, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-60 kaplamalarına kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama işlemi ile katodik akım yoğunluğu azalmıştır. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-60 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,8522 mA cm⁻² ve 1,0210 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi 60 dk uygulanan ısıtıl işlem akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu değerler EIS tekniği ile belirlenen polarizasyon direnci değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.8. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-60 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4.1.1.4. 120 dk Isıl İşlem Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar

E60NiB10Sn28 ve kaplama sonrası 120 dk ısıtıl işlem uygulanan (E60NiB10Sn28-120) örnekler için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.9.'da gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E60NiB10Sn28 örneğinde $1400 \Omega \text{ cm}^2$ olan R_p değeri, E60NiB10Sn28-120 örneğinde $688,2 \Omega \text{ cm}^2$ 'ye düşmüştür. Faz açısı değeri, E60NiB10Sn28-120 kaplamasında $47,93^\circ$ olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E60NiB10Sn28-120 kaplamasının çift tabaka kapasitans değeri $285,71 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Korozyon dayanımı etkinliği %22 olarak belirlenmiştir. E60NiB10Sn28-120 örneği için EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.4.'te özetlenmiştir.

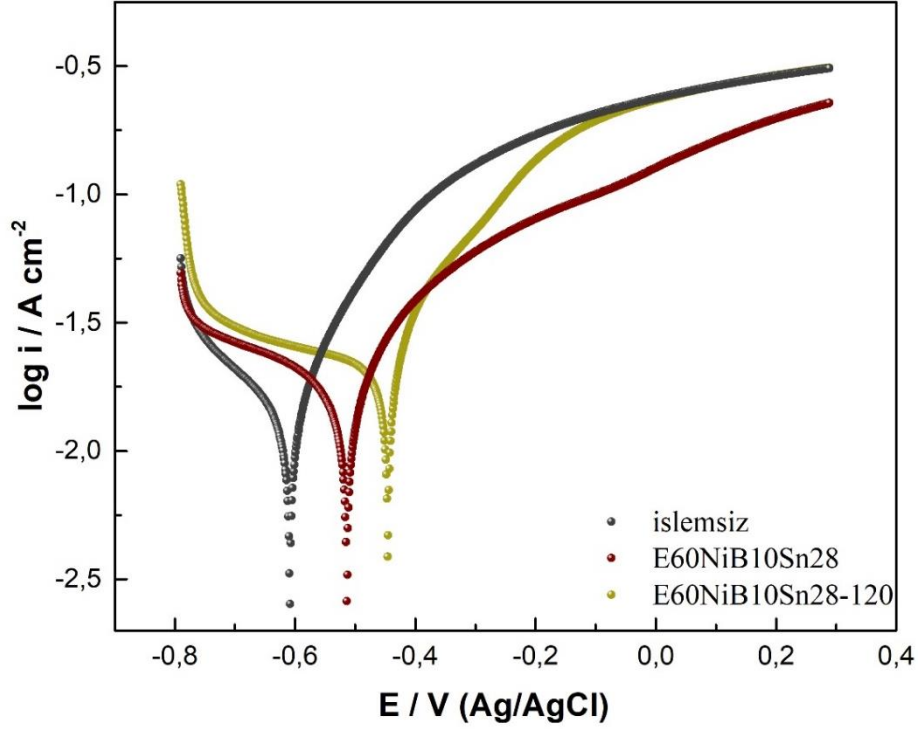


Şekil 4.9. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28-120 (●), E60NiB10Sn28 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.4. 120dk ısıt işleme süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _d E
E60NiB10Sn28	1400	210,66	0,87	73,11	61,7
E60NiB10Sn28-120	688,2	2560,9	0,70	285,71	22

Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-120 örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. Genel olarak kaplama işlemi ile korozyon potansiyelinin daha pozitif değere taşıdığını görmekteyiz. Kaplamasız çelik örneğinin akım değerlerinin, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-120 örneklerine kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E60NiB10Sn28-120 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,8522 mA cm⁻² ve 2,0090 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi 120 dk uygulanan ısıt işleme akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu değerler EIS tekniğinden belirlenen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.10. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E60NiB10Sn28-120 (●), %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5.'te kaplama sonrası 30, 60, 120 dakika ısıtma işlemi uygulanan örneklerin, ısıtma işlemi uygulanmayan ve kaplamasız çelik ile kıyaslanan R_p , akım yoğunluğu ve korozyon dayanımı etkinliği değerleri verilmiştir. Genel olarak uygulanan kaplama işlemi çeliğin korozyon direncini arttırmıştır. Ancak yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemi kaplamanın korozyon davranışına etki etmemiştir. Biriktirilen filmin korozyon direnci, taneciklerin amorf özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Uygulanan ısıtma işlemiyle kristalize olan kaplama tanecikleri malzemenin korozyon direncini etkilemektedir. Amorf yapısı bozulan ve kristalize olan kaplama tanecikleri, ısıtma işlemi etkisiyle dislokasyon gibi yapısal kusurları aniden ortaya çıkarmakta ve korozyon direncinde hızlı bir düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemi etkisiyle Ni-B fazları oluşmaktadır. Bu nedenle yüzeye adsorbe olan filmin kararlılığı ısıtma işlemi etkisiyle azalmıştır. Yüzeye adsorbe olan film tabakasının yüzeyden uzaklaşması korozyon direncinde azalmaya yol açmaktadır (Anik ve ark., 2007). Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi kaplama sonrası uygulanan ısıtma işlemi akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Akım yoğunluklarının polarizasyon direnci değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Uygulanan ısıtma işlemi, kaplamalı çeliğin R_p değerini genel olarak azaltıyor gibi görünse de belirlenen bu değerler kaplamasız çeliğin polarizasyon direncinden daha yüksektir. Yapılan çalışmalarda akımsız kaplama sonrası uygulanan ısıtma işlemi malzemenin mikro yapısal özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir (Dervos ve ark. 2004, Sahoo ve ark. 2011, Mukhopadhyay ve ark. 2021). Bu durum göz

önünde bulundurularak tez çalışmasının devam eden aşamalarında elektrokimyasal çalışmalar için hazırlanan kaplamalara ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

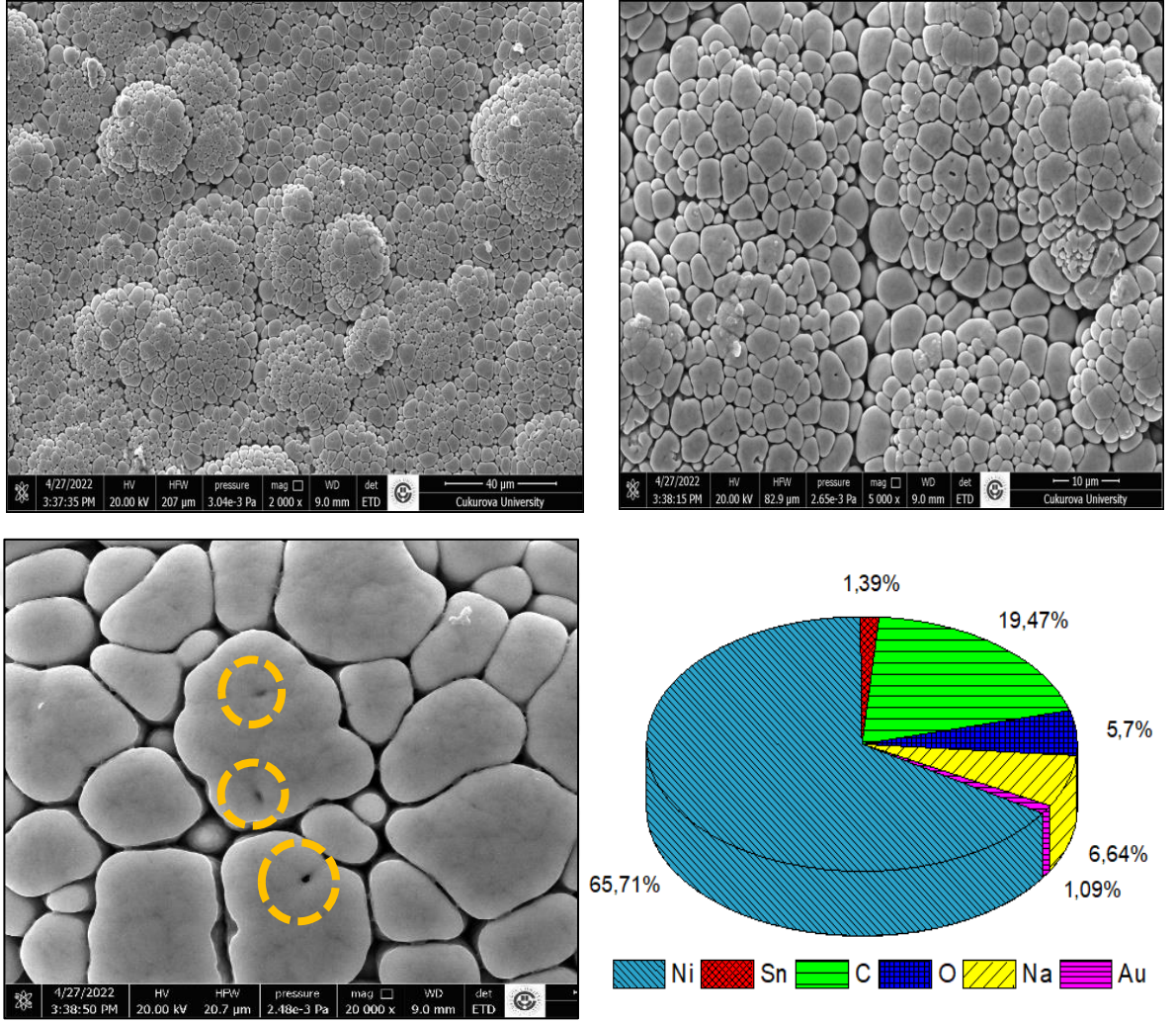
Çizelge 4.5. Kaplamasız, kaplamalı ve kaplama sonrası ısıtma işlemi uygulanan çeliklerin %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve % K_dE değerleri

Malzeme	$i (-0,25V)$ (mA cm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	% K_dE
C1010	5,3580	536,8	-
E60NiB10Sn28	0,8522	1400	61,7
E60NiB10Sn28-30	3,0320	759,1	29,3
E60NiB10Sn28-60	1,0210	1058	49,3
E60NiB10Sn28-120	2,0090	688,2	22

4.1.2. Isıtma İşlemi Süreleri İçin Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri

4.1.2.1. Isıtma İşlemi Uygulanmayan Kaplamaların SEM-EDS Analizi

Akımsız kaplama yöntemi ile çelik yüzeyine biriktirilen nikel, bor ve kalay içeren ısıtma işlemi uygulanmayan kaplamanın, yüzey morfolojisini incelemek amacıyla alınan SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.11.'de verilmiştir. Zamanla bağlı olarak yüzeyde biriken taneciklerin çekirdeklendiği ve büyüdüğü bilinmektedir. Çekirdekleme süreci, taneciklerin yüzeye tutunma mukavemeti için önemli bir aşamadır. Bu nedenle, kaplamanın mikro yapısal özelliklerini incelemek malzemenin genel davranışlarını anlamada önemli rol oynamaktadır.



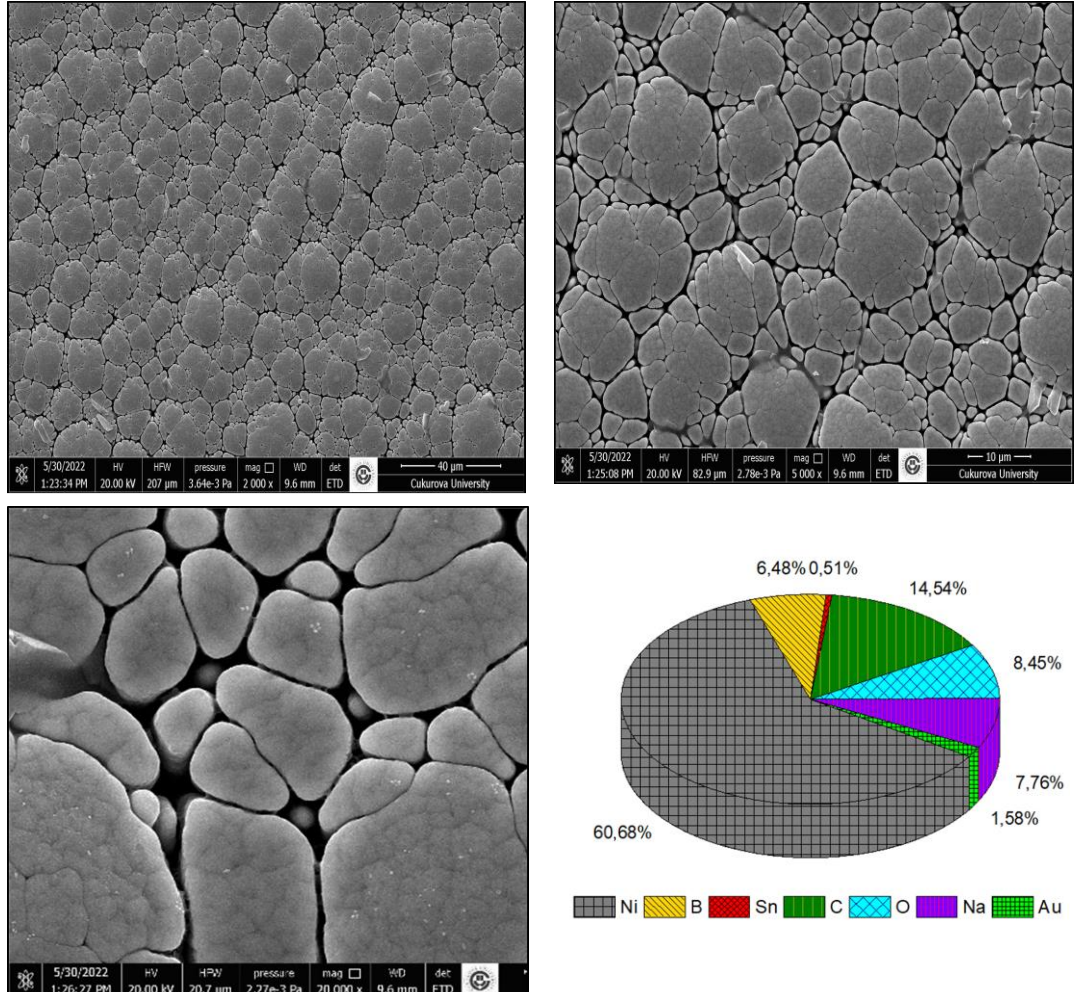
Şekil 4.11. Isıl işlem uygulanmayan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

E60NiB10Sn28 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, kaplanan taneciklerin küresel yapıda, boşluksuz ve yoğun bir şekilde biriktiği görülmektedir. Küresel taneciklerden oluşan yapı “karnabahar yapısı” olarak adlandırılmaktadır. Bu yapı kaplamanın doğal olarak parlak, yağlı bir dokuda olmasını sağlamaktadır (Delaunois ve ark., 2002). Bu özelliğinden dolayı kaplanan malzeme aşınmaya karşı direnç sergiler. Dai ve ark. (2022), sarı kesikli halkalar içerisinde belirtilen noktaları kaplama yüzeyinde oluşan “difüzyon delikleri” olarak tanımlamışlardır ve oyuklanma korozyonunun başlangıç noktası olabileceğini bildirmişlerdir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %65,71 Ni ve %1,39 Sn içermektedir. Çok sayıda tanecik içeren bu tabaka, borhidrür ile indirgenen nikel, bor ve kalay içeriklerinden oluşmaktadır. Mikro yapıdaki taneciklerin birbirlerine sıkı bir şekilde tutunmamaları, kaplamanın amorf doğasından kaynaklanmaktadır. Kaplama yüzeyine dağılmış çok sayıda küçük tanecikler bazı bölgelerde kümeleşmiştir. Kümeleşen büyük

tanecikler yüzeyin farklı bölgelerinde birbirinden bağımsız konumda bulunmaktadır. Bunun nedeni, kaplama işleminin çelik yüzeyinde başlayıp daha sonra biriken yapılar üzerinden devam etmesidir. Birikme işlemi tanecikler üzerinden otokatalitik şekilde devam ederken küçük tanecikler ile kümeleşen bölgeler arasında açıklıklar gözlemlenmiştir. Kümeleşen yapılar aralarında kaynaşmadığından yüzeyin farklı bölgelerinde yığılmalar meydana gelmiştir. Yüzeyin tüm bölgelerine eşit dağılımı sağlamak ve boşluk hacmini azaltmak için kaplama sonrasında ısıtma işlemi uygulamak önemli bir adımdır. Isıtma işlemi uygulanmayan kaplamanın XRD sonuçları incelendiğinde 35° - 55° arasında bulunan tek ve geniş pikin varlığı amorf yapıyı doğrulamıştır.

4.1.2.2. 30 dk Isıtma İşlemi Uygulanan Kaplamaların SEM-EDS Analizi

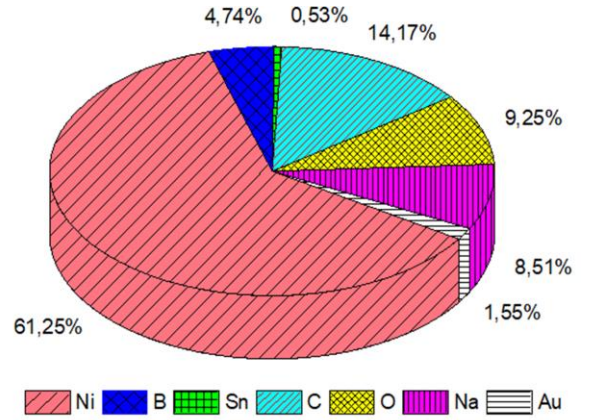
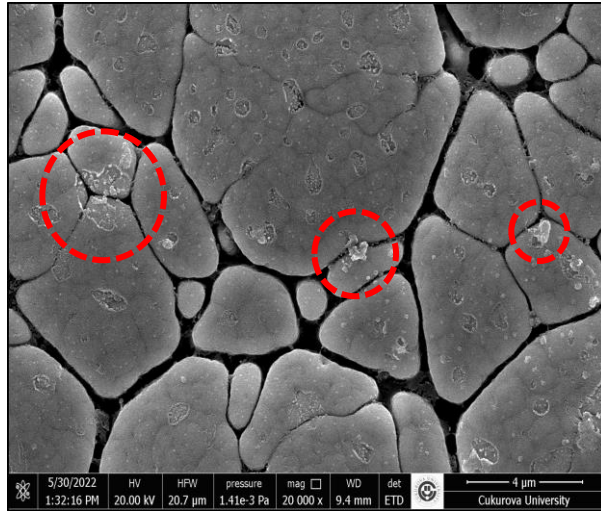
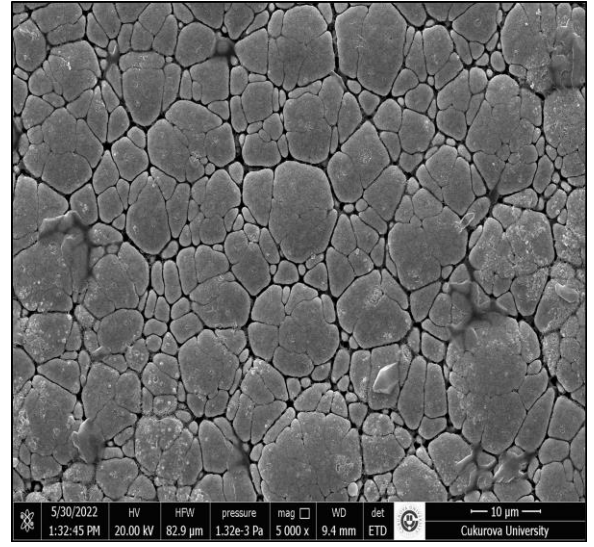
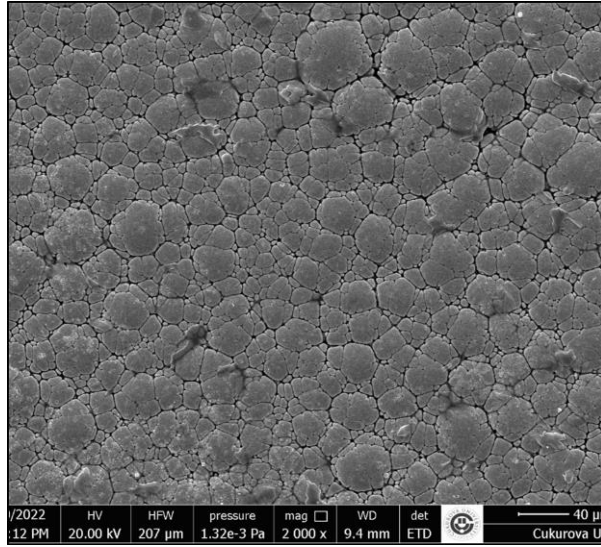
Kaplama sonrası uygulanan 30 dk ısıtma işlemi etkisinin film yapısına etkisini incelemek amacıyla alınan SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.12.'de verilmiştir. E60NiB10Sn28-30 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde küresel yapıdaki tanecikler ısıtma işleminin etkisi ile yanal bir şekilde genişleyerek yüzeye homojen dağılmışlardır. 30 dk uygulanan ısıtma işlemi, kaplamanın karnabahar görünümüne yapıyı değiştirmemiştir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %60,68 Ni ve %0,51 Sn içermektedir. Isıtma işlemi öncesi gözlenen amorf yapı ısıtma işlemi sonrası kristalleşmiştir. Kaplamanın farklı bölgelerinde kümeleşen bölgeler ısıtma işleminin etkisi ile yüzeye homojen dağılmıştır. 30 dk uygulanan ısıtma işlemi, taneciklerin aralarında kaynaşmasını ve kaplamanın homojen dağılmasını sağlamış olsa da yüzeydeki taneler arası boşluk hacmini önemli ölçüde değiştirmemiştir. Sonuç olarak, 400°C 'de uygulanan ısıtma işlemi, kaplanan taneciklerin amorf yapıdan kristal yapıya dönüşümünü ve $\text{Ni}_{20}\text{B}_6\text{Sn}_3$ ve Ni_3B fazlarının oluşumunu sağlamıştır.



Şekil 4.12. 30 dk ısı işlem uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.1.2.3. 60 dk ısı işlem uygulanan kaplamaların SEM-EDS Analizi

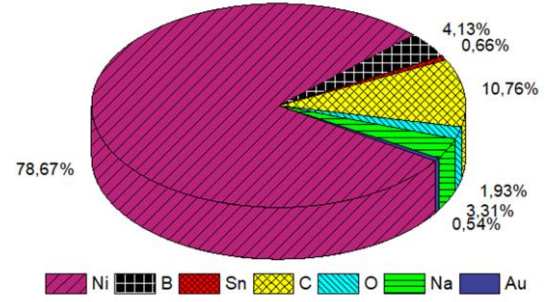
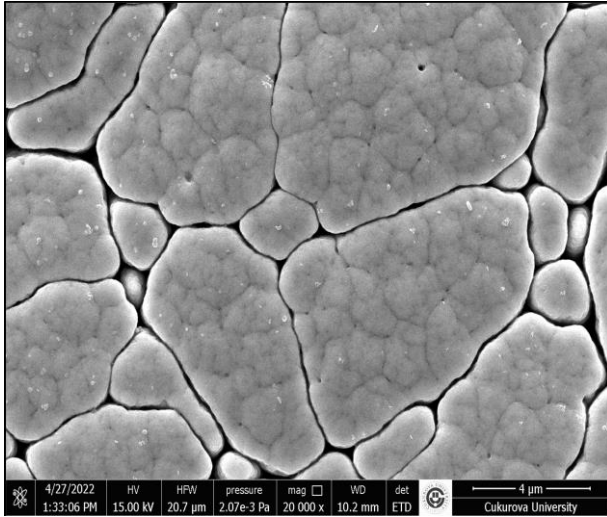
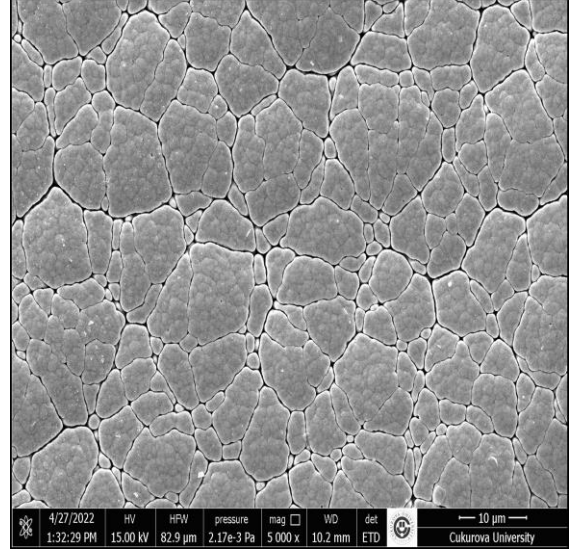
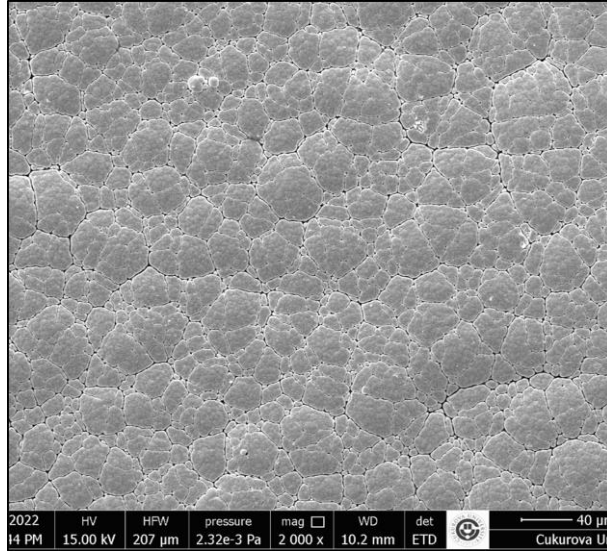
Kaplama sonrası uygulanan 60 dk ısı işlem etkisinin film yapısına etkisini incelemek amacıyla alınan SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.13.'te verilmiştir. E60NiB10Sn28-60 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde 60 dk uygulanan ısı işlem tanecikler arası boşluk hacmini azaltmıştır. Şekilde kesikli kırmızı halkalar ile belirtilen bölgelerde taneciklerin çekirdeklenecek birbirine bağlandığı görülmektedir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %61,25 Ni ve %0,53 Sn içermektedir. 400°C'de uygulanan ısı işlem, kaplanan taneciklerin amorf yapıdan kristal yapıya dönüşümünü ve Ni₂₁B₆Sn₂ ve Ni₃B fazlarının oluşumunu sağlamıştır. 60 dk uygulanan ısı işlem taneler arası boşluk hacmini 30 dk uygulanan ısı işleme göre nispeten azaltmıştır.



Şekil 4.13. 60 dk ısıt işleme uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.1.2.4. 120 dk ısıt işleme uygulanan kaplamaların SEM-EDS Analizi

Kaplama sonrası uygulanan 120 dk ısıt işleme etkisinin film yapısına etkisini incelemek amacıyla alınan SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.14'te verilmiştir. E60NiB10Sn28-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde 120 dk uygulanan ısıt işleme tanecikler arası boşluk hacmini büyük oranda azaltmıştır. 400°C'de 120 dk uygulanan ısıt işleme, Ni, NiO, Ni₂₁B₆Sn₂ ve Ni₂₀B₆Sn₃ fazlarının oluşumunu sağlamıştır. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %78,67 Ni ve %0,66 Sn içermektedir. Tanecikler arası boşluklar en çok 120 dk ısıt işleme uygulaması ile azalmıştır. Ancak oluşan mikro çatlaklar kaplamanın korozyon direncini düşürmüştür.

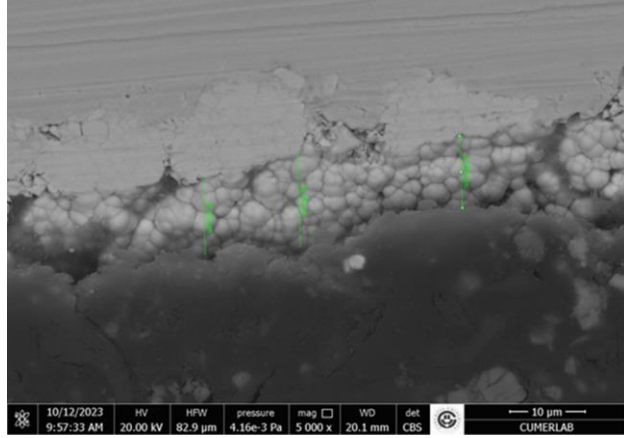


Şekil 4.14. 120 dk ısıt işleme uygulanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.1.2.5. Isıl İşlem Uygulanan Kaplamaların Kesit Görüntüleri

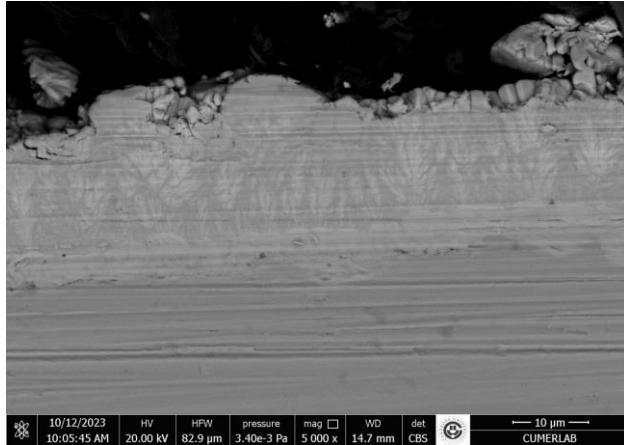
Kaplama sonrası 30, 60, 120 dakika uygulanan ısıt işlemin film yapısına etkisini incelemek amacıyla alınan kesit görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Kesit görüntülerinden de görüldüğü gibi kaplama filminin yapısı sütunlu ve nodüler yapılardan oluşmaktadır. Yumrulu yüzey morfolojisinin, borhidrür ile indirgenen ikili, üçlü ve poli alaşımlarda bulunan ortak bir özellik olduğu bildirilmiştir (Mukhopadhyay, 2021).

- Kaplama sonrası uygulanan 30 dakika ısıt işleme ile elde edilen filmin kalınlığı 12,36 µm olarak belirlenmiştir.



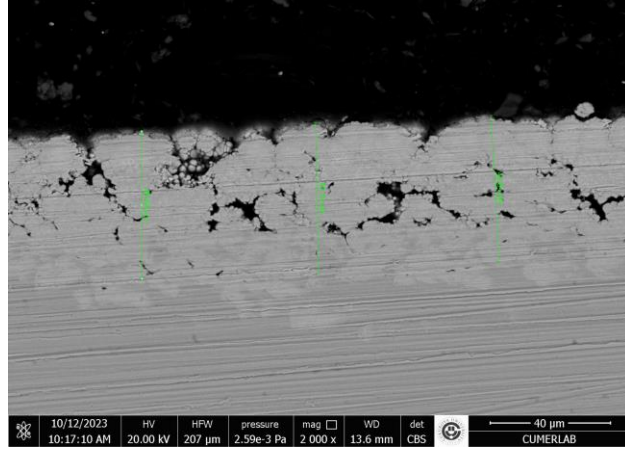
Şekil 4.15. 30 dk ısıtıl işlem uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü

- Kaplama sonrası uygulanan 60 dakika ısıtıl işlem ile elde edilen filmin kalınlığı 21,61 µm olarak belirlenmiştir. Isıl işlem süresinin artmasıyla sütunlu yapının daha belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16. 60 dk ısıtıl işlem uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü

- Kaplama sonrası uygulanan 120 dakika ısıtıl işlem ile elde edilen filmin kalınlığı 50,79 µm olarak belirlenmiştir. Isıl işlemin etkisi ile meydana gelen tane büyümesi faz dönüşümleri ile ilişkilidir. Ancak kompakt yapıdaki film, ısıtıl işlemin etkisi ile dikey yönde büyüdüğünden tanecikler arası boşluk hacminin artmasına neden olmuştur. Bu durum kaplamanın korozyona karşı etkinliğini azaltmaktadır.

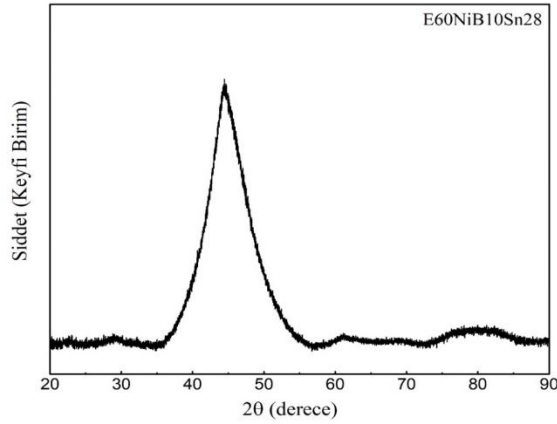


Şekil 4.17. 120 dk ısıtım işlemi uygulanan kaplamanın kesit görüntüsü

4.1.3. Isıl İşlem Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri

4.1.3.1. Isıl İşlem Uygulanmayan Kaplamanın XRD Analizi

Isıl işlem uygulanmayan kaplamanın X-ışını kırınım deseni, kaplamanın amorf doğasından kaynaklanan tek bir geniş tepe noktaları sergiler (Şekil 4.18.). Narayanan ve Seshadri (2004), kaplamadaki yarı metal alaşımının ayrışma derecesinin, kaplamanın kristalliğini etkilediğini ve borun ayrışma derecesinin büyük olması nedeniyle nikelin çekirdeklenmesinin önüne geçtiğini buna bağlı olarak amorf yapının oluşumuna sebep olduğunu bildirmişlerdir.

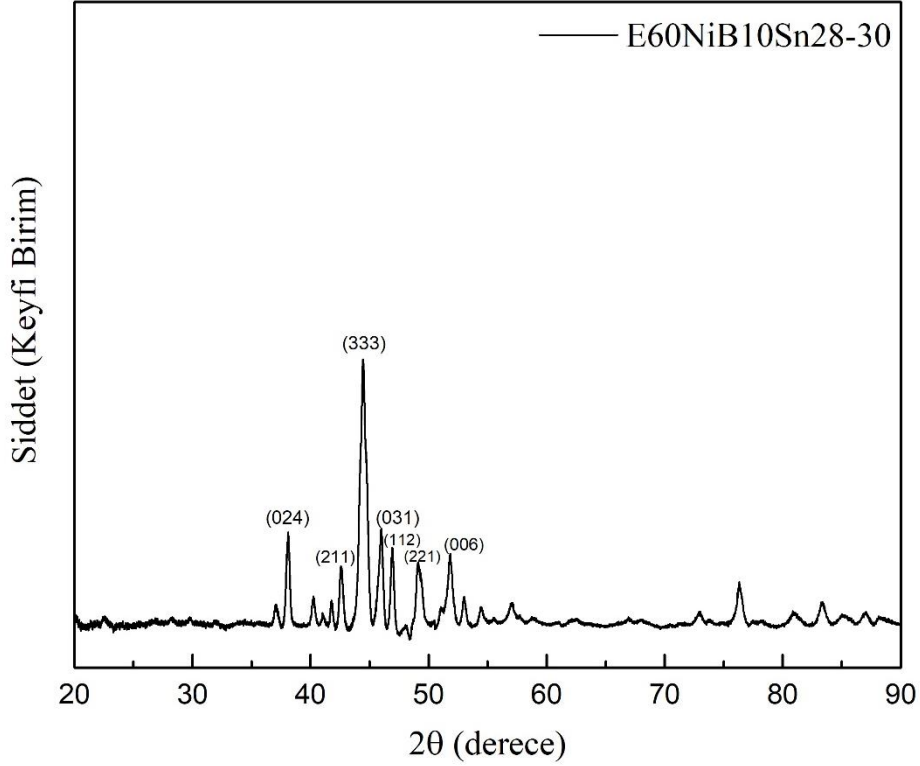


Şekil 4.18. Isıl işlem uygulanmayan kaplamanın XRD kırınımı

4.1.3.2. 30 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.19.'da 30 dakikalık ısıtım süresi boyunca gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E60NiB10Sn28-30 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,4332^\circ$ ($d = 2,0372 \text{ \AA}$) kübik $B_6Ni_{20}Sn_3$ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 38,0527^\circ$ ve $51,8132^\circ$ açılarının sırasıyla kübik $B_6Ni_{20}Sn_3$ (024) ve (006) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisinde (PDF Kart No: 98-061-5017). $2\theta = 45,9032^\circ$ ($d = 1,9754 \text{ \AA}$), ortorombik Ni_3B yapısının (031) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 42,5675^\circ$, $46,8875^\circ$, $49,0534^\circ$ açılarının sırasıyla ortorombik Ni_3B (211), (112), (221) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4985).



Şekil 4.19. 30 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımını

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a = b = c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

$a = b = c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V = a^3 \quad (4.2)$$

Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

$a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V = a.b.c \quad (4.4)$$

NiB ve NiBSn kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlikte gösterilen k sabit (0,9) değer, λ (1,5405 Å) X-ışını dalga boyu, β , piklerin yarı maksimum genişliği (FWHM) ve θ kırılma açısı olarak ifade edilmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

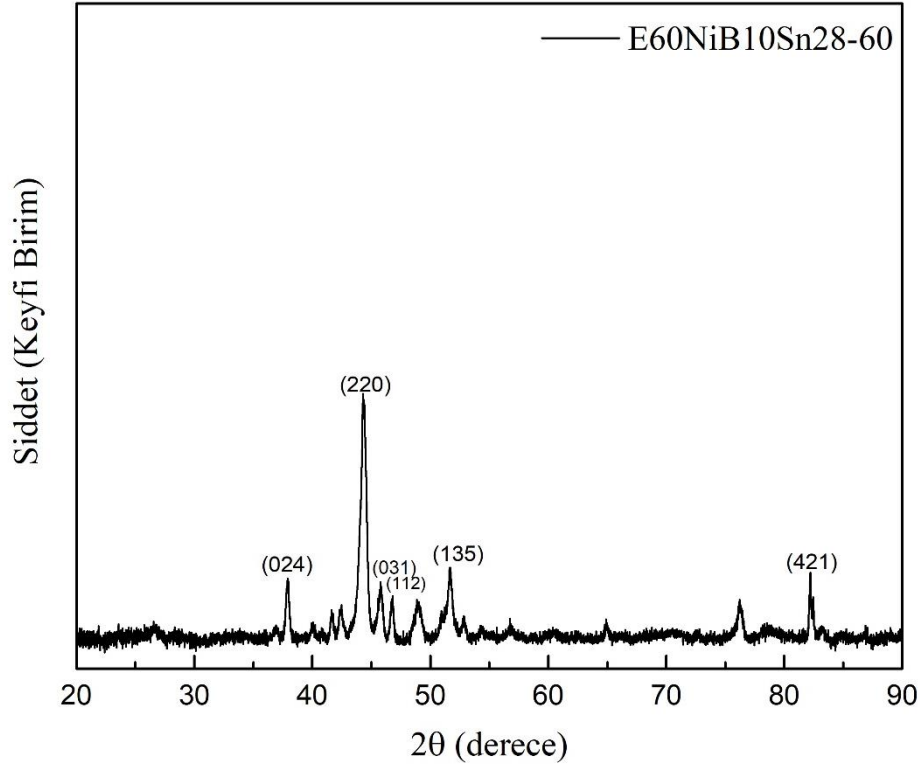
Çizelge 4.6. 30 dk ısıtma işlemi uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
37,952	2,3688	38,0527	2,3629	(024)	10,5940	10,5856	5,8178	1186
44,397	2,0388	44,4332	2,0372	(333)				
51,732	1,7656	51,8132	1,7631	(006)				
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a ≠ b ≠ c	a ≠ b ≠ c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
42,566	2,1222	42,5675	2,1221	(211)	a (Å): 5,2110 b (Å): 6,6190 c (Å): 4,3890	a (Å): 5,2058 b (Å): 6,6325 c (Å): 4,3980	4,0716	151
46,004	1,9713	45,9032	1,9754	(031)				
46,938	1,9342	46,8875	1,9362	(112)				
49,062	1,8553	49,0534	1,8556	(221)				

(PDF Kart No: 98-061-5017, 98-061-4985)

4.1.3.3. 60 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.20.'de 60 dakikalık ısıl işlem süresi boyunca gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E60NiB10Sn28-60 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 51,6027^\circ$ ($d = 1,7698 \text{ \AA}$) kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ yapısının (135) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 37,8780^\circ$ açısının kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ (024) düzlemine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). $2\theta = 44,2240^\circ$ ($d = 2,0464 \text{ \AA}$), ortorombik Ni_3B yapısının (220) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 45,7470^\circ$, $46,7123^\circ$, $82,1921^\circ$ açılarının sırasıyla ortorombik Ni_3B (031), (112), (421) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4976).



Şekil 4.20. 60 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımını

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır. $a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn ve NiB kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

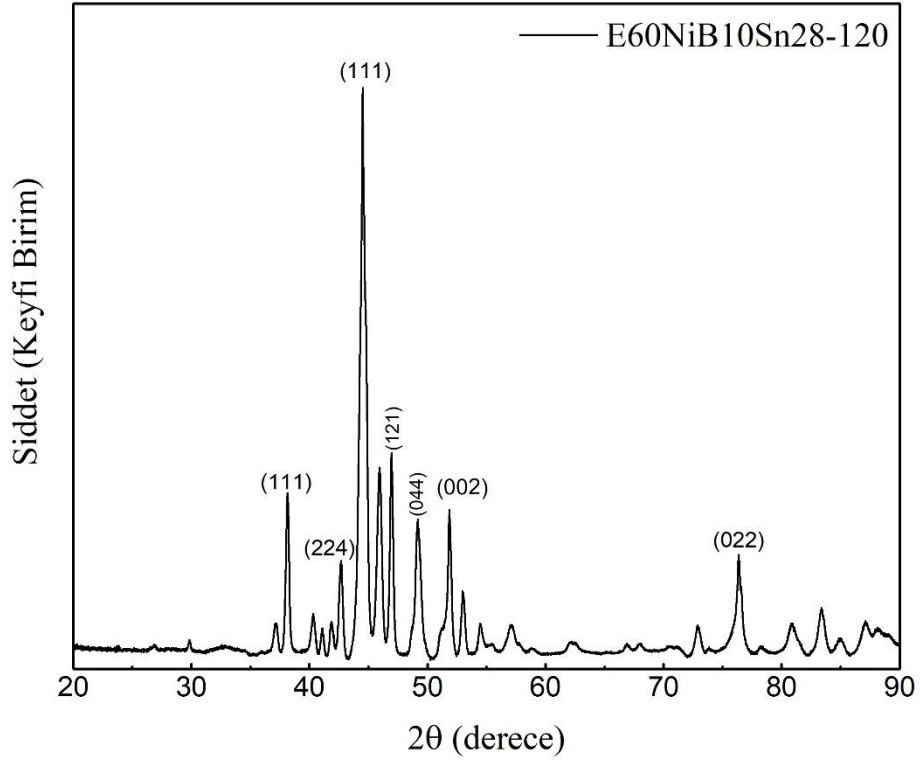
Cizelge 4.7. 60 dk ısıtım uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
38,004	2,3657	37,8780	2,3734	(024)	10,5800	10,5846	5,7780	1185
51,028	1,7883	51,6027	1,7698	(135)				
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a ≠ b ≠ c	a ≠ b ≠ c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
44,231	2,0461	44,2240	2,0464	(220)	a (Å): 5,2060 b (Å): 6,6200 c (Å): 4,3880	a (Å): 5,2023 b (Å): 6,6308 c (Å): 4,4721	4,4189	154
46,000	1,9714	45,7470	1,9817	(031)				
46,953	1,9336	46,7123	1,9430	(112)				
82,561	1,1675	82,1921	1,1719	(421)				

(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-061-4976)

4.1.3.4. 120 dk Isıl İşlem Uygulanan Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.21.'de 120 dakikalık ısıtım süresi boyunca gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E60NiB10Sn28-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,1102^\circ$ ($d = 2,0514$ Å) kübik Ni yapısı (111) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 51,2277^\circ$ ve $75,7710^\circ$ kübik Ni kristal yapıları sırasıyla (002) ve (022) düzlemleri ile ilişkilidir. $2\theta = 37,4736^\circ$ açısının kübik NiO (111) düzlemine karşılık geldiği belirlenmiştir. $2\theta = 41,9958^\circ$ açısı kübik Ni₂₁B₆Sn₂ kristal yapısının (224) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 48,5791^\circ$ açısı kübik Ni₂₀B₆Sn₃ kristal yapısının (044) düzlemi ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-016-2415, 98-018-2948, 98-010-9112, 98-061-5017).



Şekil 4.21. 120 dk Isıl işlem uygulanan kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait Ni, NiO ve NiBSn yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ni, NiO ve NiBSn kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 120 dk ısıtım işlem uygulanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D (Å)	V (Å) ³
37,488	2,3972	37,4736	2,3980	(111)	4,1520	4,1535	9,2430	71
41,793	2,1596	41,9958	2,1497	(224)	10,5800	10,5313	3,5977	1168
44,099	2,0519	44,1102	2,0514	(111)	3,5540	3,5531	3,2793	44
48,575	1,8728	48,5791	1,8726	(044)	10,5940	10,5930	2,2971	1188
51,378	1,7770	51,2277	1,7819	(002)	3,5540	3,5638	3,1076	45
75,619	1,2565	75,7710	1,2544	(022)	3,5540	3,5480	3,0602	44

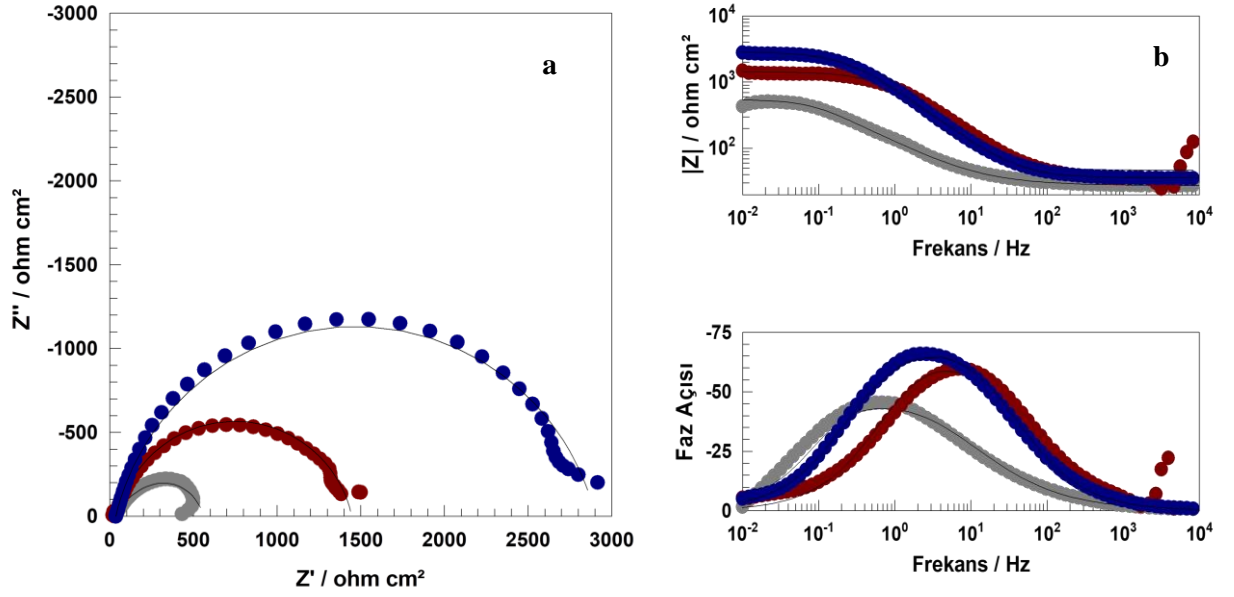
(PDF Kart No: 98-016-2415, 98-018-2948, 98-010-9112, 98-061-5017)

4.2. Daldırma Süresinin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

4.2.1.1. 90 dk Daldırma Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar

E60NiB10Sn28 ve 90 dk daldırma süresi ile hazırlanan (E90NiB10Sn28) örnekler için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.22.'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB10Sn28 örneğinin polarizasyon direnci değeri 2866 Ω cm² ve faz açısı değeri 65,93° olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen veriler kullanılarak E90NiB10Sn28 kaplamasının çift tabaka kapasitans değeri 65,72x10⁻⁶ s Ω ⁻¹cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 536,8 Ω cm² olan kaplamasız çelik göz önüne alındığında, E90NiB10Sn28 örneğinin korozyon dayanımı etkinliği %81,3 olarak hesaplanmıştır. Bu değer E60NiB10Sn28 kaplamasından daha büyük olduğu görülmektedir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.9.'da özetlenmiştir.

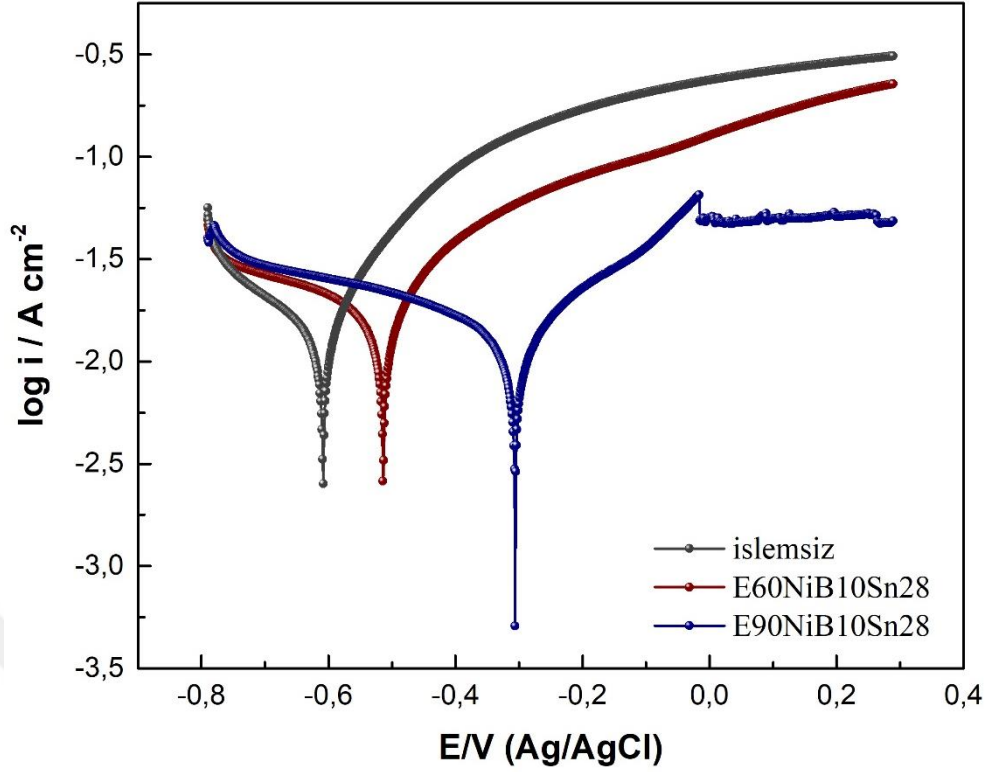


Şekil 4.22. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.9. 90dk daldırma süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE Y_0$ ($\times 10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\times 10^6 \text{ s} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	% $K_d E$
E60NiB10Sn28	1400	210,66	0,87	73,11	61,7
E90NiB10Sn28	2866	249,99	0,85	65,72	81,3

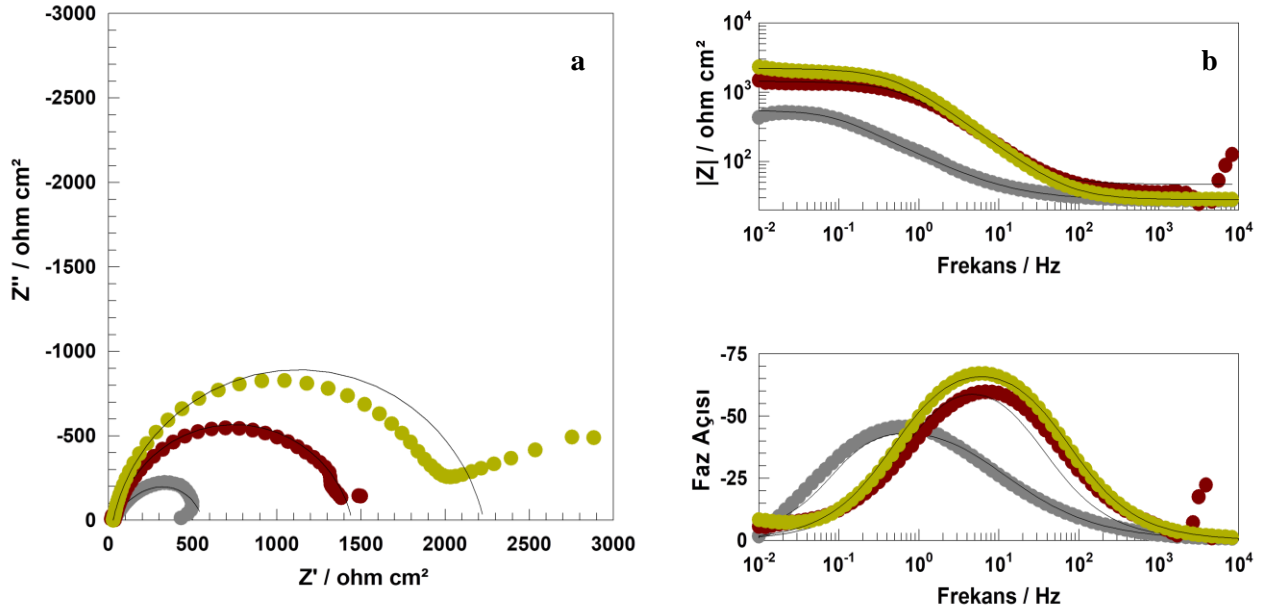
Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn28 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde alınan potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.23.'te verilmiştir. E90NiB10Sn28 kaplamasının korozyon potansiyelinin E60NiB10Sn28 ve kaplanmayan çeliğe kıyasla pozitif değere daha yakın olduğunu görmekteyiz. Kaplamasız çelik örneğinin akım değerlerinin, E60NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn28 kaplamalarına kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn28 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla $5,358 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,8522 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $0,0255 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi 90 dk daldırma süresi ile yüzeyden geçen akım yoğunluğu azalmıştır. Belirlenen değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.23. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4.2.1.2. 120 dk Daldırma Süresi için Elektrokimyasal Sonuçlar

E60NiB10Sn28 ve 120 dk daldırma süresi ile hazırlanan (E120NiB10Sn28) örnekleri için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.24.'te gösterilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB10Sn28 örneğinin polarizasyon direnci değeri $2202 \Omega\text{cm}^2$ ve faz açısı değeri $66,99^\circ$ olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E120NiB10Sn28 örneğinin çift tabaka kapasitans değeri $84,80 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. R_p değeri $536,8 \Omega\text{cm}^2$ olan kaplamasız çelik göz önüne alındığında, E120NiB10Sn28 örneğinin korozyon dayanımı etkinliği %75,6 olarak hesaplanmıştır. R_p değeri $1400 \Omega\text{cm}^2$ olan E60NiB10Sn28 kaplaması ile kıyaslandığında korozyon dayanımı etkinliğinin daha büyük olduğu görülmektedir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.10.'da özetlenmiştir.

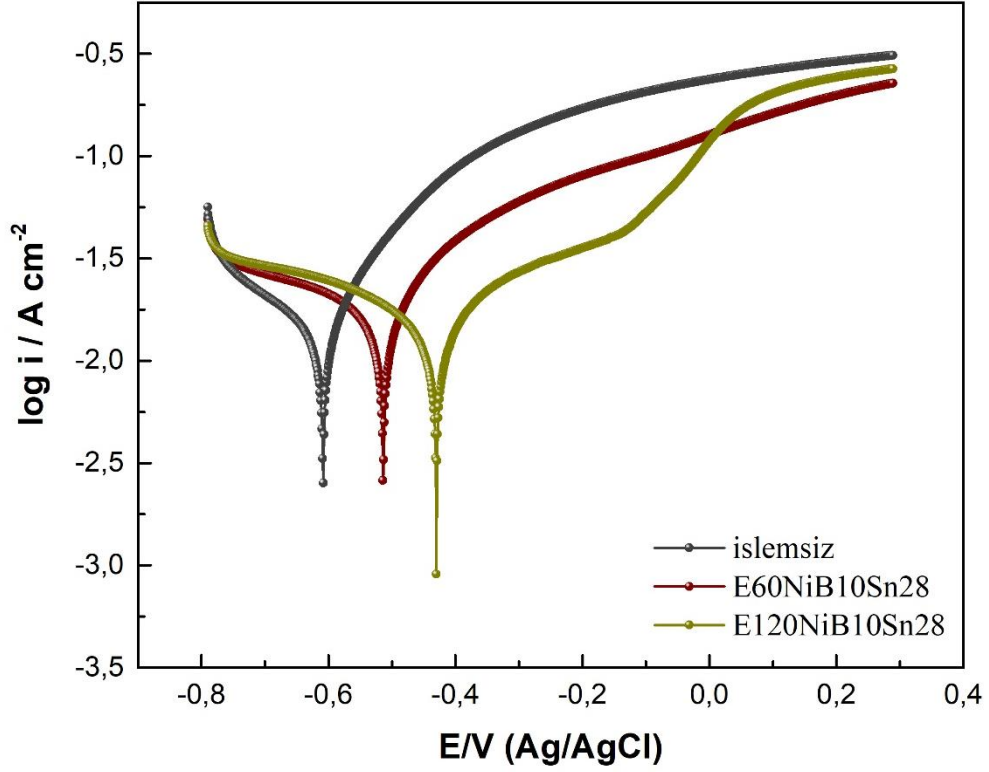


Şekil 4.24. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E120NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.10. 120dk daldırma süresi için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE Y_0$ ($\times 10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\times 10^6 \text{ s} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	% $K_d E$
E60NiB10Sn28	1400	210,66	0,87	73,11	61,7
E120NiB10Sn28	2202	172,72	0,87	84,80	75,6

Kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E120NiB10Sn28 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.25.'te verilmiştir. E120NiB10Sn28 kaplamasının korozyon potansiyelinin E60NiB10Sn28 örneğine ve kaplanmayan çeliğe kıyasla pozitif değere daha yakın olduğunu görmekteyiz. Kaplamasız çelik örneğinin akım değerlerinin, E60NiB10Sn28 ve E120NiB10Sn28 kaplamalarına kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslandığında kaplamasız, E60NiB10Sn28 ve E120NiB10Sn28 örneklerinin akım yoğunluklarının sırasıyla $5,358 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,8522 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $0,1235 \text{ mA cm}^{-2}$ olduğu görülmektedir. 120 dk daldırma süresi ile yüzeyden geçen akım yoğunluğu azalmıştır. Bu değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.25. İşlemsiz C1010 çelik (●), E60NiB10Sn28 (●), E120NiB10Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.11.'de 60 dk, 90dk ve 120 dk daldırma süresi ile hazırlanan kaplamaların R_p değerleri, akım yoğunlukları ve korozyon dayanımı etkinlikleri verilmektedir. Elde edilen değerlerden de görüldüğü gibi daldırma süresi kaplama işleminde önemli rol oynamaktadır. Çelik malzeme kaplama çözeltisine daldırıldığında, kaplama süreci hızlı bir şekilde başlar. Açığa çıkan gaz tanecikleri ile bunu açıkça görmek mümkündür. Hidrojen gazının durması ile biriktirme süreci başlamaktadır. İlk olarak indirgeme maddesi varlığında nikel ve kalayın çelik yüzeyi etkileşime girmesi hızlı bir şekilde olur. Devam eden süreçte yüzeyde biriken ilk tanecikler üzerinden otokatalitik olarak birikme işlemi devam eder. Ancak tanecikler üzerinden devam eden birikme süreci ilk aşamaya kıyasla yavaş gerçekleşir. Böylece çelik malzeme kendini tüketmeden tanecikler çekirdeklenir ve büyürler. Ortamdaki indirgeme maddesinin azalmasıyla veya kaplanan yüzeyin artık başka bir metal atomunu kabul etmemesi ile kaplama süreci sonlanır. Tüm bu süreç düşünüldüğünde, kaplanacak malzemenin türüne bağlı olarak uygun bir daldırma süresinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen bu aşamada daldırma süresinin önemli rol oynadığı görülmektedir. Çizelge 4.11.'de görüldüğü gibi çeşitli daldırma sürelerinde uygulanan kaplama işlemi çeliğin korozyon direncini genel olarak arttırmıştır. Ancak 120 dk daldırma ile elde edilen kaplamanın korozyon direnci, 90 dk daldırılan kaplama kadar etkili değildir. 120 dk daldırılan örneklerde mikro çatlakların

oluşumu gözlenmektedir. Mikro çatlakların oluşmaya başlaması malzemenin korozyona karşı direncini azaltmaktadır. Bu nedenle en uygun daldırma süresi 90 dk olarak belirlenmiştir.

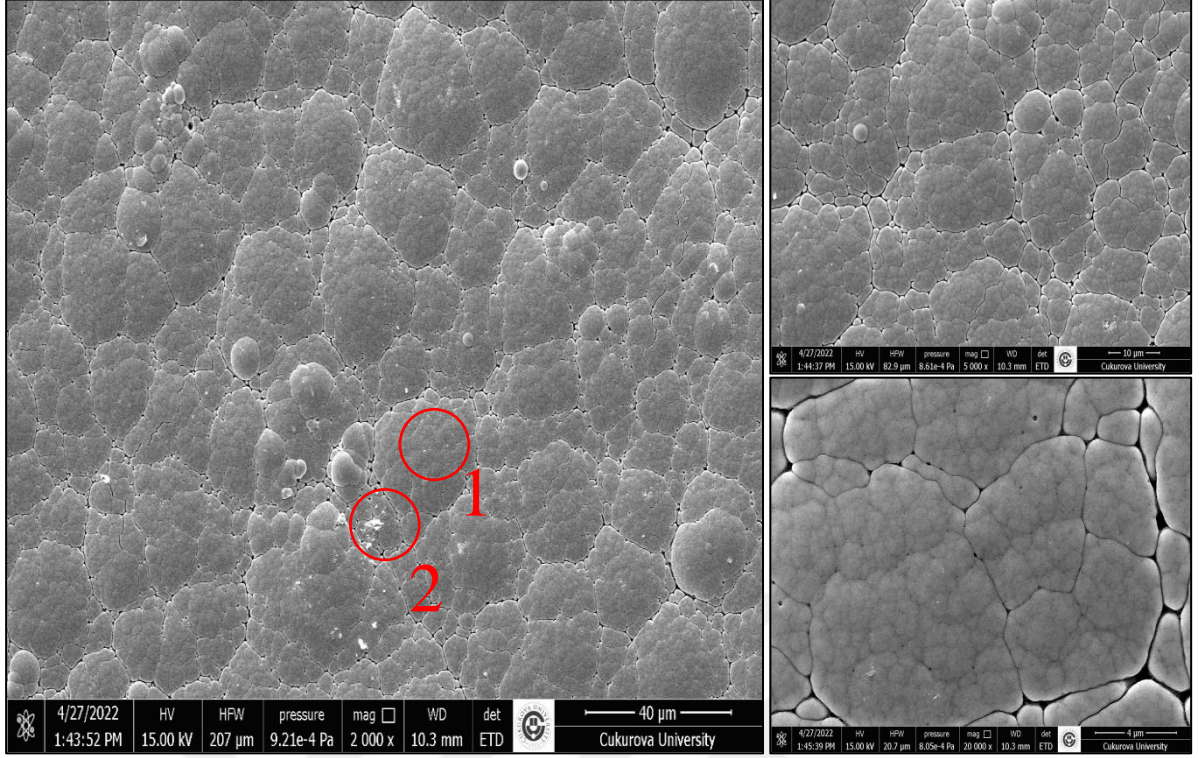
Çizelge 4.11. Kaplamasız ve farklı daldırma sürelerindeki kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve % K_dE değerleri

Malzeme	$i (-0,25 V)$ (mA cm ⁻²)	R_p (Ω cm ²)	% K_dE
C1010	5,3580	536,8	-
E60NiB10Sn28	0,8522	1400	61,7
E90NiB10Sn28	0,0255	2866	81,3
E120NiB10Sn28	0,1235	2202	75,6

4.2.2. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri

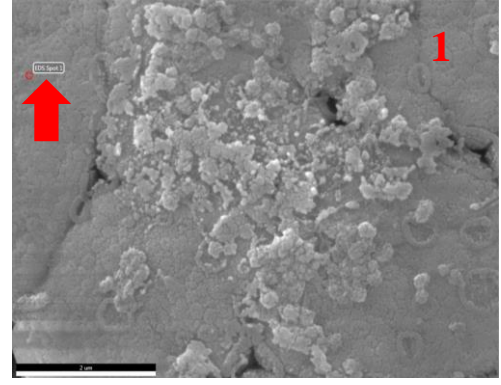
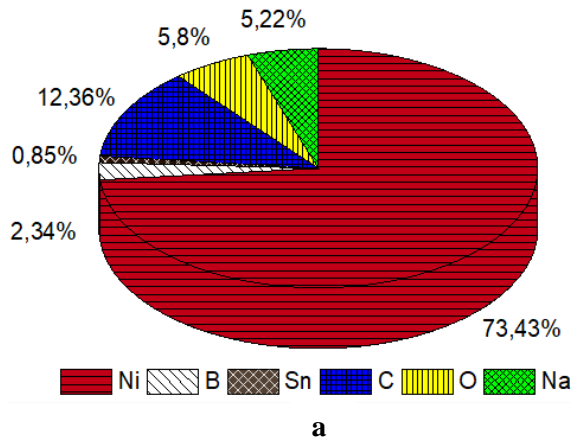
4.2.2.1. 90dk Daldırma Süresi için SEM-EDS Analizi

Daldırma süresinin belirlenebilmesi için 90 dk daldırılan çelik elektrotların yüzeyinde biriken kaplamanın SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.26.'da verilmiştir. E90NiB10Sn28-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, kaplanan taneciklerin homojen ve boşluksuz biriktiği görülmektedir. 60 ve 90 dakikalık daldırma süreleri kıyaslandığında, kaplama süresinin artmasıyla kümeleşen hücrelerin birbirine daha çok kaynaştığı görülmektedir. 90 dakikalık kaplamalarda tanecikler arası boşluğun daha az olmasından dolayı kaplamanın örtücülüğü daha fazladır. Akımsız kaplama işlemlerinde indirgeme maddelerinin varlığıyla birlikte kaplama süresinin artması sonucu nikel birim hücreleri büyür ve sürekli bir şekilde birbirleri ile kaynaşır ve sonunda aktif substrat üzerinde nikel kaplaması elde edilir (Shang ve ark., 2019). SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 90 dk daldırma sonucu elde edilen kaplamanın boşluk hacminin az olması malzemenin korozyon direncini büyük ölçüde arttırmıştır. Kaplama süresinin artmasıyla, 2 numaralı bölgede belirtildiği gibi, yüzey üzerinde beyaz renkli taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir.

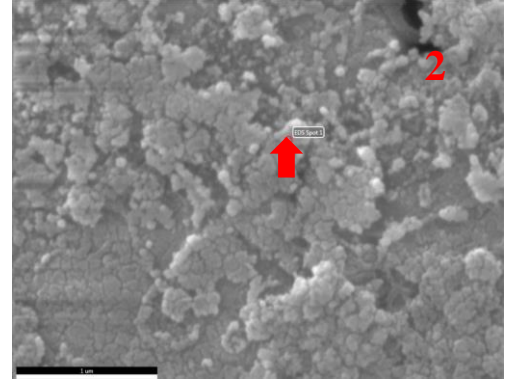
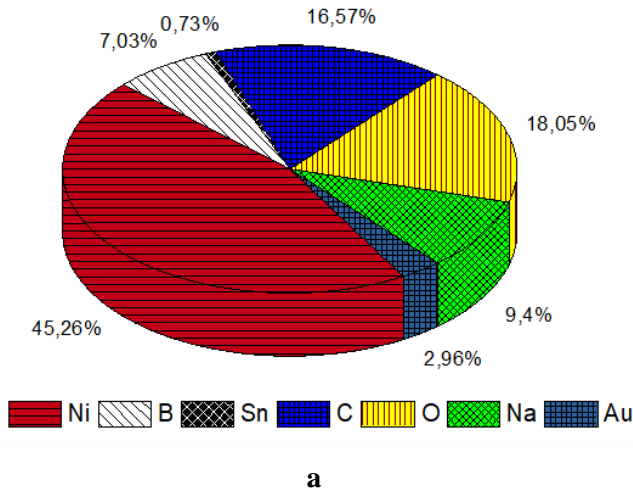


Şekil 4.26. Daldırma süresi 90 dk olan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000)

2 numaralı bölgenin, kusursuz kaplama yüzeyi (1 numaralı bölge) ile karşılaştırmalı SEM görüntüsü ve yüzde atomik dağılımı Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de verilmiştir. Şekil 4.27.'de 1 numaralı bölgenin %73,43 Ni, %2,34 B ve %0,85 Sn içerdiği görülmektedir. Şekil 4.28.'de ise 2 numaralı bölgenin %45,26 Ni, %7,03 B ve %0,73 Sn içerdiği görülmektedir. Kaplama süresinin artmasıyla yüzeyde oluşan kusurlar yüksek oranda bor içermektedir. Kaplama süresinin artmasıyla çözeltide bulunan nikel ve kalay iyonlarının derişiminin azalması ve açığa çıkan H^+ iyonlarından dolayı pH'ın düşmesi kaplama çözeltisinin kararlılığını etkilemektedir. Bu da kaplama yüzeyinde kusurlara neden olabilmektedir.



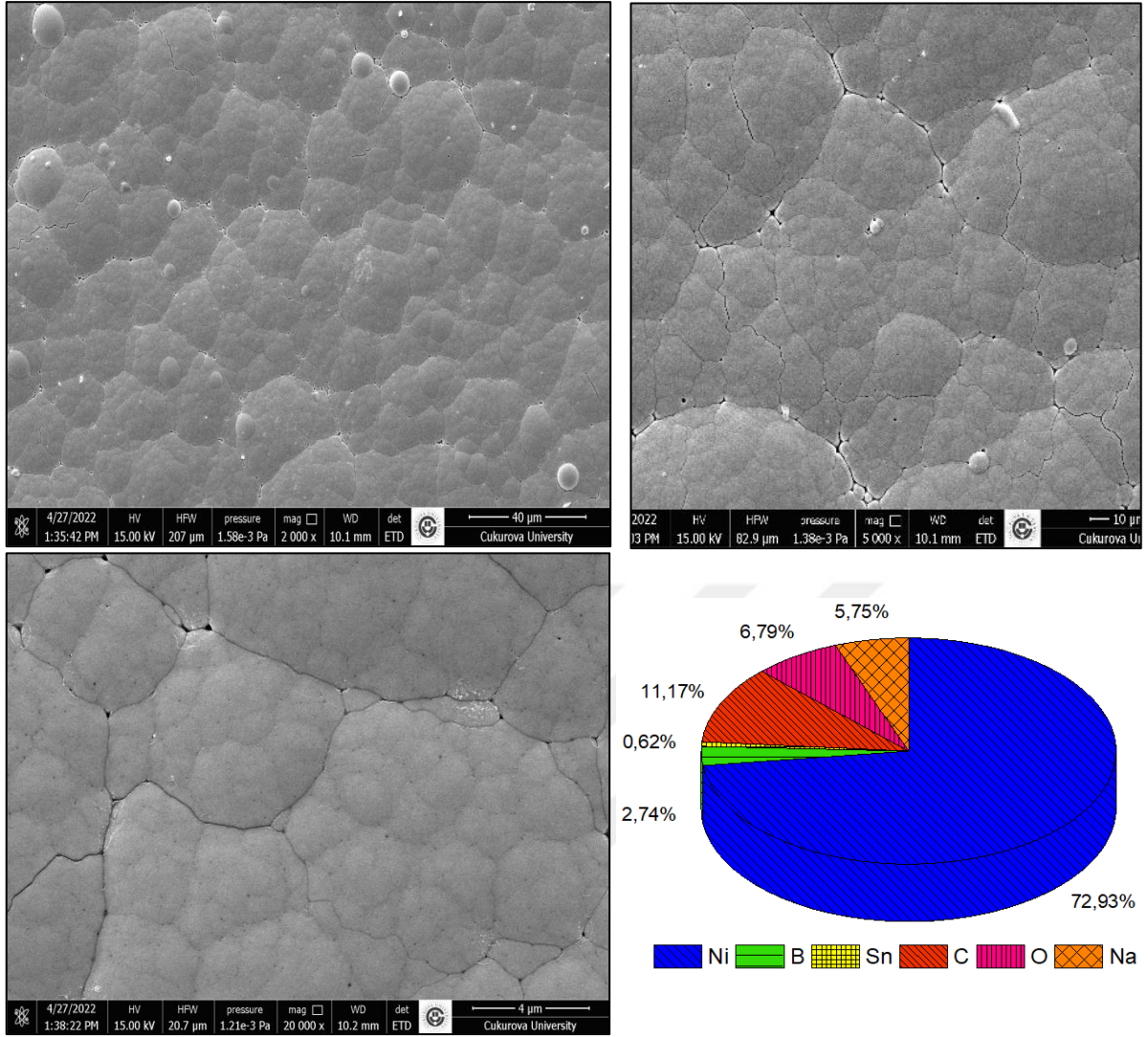
Şekil 4.27. 1 numaralı bölgenin yüzde atomik dağılımı (a) ve SEM görüntüsü (b)



Şekil 4.28. 2 numaralı bölgenin yüzde atomik dağılımı (a) ve SEM görüntüsü (b)

4.2.2.2. 120dk Daldırma Süresi için SEM-EDS Analizi

Daldırma süresinin belirlenebilmesi için 120 dk daldırılan çelik elektrotların yüzeyinde biriken kaplamanın SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.29.'da verilmiştir. E120NiB10Sn28-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, kaplamanın yüzeye homojen biriktiği ancak küresel taneciklerin olduğu gözlenmektedir. Büyüyen küresel taneciklerin etrafında mikro çatlakların olduğu gözlenmektedir. Mikro çatlaklar malzemenin korozyon direncinin düşmesine neden olmuştur. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %72,93 Ni, %2,74 B ve %0,62 Sn içermektedir. 120 dk daldırılan kaplamalar, 90 dk daldırılan örneklere göre daha düşük korozyon direnci sergilerken 60 dk daldırılan örneklere göre daha iyi korozyon direnci sergilemiştir.

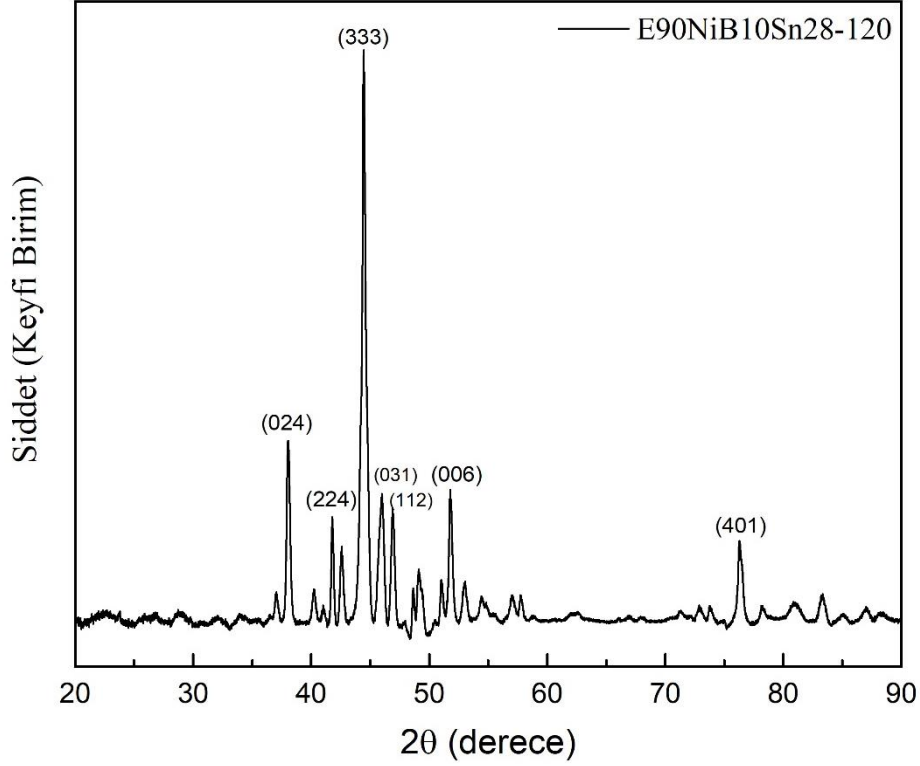


Şekil 4.29. Daldırma süresi 120 dk olan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.2.3. Daldırma Süreleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri

4.2.3.1. 90 dk Daldırma Süresi ile Elde Edilen Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.30.'da 90 dakikalık daldırma süresi boyunca gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E90NiB10Sn28-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,4336^\circ$ ($d = 2,0372 \text{ \AA}$) kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 38,0364^\circ$, $41,7737^\circ$, $51,7515^\circ$ açılarının sırasıyla kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ (024), (224), (006) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). $2\theta = 45,9016^\circ$ ($d = 1,9754 \text{ \AA}$), ortorombik Ni_3B yapısının (031) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 46,8808^\circ$ ve $76,2719^\circ$ açılarının sırasıyla ortorombik Ni_3B (112) ve (401) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4976).



Şekil 4.30. 90 dk Daldırma süresi ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a = b = c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a = b = c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır. $a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.4. kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn ve NiB kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5. ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

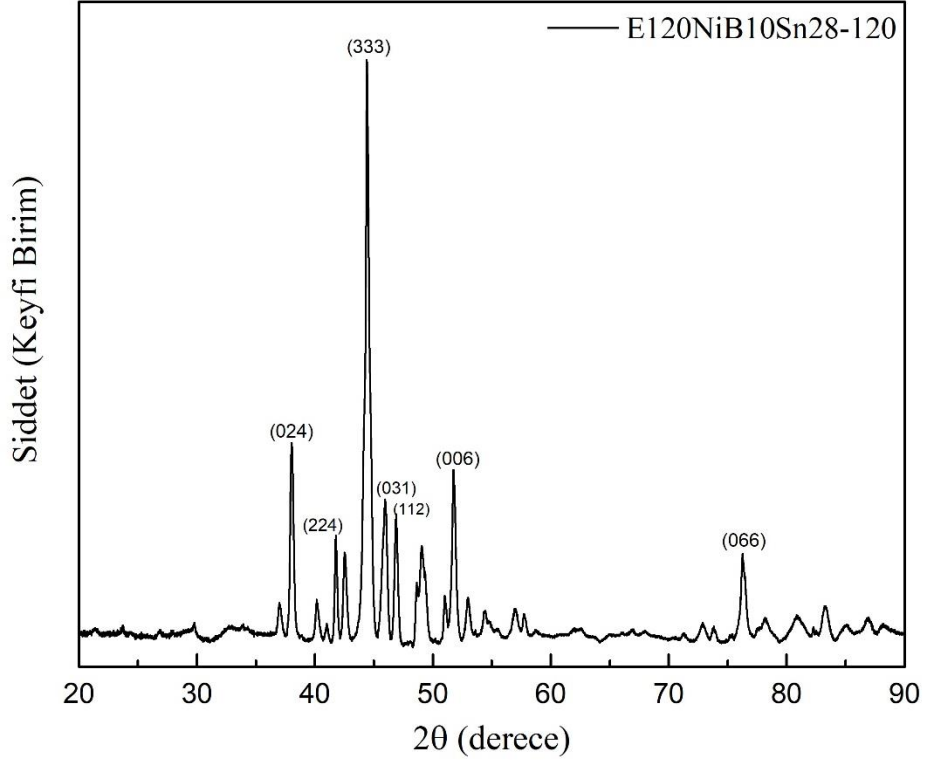
Çizelge 4.12. 90 dk daldırılan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
38,004	2,3657	38,0364	2,3638	(024)	10,5800	10,5846	7,1880	1185
41,793	2,1596	41,7737	2,1606	(224)				
44,459	2,0361	44,4336	2,0372	(333)				
51,805	1,7633	51,7515	1,7650	(006)				
2 θ (°)	d (Å)	2 θ (°)	d (Å)	(hkl)	a ≠ b ≠ c	a ≠ b ≠ c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
46,000	1,9714	45,9016	1,9754	(031)	a (Å): 5,2060	a (Å): 5,2058	4,2019	151
46,953	1,9336	46,8808	1,9364	(112)	b (Å): 6,6200	b (Å): 6,6337		
76,244	1,2478	76,2719	1,2474	(401)	c (Å): 4,3880	c (Å): 4,3959		

(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-061-4976)

4.2.3.2. 120 dk Daldırma Süresi ile Elde Edilen Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.31.'de 120 dakikalık daldırma süresi boyunca gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E120NiB10Sn28-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,4141^\circ$ ($d = 2,0381$ Å) kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 37,9651^\circ$, $41,7601^\circ$, $51,7237^\circ$, $76,2875^\circ$ açılarının sırasıyla kübik $B_6Ni_{21}Sn_2$ (024), (224), (006), (066) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). $2\theta = 45,8806^\circ$ ($d = 1,9763$ Å), ortorombik Ni_3B yapısının (031) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 46,8539^\circ$ açısının ortorombik Ni_3B (112) düzlemine karşılık geldiği belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4976).



Şekil 4.31. 120 dk Daldırma süresi ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır. $a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.4. kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn ve NiB kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5. ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. 120 dk daldırılan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
38,004	2,3658	37,9651	2,3681	(024)	10,5800	10,5912	7,5185	1188
41,793	2,1596	41,7601	2,1613	(224)				
44,459	2,0361	44,4141	2,0381	(333)				
51,805	1,7633	51,7237	1,7659	(006)				
76,310	1,2469	76,2875	1,2471	(066)				
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a≠b≠c	a≠b≠c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
46,000	1,9714	45,8806	1,9763	(031)	a (Å): 5,2060	a (Å): 5,2129	4,1274	152
46,953	1,9336	46,8539	1,9375	(112)	b (Å): 6,6200 c (Å): 4,3880	b (Å): 6,6368 c (Å): 4,3991		

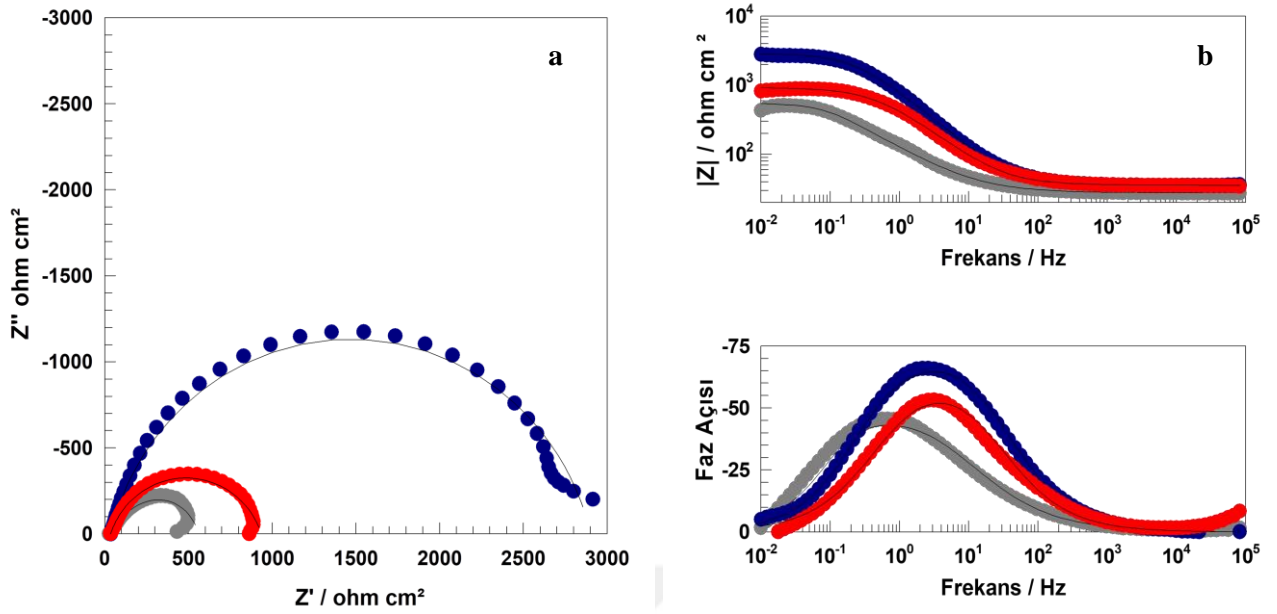
(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-061-4976)

4.3. İndirgeyici Madde Derişiminin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. İndirgeyici Madde Derişimleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

4.3.1.1. 1,5 g/L NaBH₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

E90NiB10Sn28 ve 1.5 g/L NaBH₄ ile hazırlanan (E90NiB15Sn28) örnekleri için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.32.'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB15Sn28 örneğinin polarizasyon direnci değeri 899,4 Ωcm² ve faz açısı değeri 53,20° olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E90NiB15Sn28 örneğinin çift tabaka kapasitans değeri 97,98x10⁻⁶ sΩ¹cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 536,8 Ωcm² olan kaplamasız çelik göz önüne alındığında, E90NiB15Sn28 örneğinin korozyon dayanımı etkinliği %40,3 olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 2866 Ωcm² olan E90NiB10Sn28 kaplaması ile kıyaslandığında korozyon dayanımı etkinliğinin azaldığı görülmektedir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.14.'te özetlenmiştir.

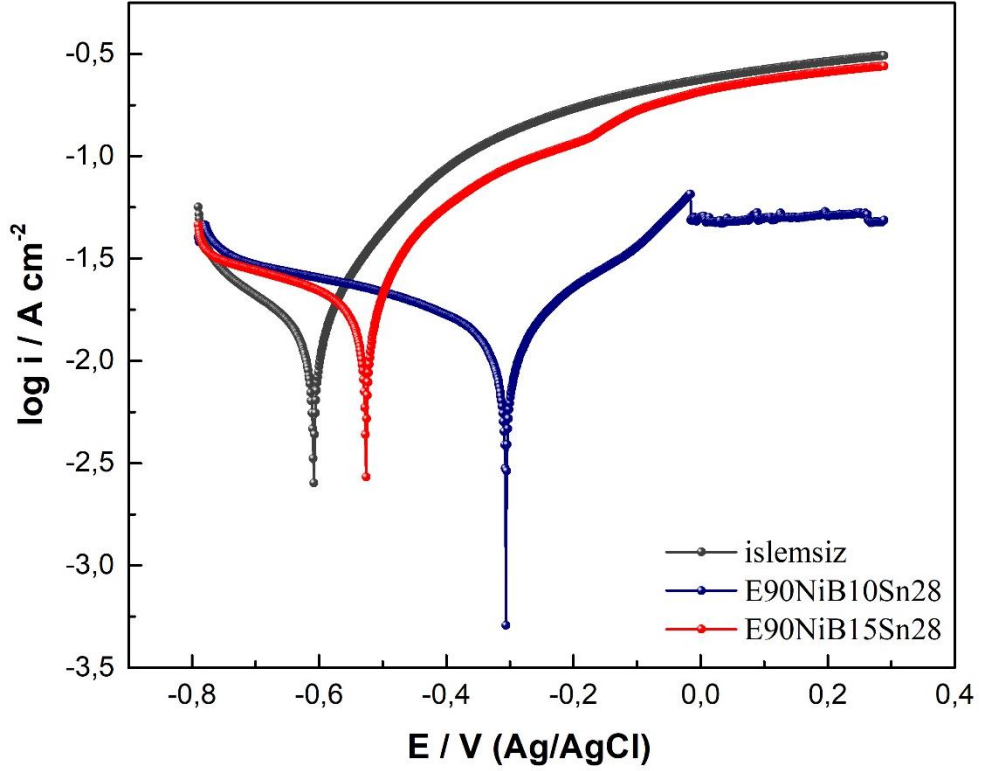


Şekil 4.32. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB15Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.14. 1,5 g/L NaBH₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _d E
E90NiB10Sn28	2866	249,99	0,85	65,72	81,3
E90NiB15Sn28	899,4	456,12	0,80	97,98	40,3

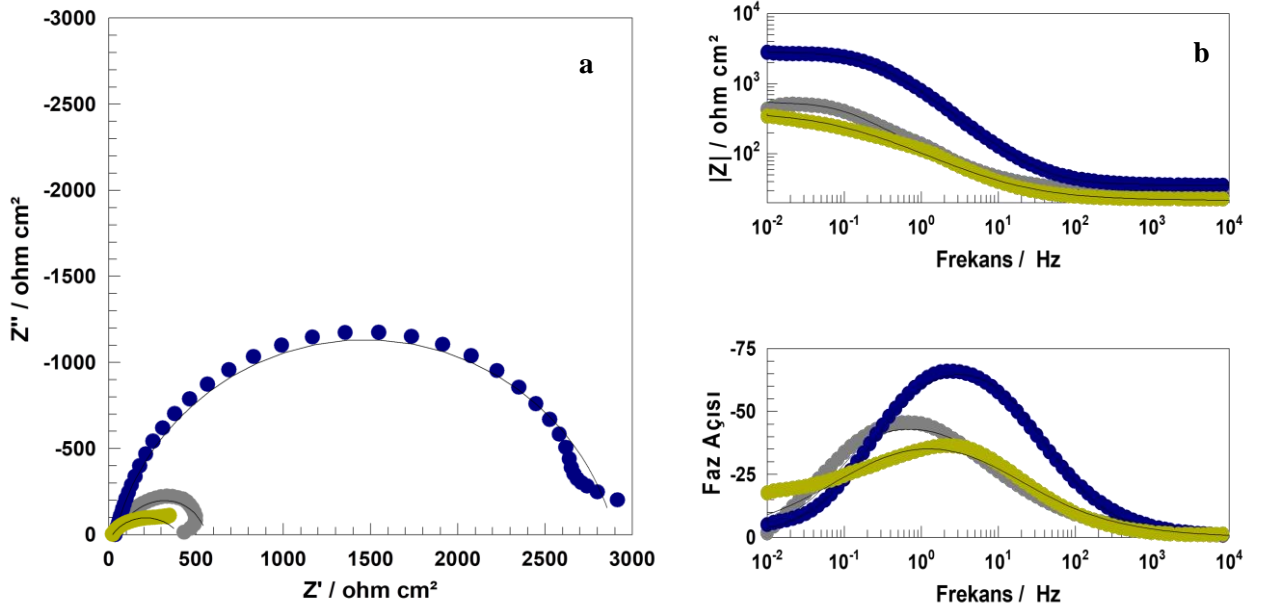
Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB15Sn28 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde alınan potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.33.'te verilmiştir. 1,5 g/L NaBH₄ kullanılarak hazırlanan kaplamanın korozyon potansiyeli kaplamasız çeliğe kıyasla pozitif değere daha yakın olsa da E90NiB10Sn28 kaplaması ile kıyaslandığında korozyon potansiyelinin negatif değere daha yakın olduğu görülmektedir. Kaplamasız çelik örneğinin akım değerlerinin, E90NiB10Sn28 ve E90NiB15Sn28 kaplamalarına kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB15Sn28 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,0255 mA cm⁻² ve 2,0730 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi 1,5 g/L NaBH₄ ile hazırlanan kaplamanın akım yoğunluğu artmıştır. Belirlenen değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.33. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB15Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4.3.1.2. 2 g/L NaBH₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

E90NiB10Sn28 ve 2 g/L NaBH₄ ile hazırlanan (E90NiB20Sn28) örnekleri için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.34.'te gösterilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB20Sn28 örneğinin polarizasyon direnci değeri 382,7 Ωcm^2 ve faz açısı değeri 36,39° olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E90NiB20Sn28 örneğinin çift tabaka kapasitans değeri $243,7 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. E90NiB20Sn28 kaplamasında korozyon dayanımı etkinliği gözlemlenmemiştir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.15.'te özetlenmiştir.

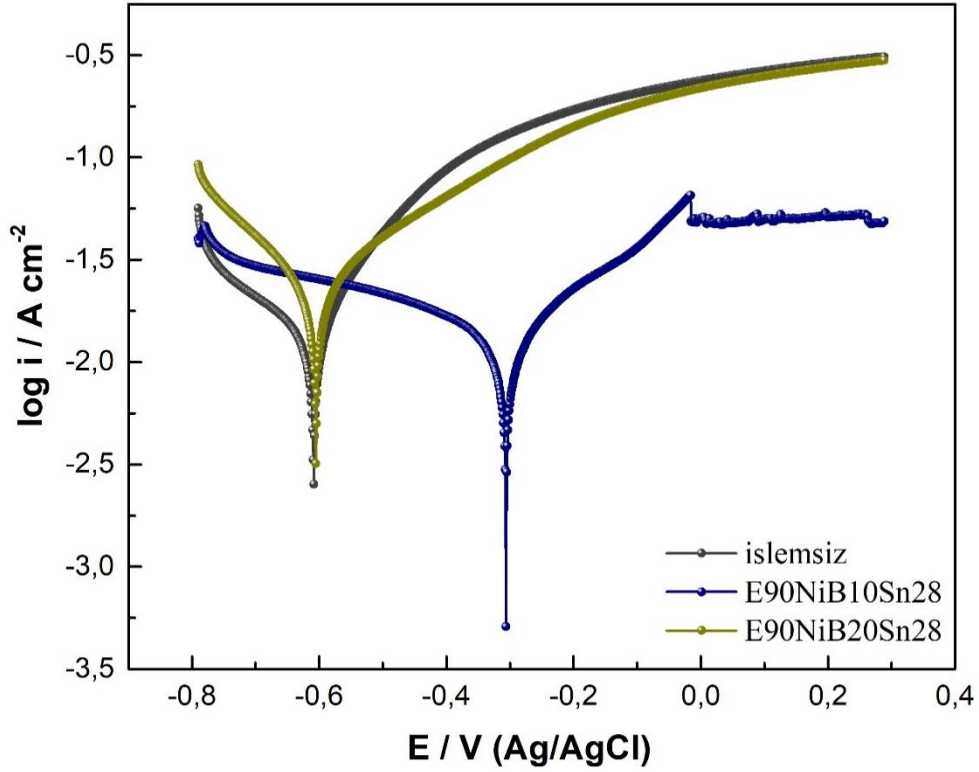


Şekil 4.34. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB20Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.15. 2 g/L NaBH₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _d E
E90NiB10Sn28	2866	249,99	0,85	65,72	81,3
E90NiB20Sn28	382,7	3292	0,60	243,7	-

Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB20Sn28 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde alınan potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Şekil 4.35.'te verilmiştir. 2 g/L NaBH₄ kullanılarak hazırlanan kaplamanın korozyon potansiyeli kaplamasız çeliğe yakın ve E90NiB10Sn28 kaplamasına kıyasla oldukça negatif değere sahiptir. E90NiB20Sn28 kaplamasının akım değerlerinin, E90NiB10Sn28 örneğine kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB20Sn28 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,0255 mA cm⁻² ve 3,0260 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden de görüldüğü gibi 2 g/L NaBH₄ ile hazırlanan kaplamanın akım yoğunluğu artmıştır. Belirlenen değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.35. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB20Sn28 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Kaplama işlemi boyunca borhidrür (BH_4^-) iyonu yükseltgenerek borun film yapısına girmesini sağlamaktadır. Bundan dolayı, film yapısındaki bor miktarı borhidrür oksidasyonunun kinetiği ile kontrol edilmektedir (Anik ve ark., 2008). $NaBH_4$ ile hazırlanan kaplama çözeltilerinin kararlılığını sağlamak oldukça zordur. Asidik ve nötr çözelti ortamlarında BH_4^- iyonlarının hidrolizi çok hızlı gerçekleşir. Bu nedenle kaplama çözeltisinin pH'ı sürekli olarak 12 ve üzeri değerlerde tutulmalıdır. Ancak kaplama işlemi boyunca açığa çıkan H^+ iyonları ortamın pH'ını düşürmektedir. Çizelge 4.16.'da 1 g/L, 1,5 g/L ve 2 g/L $NaBH_4$ derişimleri ile hazırlanan kaplamaların R_p değerleri, akım yoğunlukları ve korozyon dayanımı etkinlikleri verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi artan $NaBH_4$ derişimi, kaplamanın polarizasyon direncini düşürmekte ve korozyon dayanımı etkinliğini azaltmaktadır. Ortamdaki aşırı bor, film yapısına homojen bir şekilde dağılmadığından çelik yüzeyinin çeşitli bölgelerinde farklı korozyon potansiyelleri üretmektedir. 1,5 g/L $NaBH_4$ derişimi ile hazırlanan kaplamalar, kaplamasız çeliğe kıyasla daha yüksek polarizasyon direnci ve daha düşük akım yoğunluğu sergilemiş gibi görünse de 1 g/L $NaBH_4$ derişimi ile hazırlanan kaplamalara kıyasla daha düşük korozyon direncine sahiptir. 2 g/L $NaBH_4$ kullanılarak hazırlanan kaplamalar ise kaplamasız çeliğe kıyasla daha düşük polarizasyon direncine sahiptir. Genel olarak $NaBH_4$ derişiminin artmasıyla koruyucu bir kaplama tabakası elde edilememiştir.

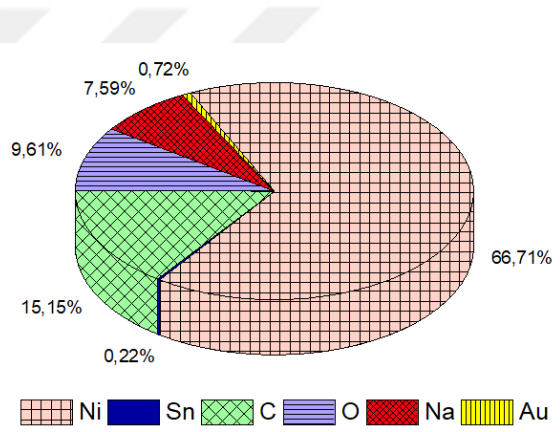
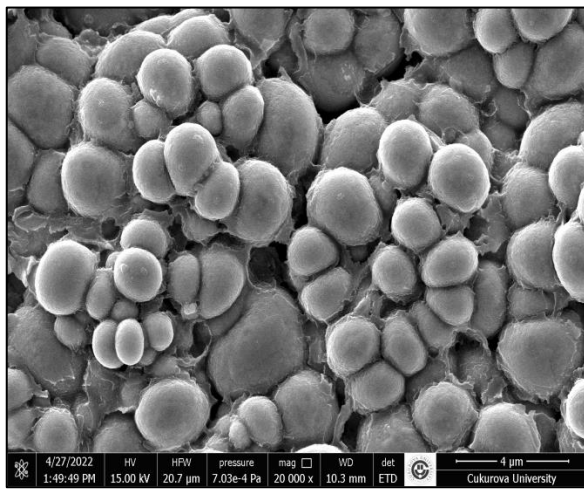
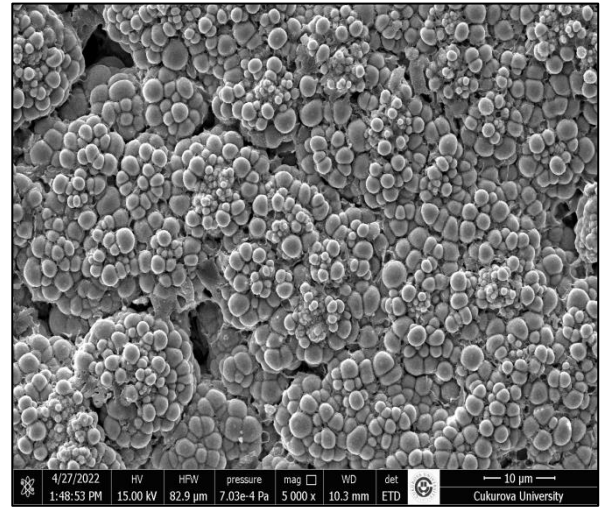
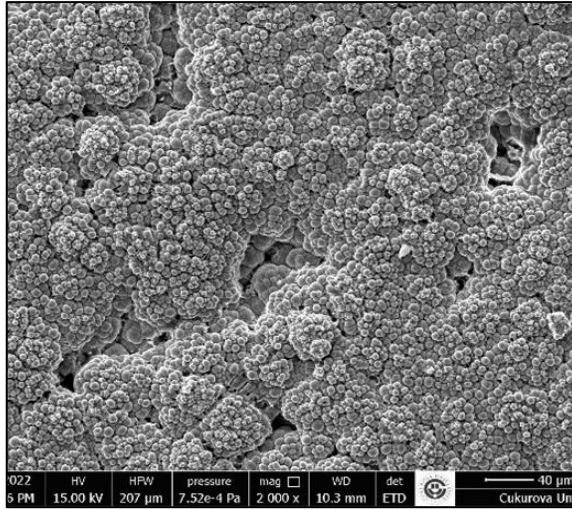
Çizelge 4.16. Kaplamasız ve farklı NaBH₄ derişimlerinde hazırlanan kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K_dE değerleri

Malzeme	i (-0.25 V) (mA cm ⁻²)	R _p (Ω cm ²)	%K _d E
C1010	5,3580	536,8	-
E90NiB10Sn28	0,0255	2866	81,3
E90NiB15Sn28	2,0730	899,4	40,3
E90NiB20Sn28	3,0260	382,7	-

4.3.2. NaBH₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri

4.3.2.1. 1,5 g/L NaBH₄ için SEM-EDS Analizi

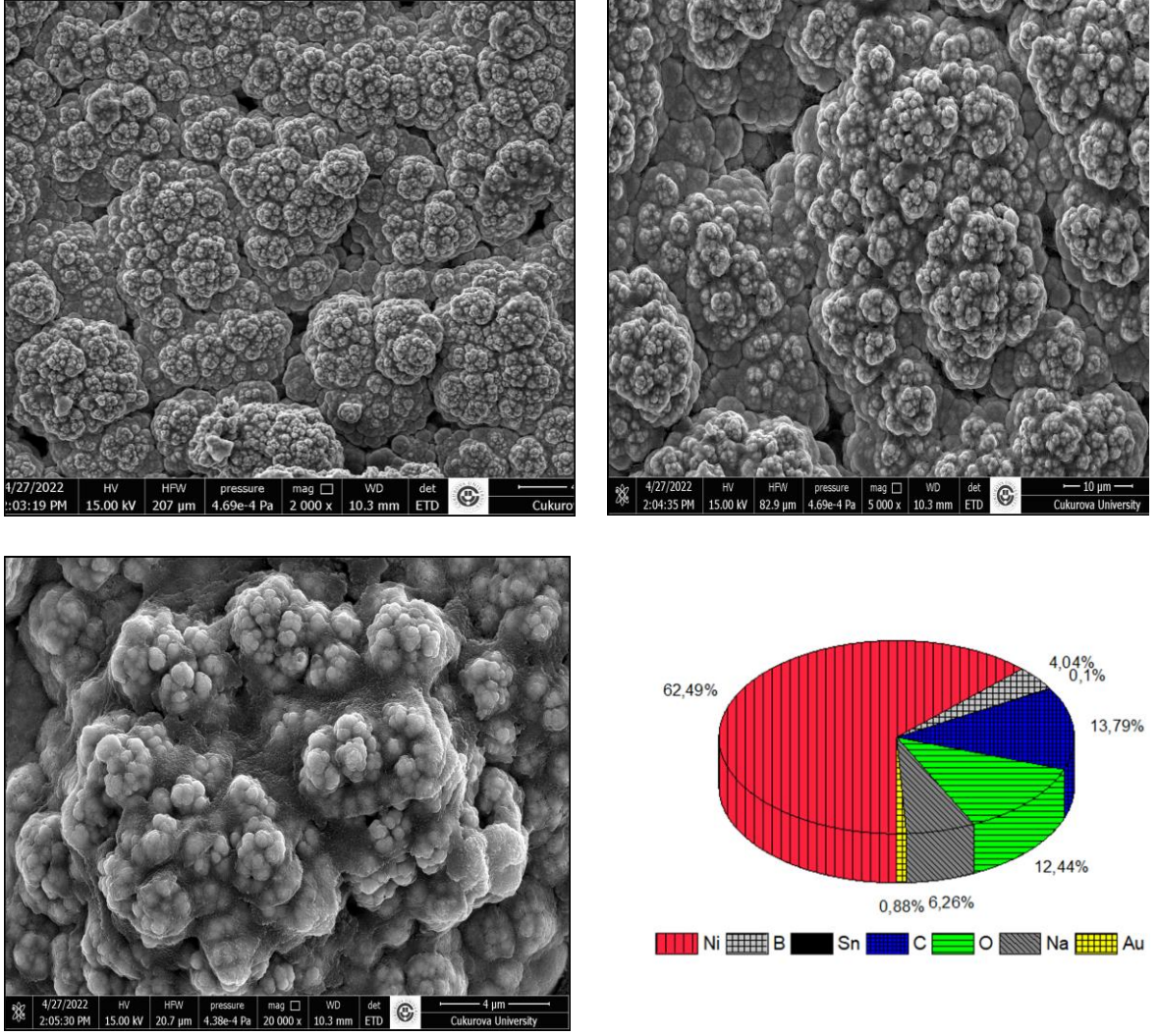
1.5 g/L NaBH₄ içeren kaplama çözeltisinde hazırlanan örneklerin SEM görüntüsü ve atomik yüzde dağılımı Şekil 4.36.'da verilmiştir. E90NiB15Sn28-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, karnabahar yapısından farklı olarak üzüm salkımını anımsatan bir yapı elde edilmiştir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %66,71 Ni ve %0,22 Sn içermektedir. NaBH₄ derişiminin artmasıyla küresel taneciklerin arttığı ve büyüdüğü gözlenmektedir. Küresel taneciklerin kaynaşp kümeleşmesini sağlayan kabuklu yapıların oluşumu dikkat çekmektedir. Malzeme üzerinde pürüzlü bir tabaka elde edilmiştir. Kümeleşen küresel taneciklerin arasında bulunan açıklıklar, korozyon ürünlerinin kaplama içerisine nüfus etmesini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 4.36. 1,5 g/L NaBH₄ içeren kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.3.2.2. 2 g/L NaBH₄ için SEM-EDS Analizi

2 g/L NaBH₄ içeren kaplama çözeltisinde hazırlanan örneklerin SEM görüntüsü ve yüzde atomik dağılımı Şekil 4.37.'de verilmiştir. E90NiB20Sn28-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, üzüm salkımını anımsatan yapının değiştiği ve yumrulardan oluşan kaplama taneciklerinin olduğu görülmektedir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %62,49 Ni ve %0,1 Sn içermektedir. E90NiB15Sn28-120 kaplamasında gözlenen tanecikler arası kabuklu yapının E90NiB20Sn28-120 kaplamasında genişlediği ve yumruları sardığı görülmektedir. Tanecikler arası kümeleşme 2 g/L NaBH₄ içeren örneklerde daha belirgindir.



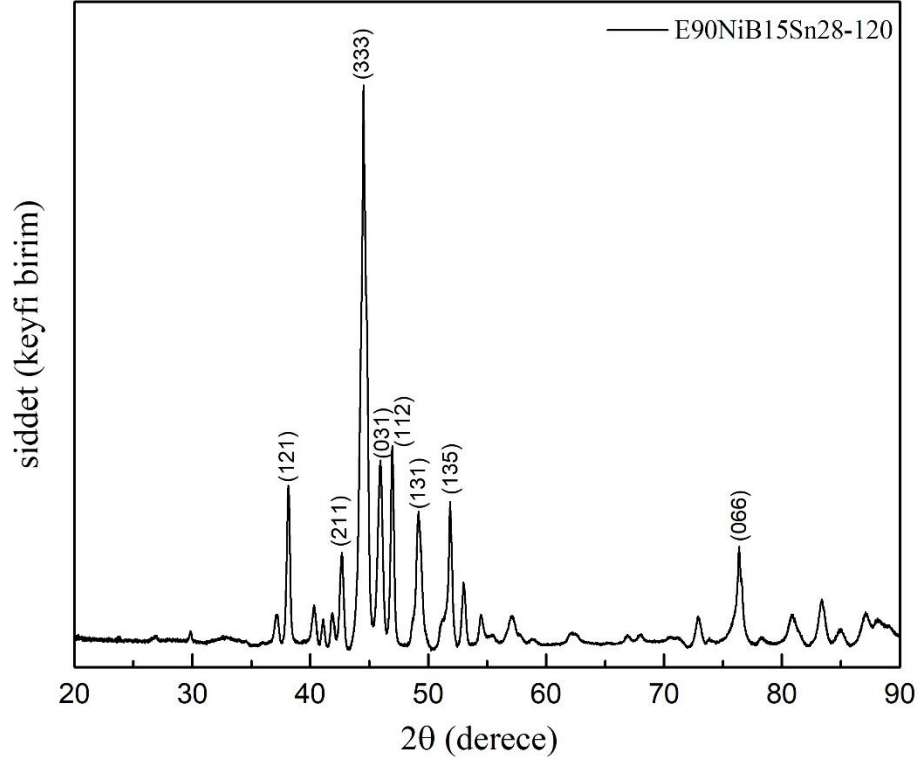
Şekil 4.37. 2 g/L NaBH₄ içeren kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000) ve atomik yüzde dağılımı

4.3.3. NaBH₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri

4.3.3.1. 1,5 g/L NaBH₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.38'de 1,5 g/L NaBH₄ kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E90NiB15Sn28-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,4866$ ($d = 2,0349$ Å) kübik B₆Ni₂₁Sn₂ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 51,8429^\circ$ ve $76,3189^\circ$ açılarının sırasıyla, kübik B₆Ni₂₁Sn₂ (135) ve (066) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). $2\theta = 44,2344$ ($d = 2,0459$ Å), ortorombik Ni₃B yapısının (220) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 38,1020^\circ$, $42,6253^\circ$, $44,7572^\circ$, $45,9884^\circ$, $46,9143^\circ$, $49,3907^\circ$ açılarının sırasıyla

ortorombik Ni₃B (121), (211), (102), (031), (131) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4976).



Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır. $a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.4. kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn ve NiB kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5. ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17.'de verilmiştir.

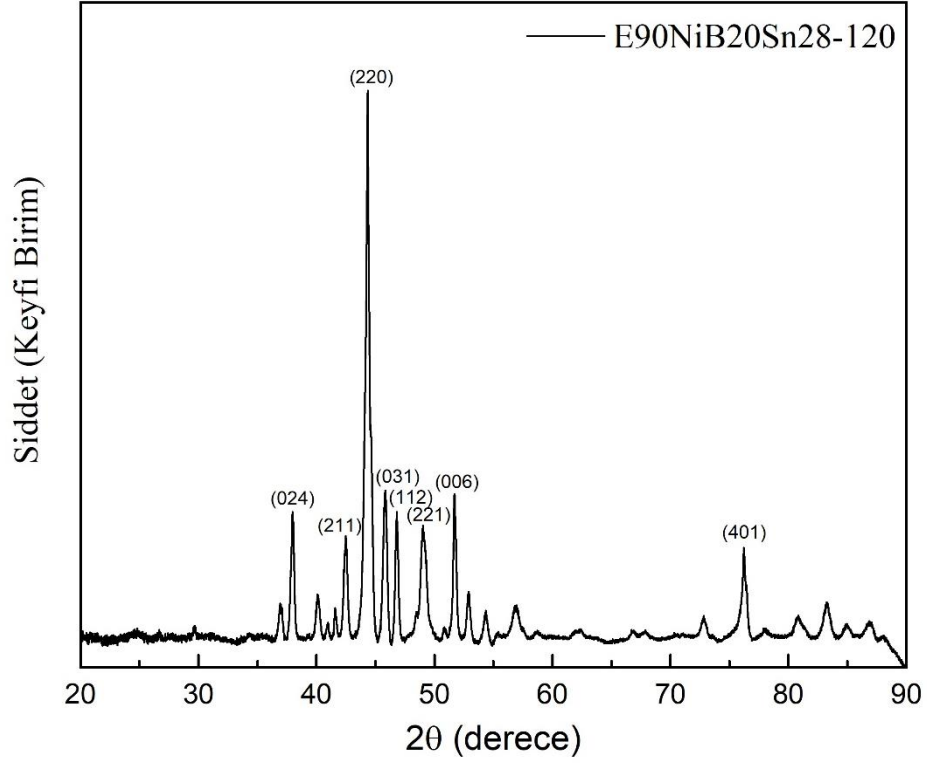
Çizelge 4.17. 1,5 g/L NaBH₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
44,459	2,0361	44,4866	2,0349	(333)	10,5800	10,5736	6,7910	1182
51,028	1,7884	51,842	1,7621	(135)				
76,310	1,2469	76,3189	1,2467	(066)				
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a≠b≠c	a≠b≠c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
38,162	2,3563	38,1020	2,3599	(121)	a (Å): 5,2060 b (Å): 6,6200 c (Å): 4,3880	a (Å): 5,2058 b (Å): 6,6203 c (Å): 4,3916	5,8859	151
42,596	2,1208	42,6253	2,1194	(211)				
44,231	2,0461	44,2344	2,0459	(220)				
44,791	2,0218	44,7572	2,0232	(102)				
46,000	1,9714	45,9884	1,9719	(031)				
49,393	1,8437	49,3907	1,8437	(131)				

(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-061-4976)

4.3.3.2. 2 g/L NaBH₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.39.'da 2 g/L NaBH₄ kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve ortorombik kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E90NiB2020Sn28-120 kaplamalarda gözlenen 2θ = 51,6744° (d = 1,7674 Å) kübik B₆Ni₂₁Sn₂ yapısının (006) düzlemi ile ilişkilidir. 2θ = 37,9363° açısının kübik B₆Ni₂₁Sn₂ (024) düzlemine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). 2θ = 44,2978° (d = 2,0431 Å), ortorombik Ni₃B yapısının (220) düzlemi ile ilişkilidir. 2θ = 42,4323°, 44,6496°, 45,7787°, 46,7103°, 48,9742°, 76,1819° açılarının sırasıyla ortorombik Ni₃B (211), (102), (031), (112), (221), (401) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-061-4976).



Şekil 4.39. 2 g/L NaBH₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Ortorombik kristal düzleme ait NiB yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a \neq b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.3. ile hesaplanmıştır. $a \neq b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.4. kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn ve NiB kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5. ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18.'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. 2 g/L NaBH₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b=c	a=b=c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
38,004	2,3657	37,9363	2,3698	(024)	10,5800	10,5980	5,9611	1190
51,805	1,7633	51,6744	1,7674	(006)				
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a≠b≠c	a≠b≠c	D _{ort.} (Å)	V (Å) ³
42,596	2,1208	42,4323	2,1285	(211)	a (Å): 5,2060 b (Å): 6,6200 c (Å): 4,3880	a (Å): 5,1973 b (Å): 6,6082 c (Å): 4,5129	5,5882	154
44,231	2,0461	44,2978	2,0431	(220)				
44,791	2,0217	44,6496	2,0278	(102)				
46,000	1,9714	45,7787	1,9804	(031)				
46,953	1,9336	46,7103	1,9430	(112)				
49,088	1,8544	48,9742	1,8584	(221)				
76,244	1,2477	76,1819	1,2486	(401)				

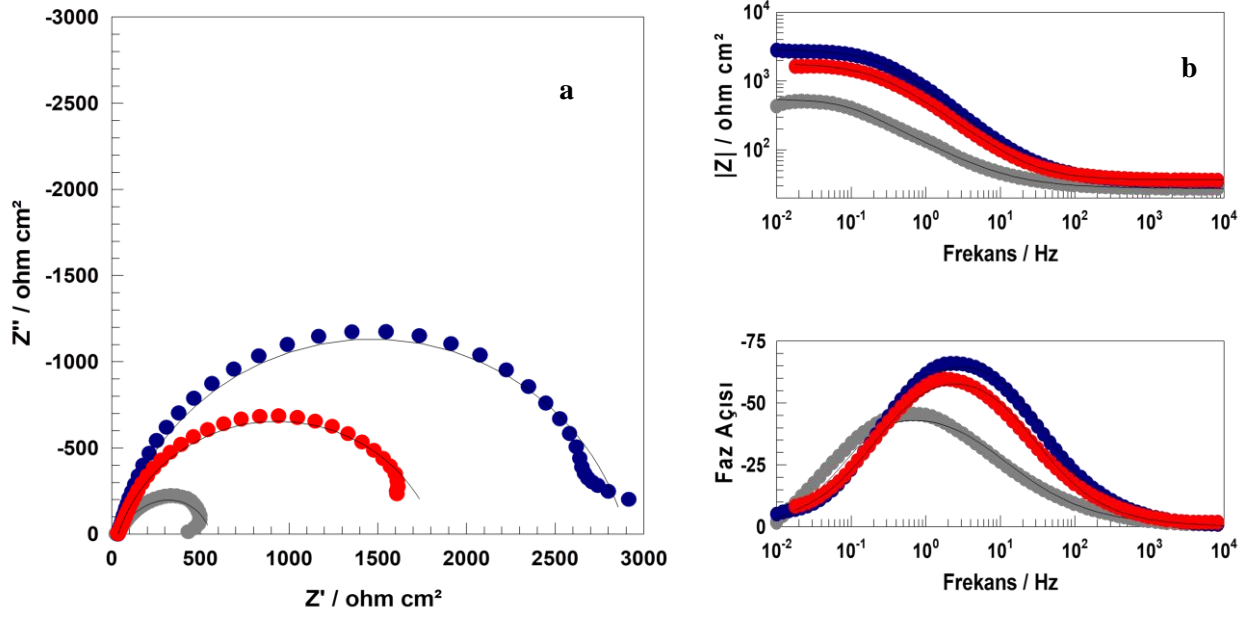
(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-061-4976)

4.4. SnSO₄ Derişiminin Optimizasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. SnSO₄ Derişimleri için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

4.4.1.1. 0,56 g/L SnSO₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

E90NiB10Sn28 ve 0,56 g/L SnSO₄ ile hazırlanan (E90NiB10Sn56) örnekleri için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.40.'ta gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB10Sn56 örneğinin polarizasyon direnci değeri 1791 Ωcm² ve faz açısı değeri 56,62° olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E90NiB10Sn56 örneğinin çift tabaka kapasitans değeri 80,38x10⁻⁶ sΩ⁻¹cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 536,8 Ωcm² olan kaplamasız çelik göz önüne alındığında, E90NiB10Sn56 kaplamasının korozyon dayanımı etkinliği %70 olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 2866 Ωcm² olan E90NiB10Sn28 kaplaması ile kıyaslandığında korozyon dayanımı etkinliğinin azaldığı görülmektedir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.19.'da özetlenmiştir.

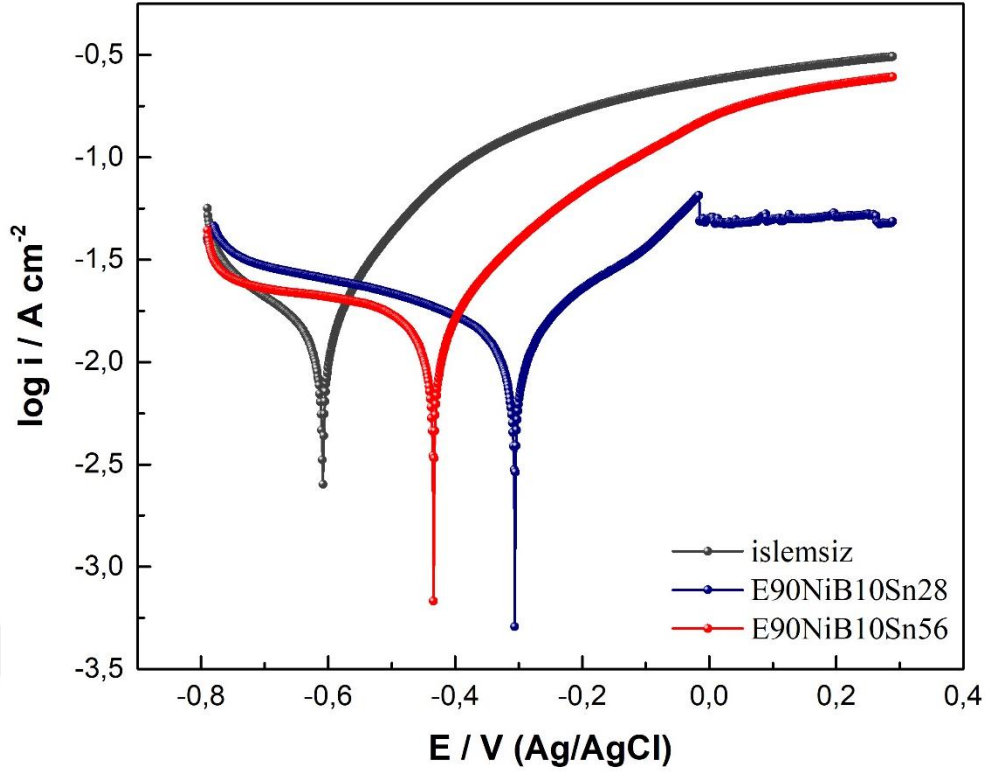


Şekil 4.40. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn56 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.19. 0,56 g/L SnSO₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _d E
E90NiB10Sn28	2866	249,99	0,85	65,72	81,3
E90NiB10Sn56	1791	428,57	0,80	80,38	70

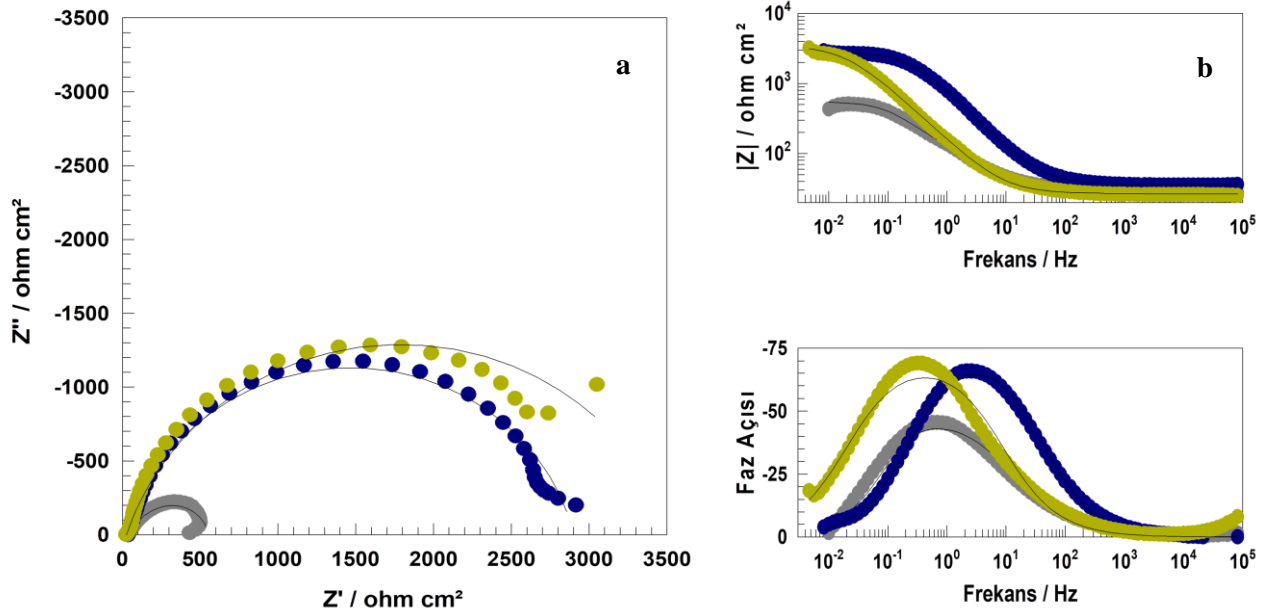
Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn56 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41.'de verilmiştir. 0,56 g/L SnSO₄ kullanılarak hazırlanan kaplamanın korozyon potansiyeli kaplamasız çeliğe kıyasla pozitif değere taşınmış olsa da E90NiB10Sn28 örneğine kıyasla negatif değere sahiptir. E90NiB10Sn56 kaplamasının akım değerlerinin, E90NiB10Sn28 örneğine kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn56 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,0255 mA cm⁻² ve 0,4354 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden görüldüğü gibi kaplama işlemi genel olarak akım yoğunluğunu azaltmıştır. Bu değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.41. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn56 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4.4.1.2. 0,84 g/L SnSO₄ için Elde Edilen Elektrokimyasal Sonuçlar

E90NiB10Sn28 ve 0,84 g/L SnSO₄ ile hazırlanan (E90NiB10Sn84) örnekleri için elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları sırasıyla Şekil 4.42.'de gösterilmektedir. Şekilde verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, E90NiB10Sn84 örneğinin polarizasyon direnci değeri 3521 Ωcm^2 ve faz açısı değeri 63,17° olarak belirlenmiştir. Nyquist diyagramından elde edilen değerler kullanılarak E90NiB10Sn84 örneğinin çift tabaka kapasitans değeri $246,39 \times 10^{-6} \text{ s}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 536,8 Ωcm^2 olan kaplamasız çelik göz önüne alındığında, E90NiB10Sn84 örneğinin korozyon dayanımı etkinliği %84,8 olarak hesaplanmıştır. Rp değeri 2866 Ωcm^2 olan E90NiB10Sn28 kaplaması ile kıyaslandığında korozyon dayanımı etkinliğinin arttığı görülmektedir. EIS tekniği ile hesaplanan değerler Çizelge 4.20.'de özetlenmiştir.

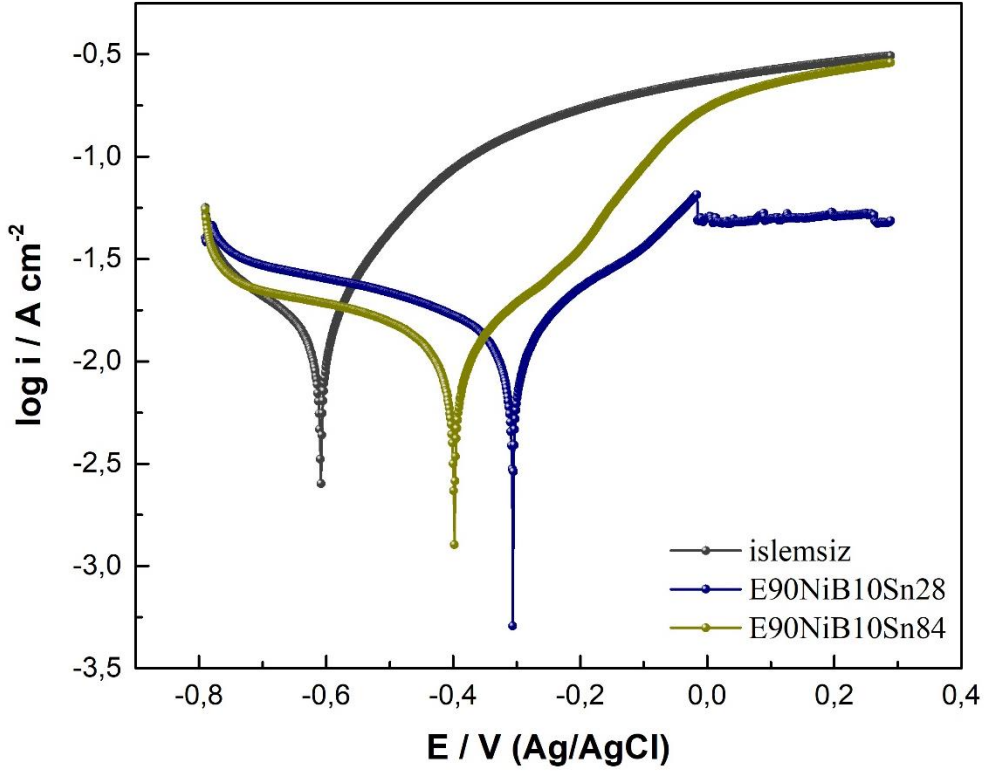


Şekil 4.42. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn84 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları, fit sonuçları (—)

Çizelge 4.20. 0,84 g/L SnSO₄ için EIS ölçümlerinden bulunan parametreler

Malzeme	R _p (Ω cm ²)	CPE Y ₀ (x10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	C _{dl} (x10 ⁶ s Ω ⁻¹ cm ⁻²)	% K _d E
E90NiB10Sn28	2866	249,99	0,85	65,72	81,3
E90NiB10Sn84	3521	1489	0,80	246,39	84,8

Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn84 örneklerinin %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.43.'te verilmiştir. Genel olarak SnSO₄ derişiminin artmasıyla korozyon potansiyelini daha pozitif değere taşıdığını görmekteyiz. Kaplamasız çeliğin akım değerlerinin E90NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn84 kaplamalarına kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde -0,25 V potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Kaplamasız, E90NiB10Sn28 ve E90NiB10Sn84 örneklerinin akım yoğunlukları sırasıyla 5,358 mA cm⁻², 0,0255 mA cm⁻² ve 0,0732 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım değerlerinden görüldüğü gibi kaplama işlemi genellikle akım yoğunluğunu azaltmıştır. Bu değerler EIS tekniğinden elde edilen polarizasyon direnci değerleriyle de uyumludur.



Şekil 4.43. İşlemsiz C1010 çelik (●), E90NiB10Sn28 (●), E90NiB10Sn84 (●) %1'lik NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.21.'de 0,28 g/L, 0,56 g/L ve 0,84 g/L SnSO₄ kullanılarak hazırlanan kaplamaların kaplamasız çelik ile kıyaslanan R_p, akım yoğunluğu ve korozyon dayanımı etkinliği değerleri verilmiştir. Genel olarak kalay ile uygulanan kaplama işleminin çeliğin korozyon direncini arttırmıştır. Artan SnSO₄ derişimi ile kaplamanın çelik yüzeyine daha sıkı ve yoğun bir şekilde biriktiği görülmektedir. Yüzeyde kompakt bir şekilde elde edilen bu tabaka, çelik malzeme ile korozif ortamın temas alanını azaltmaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi akımsız Ni-B kaplamalara ek olarak kullanılan kalay, kaplamaların akım yoğunluğunun azalmasını sağlamıştır. Akım yoğunluklarının polarizasyon direnci değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

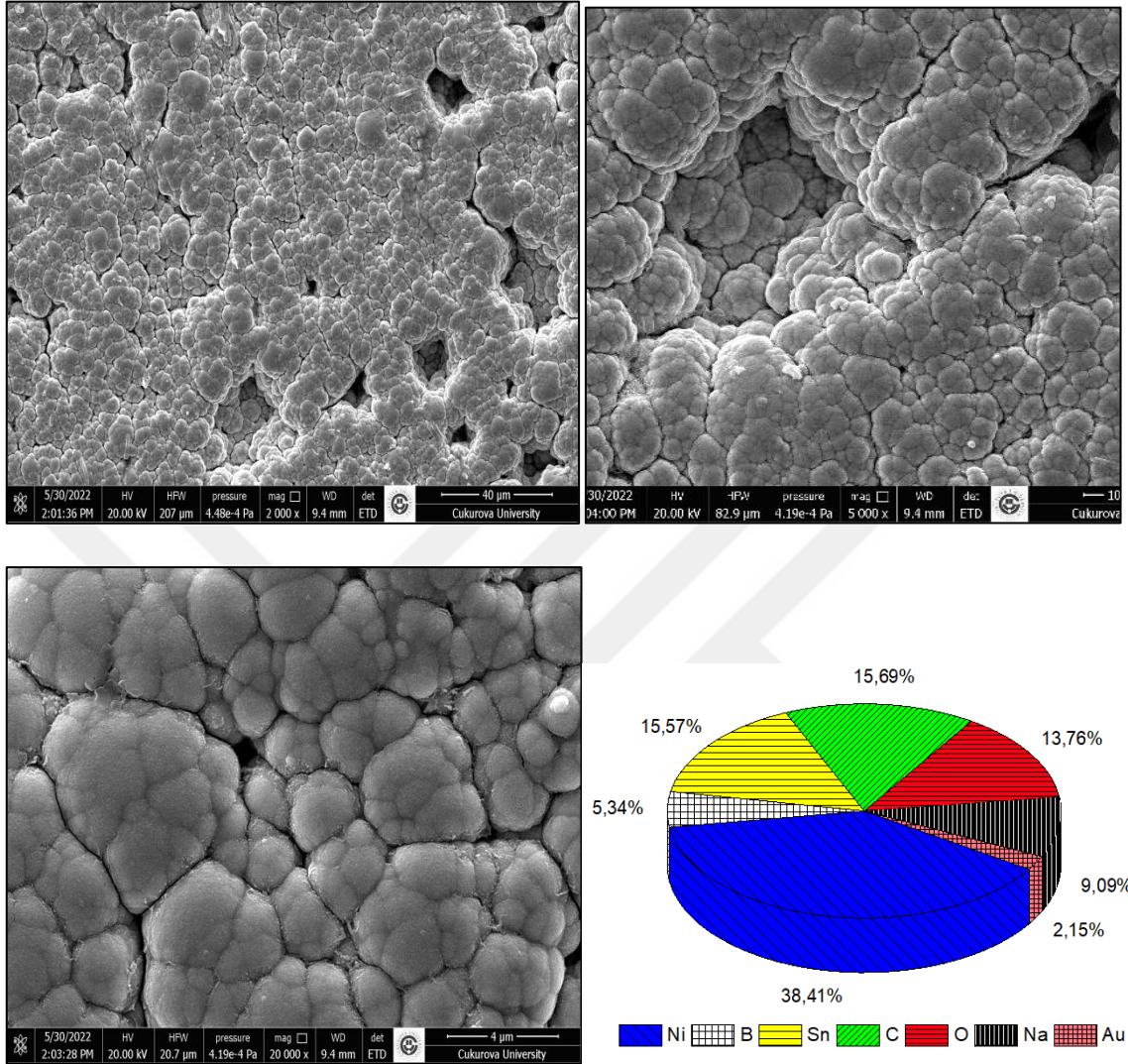
Çizelge 4.21. Kaplamasız ve farklı SnSO₄ derişimlerinde hazırlanan kaplamaların %1'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci, akım yoğunluğu ve %K_dE değerleri

Malzeme	i (-0,25 V) (mA cm ⁻²)	R _p (Ω cm ²)	%K _d E
C1010	5,3580	536,8	-
E90NiB10Sn28	0,0255	2866	81,3
E90NiB10Sn56	0,4354	1791	70
E90NiB10Sn84	0,0732	3521	84,8

4.4.2. SnSO₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların SEM-EDS Analizleri

4.4.2.1. 0,56 g/L SnSO₄ için SEM-EDS Analizi

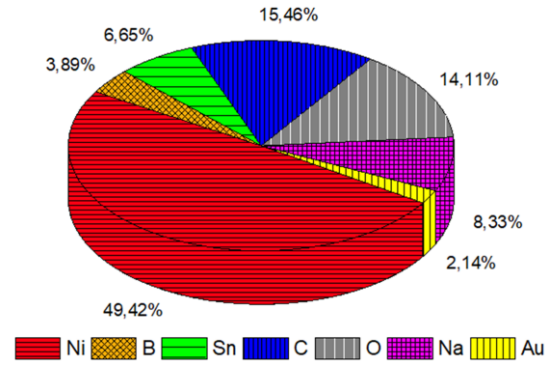
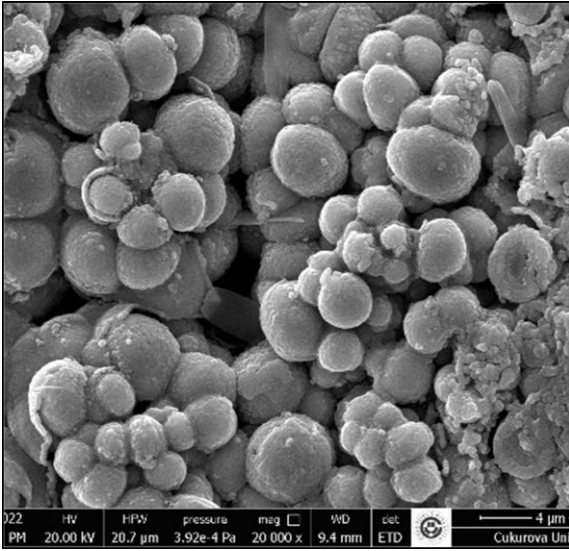
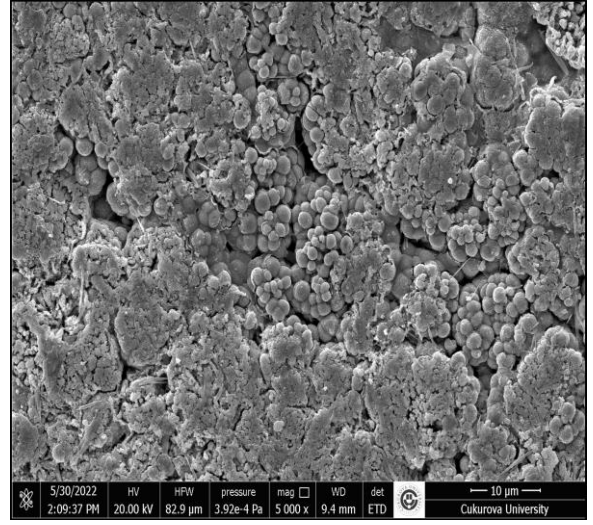
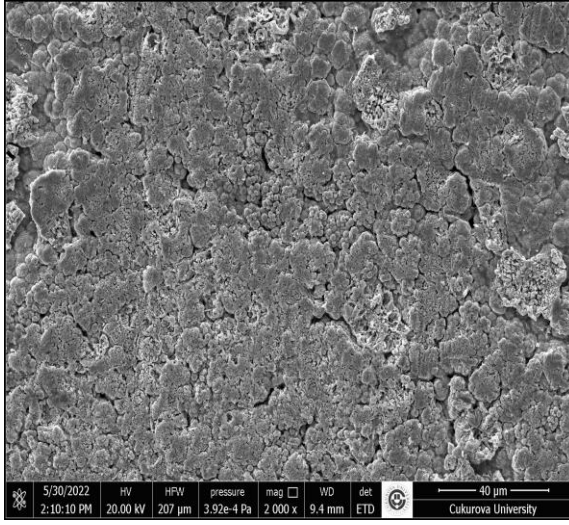
0,56 g/L SnSO₄ içeren kaplama çözeltisinde hazırlanan örneklerin SEM görüntüsü ve yüzde atomik dağılımı Şekil 4.44.'te verilmiştir. E90NiB10Sn56-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, kaplamanın küresel tanecikli yapılardan oluştuğu görülmektedir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %38,41 Ni, %5,34 B ve %15,57 Sn içermektedir. Yer değiştirme tepkimeleri biriktirmenin ilk aşamalarında Fe ve Sn arasında olduğundan daha yoğun ve hızlı gerçekleşir. Ardından çelik yüzeyine adsorbe olan kalay, nikelin yanal büyümesini sınırlayarak sütunlu bir birikime neden olur (Bonin ve ark., 2019). 0,28 g/L SnSO₄ derişimi kullanılarak hazırlanan kaplamalarda nikelin yanal büyüdüğü görülmektedir. SnSO₄ derişiminin artmasıyla yanal büyümenin sınırlandığını görmekteyiz.



Şekil 4.44. 0.56 g/L SnSO₄ ile hazırlanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000)

4.4.2.2. 0,84 g/L SnSO₄ için SEM-EDS Analizi

0,84 g/L SnSO₄ içeren kaplama çözeltisinde hazırlanan örneklerin SEM görüntüsü Şekil 4.45.'te verilmiştir. E90NiB10Sn84-120 kaplamasından elde edilen görüntüler incelendiğinde, kaplamanın küresel tanecikli yapılardan oluştuğu görülmektedir. EDS analizi ile tayin edilen bileşimleri atomik olarak %49,42 Ni, %3,89 B ve %6,65 Sn içermektedir. 0,56 g/L SnSO₄ derişimi kullanılarak hazırlanan kaplamalarda gözlenen açıklıklar, E90NiB10Sn84-120 kaplamasında azalmıştır. Yassılaştan yumrular kaplamanın örtücülüğünü arttırdığından malzemenin korozyona karşı sergilediği direnç artmıştır.

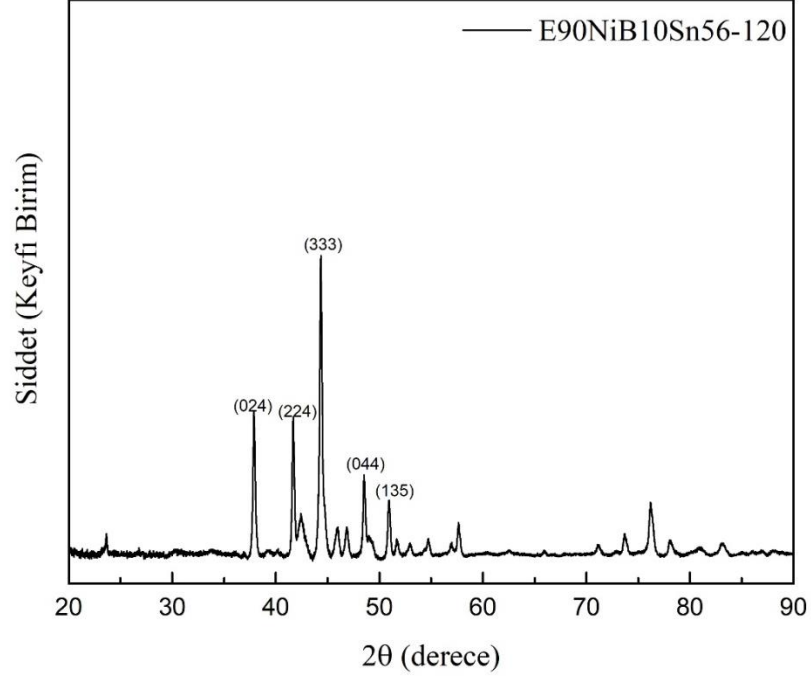


Şekil 4.45. 0.84 g/L SnSO₄ ile hazırlanan kaplamanın SEM görüntüleri (x2000, x5000, x20000)

4.4.3. SnSO₄ Derişimleri için Elde Edilen Kaplamaların Kristalografik Özellikleri

4.4.3.1. 0,56 g/L SnSO₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.46.'da 0,56 g/L SnSO₄ kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonucu kübik kristal yapının mevcut olduğunu göstermektedir. E90NiB10Sn56-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,3280^\circ$ ($d = 2,0418 \text{ \AA}$) kübik B₆Ni₂₁Sn₂ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 37,8752^\circ, 41,6515^\circ, 48,5034^\circ, 50,8972^\circ$ açılarının sırasıyla kübik B₆Ni₂₁Sn₂ (024), (224), (044), (135) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112).



Şekil 4.46. 0,56 g/L SnSO₄ ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır. NiBSn kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5. ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22.'de verilmiştir.

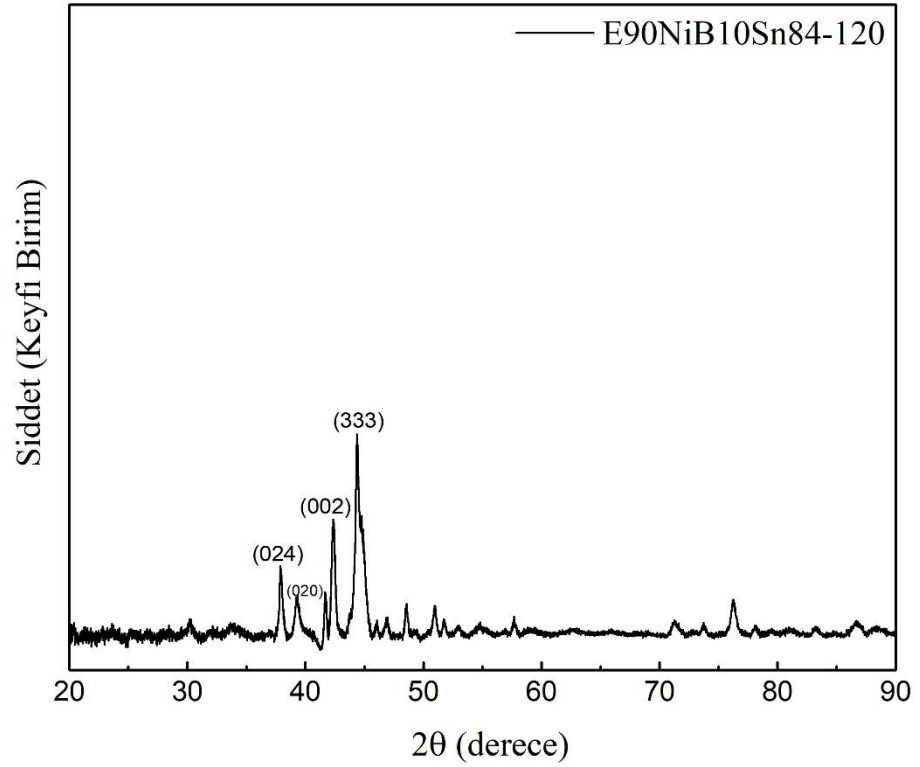
Çizelge 4.22. 0,56 g/L SnSO₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)					
38,004	2,3657	37,8752	2,3735	(024)	10,5800	10,6088	6,6149	1194
41,793	2,1596	41,6515	2,1666	(224)				
44,459	2,0361	44,3280	2,0418	(333)				
48,643	1,8703	48,5034	1,8754	(044)				
51,028	1,7883	50,8972	1,7926	(135)				

(PDF Kart No: 98-010-9112)

4.4.3.2. 0,84 g/L SnSO₄ İçeren Kaplamanın XRD Analizi

Şekil 4.47.'de 0,84 g/L SnSO₄ kaplama banyosunda gerçekleştirilen kaplamanın XRD sonucu gösterilmektedir. XRD sonuçları kübik ve hekzagonal kristal yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir. E90NiB10Sn84-120 kaplamalarda gözlenen $2\theta = 44,3580^\circ$ ($d = 2,0405 \text{ \AA}$) kübik B₆Ni₂₁Sn₂ yapısının (333) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 37,9000^\circ$, $41,6630^\circ$, $48,5180^\circ$ açılarının kübik B₆Ni₂₁Sn₂ (024), (224), (044) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (PDF Kart No: 98-010-9112). $2\theta = 42,3274^\circ$ ($d = 2,1336 \text{ \AA}$), ortorombik Ni₃B yapısının (002) düzlemi ile ilişkilidir. $2\theta = 39,2795^\circ$ ve $86,6443^\circ$ açılarının sırasıyla hekzagonal Ni₃Sn (020) ve (222) düzlemlerine karşılık geldikleri belirlenmiştir (PDF Kart No: 98-010-5357).



Şekil 4.47. 0.84 g/L SnSO₄ ile elde edilen kaplamanın XRD kırınımı

Kübik kristal düzleme ait NiBSn yapıların komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b=c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı Eşitlik 4.1. ile hesaplanmıştır. $a=b=c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), Eşitlik 4.2. kullanılarak hesaplanmıştır.

Hekzagonal kristal düzleme ait NiSn yapılarının komşu iki düzlem arasındaki mesafesi (d), örgü sabitleri, $a=b \neq c$ ve Miller indisleri arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

(4.6)

$a=b \neq c$ örgü parametreleri kullanılarak birim kristal hacmi (V), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.866 a^2 c$$

(4.7)

NiBSn ve NiSn kristal yapılarının ortalama kristal boyutu (D), Eşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23.'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. 0,84 g/L SnSO₄ ile hazırlanan kaplamanın XRD analizi sonuçlarından hesaplanan parametreler

Standart Değerler		Gözlenen Değerler		Örgü Sabiti	Standart Hücre Değerleri (Å)	Hesaplanan Hücre Değerleri (Å)	Ort. Kristal Boyutu	Hacim
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)					
38,004	2,3658	37,9000	2,3720	(024)	10,5800	10,6027	4,2598	1191
41,793	2,1596	41,6630	2,1661	(224)				
44,459	2,0361	44,3580	2,0405	(333)				
48,643	1,8703	48,5180	1,8748	(044)				
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	a=b≠c	a=b≠c	D _{ort.} (Å)	$\frac{V}{(\text{Å})^3}$
39,332	2,2889	39,2795	2,2918	(020)	a (Å): 5,2860	a (Å): 5,2810	3,0762	103
42,580	2,1215	42,3274	2,1336	(002)	b (Å): 5,2860	b (Å): 5,2810		
86,744	1,1216	86,6443	1,1227	(222)	c (Å): 4,2430	c (Å): 4,2669		

(PDF Kart No: 98-010-9112, 98-010-5357)



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“C1010 Çelik Üzerine Akımsız Kaplama Yöntemi ile Nano Ni-B-Sn Kaplamanın Hazırlanması” adlı yüksek lisans tez çalışması kapsamında kaplama işleminin çeliğin korozyona karşı etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla C1010 çeliğinin kaplamasız ve kaplamalı durumlarda SEM-EDX, XRD ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç ve öneriler aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Akımsız kaplama yöntemi ile C1010 çelik levhalar üzerine biriktirilen nikel, bor ve kalay içerikli kaplamanın korozyon ortamında nasıl bir davranış sergileyeceğini belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, C1010 çelik elektrotun %1’lik NaCl çözeltisinde elektrokimyasal davranışları kaplamalı ve kaplamasız olarak incelenmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrilerinde kaplama işleminin etkisi ile korozyon potansiyelinin pozitif değere yaklaştığı ve çelik yüzeyinden geçen akım değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda Ni-B-Sn kaplamanın yüzeyde kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturduğu anlaşılmaktadır.
- Kaplama işlemi sonrası farklı sürelerde uygulanan ısıl işlemin biriktirilen film üzerindeki etkisi incelendiğinde, kristalize olan kaplama taneciklerinin dislokasyon gibi yapısal kusurları aniden ortaya çıkardığı ve buna bağlı olarak korozyon direncinde azalmaya yol açtığı anlaşılmaktadır. Çelik yüzeyini aşınmaya karşı koruyan parlak ve yağlı dokunun ısıl işlem etkisi ile mat ve pürüzlü yapıya dönüştüğü görülmüştür. Yüksek sıcaklık etkisi ile Ni₂B ve Ni₃B fazlarının oluşumu, yüzeye adsorbe olan filmin kararlı yapısının bozulmasına yol açmıştır. Bu durum, polarizasyon direncinin azalmasına, akım yoğunluğunun artmasına ve buna bağlı olarak korozyon dayanımı etkinliğinin azalmasına neden olmuştur.
- Kaplama çözeltisine daldırılan çelik elektrot belirli bir süre boyunca ortamdaki metal iyonları ile etkileşime girdiğinden ilk 60 dakika yalnızca çelik yüzeyine biriken tabakanın oluşumu söz konusudur. 60-90 dakika aralığında yüzeyde biriken tabaka üzerinden otokatalitik şekilde devam eden biriktirme işlemi ile yüzeyde büyüyen nodüllere rastlanmıştır. Bu durum polarizasyon direncinde ve buna bağlı olarak korozyon dayanımı etkinliğinde kayda değer bir artış sağlamıştır. 90-120 dakika aralığında yüzeyde büyüyen küresel tanecikler etrafında oluşan mikro çatlakların sayısı artmıştır. Kaplama yüzeyinde oluşan bu açıklıklar, yüzeyden geçen akım yoğunluğunu arttırmış gibi görünse de 60-90-120 dk uygulanan kaplama işleminin genel olarak çeliğin korozyon direncini arttırdığı görülmektedir.

- SEM analizleri ile elde edilen görüntülerde, akımsız kaplamaların genel özelliği olan “karnabahar” benzeri yapı görülmüştür. Artan NaBH_4 ve SnSO_4 derişimleri kaplama yapısındaki Ni-B ve Ni-Sn oluşumlarını arttırdığından yüzey morfolojisinde değişimlere neden olmuştur.
- Artan NaBH_4 derişimi ile ortamdaki aşırı bor, film yapısına homojen bir şekilde dağılamadığından çelik yüzeyinin farklı bölgelerinde çeşitli korozyon potansiyelleri üretmiştir. Yüzeyde karnabahar benzeri yapıdan farklı olarak “üzüm salkımını” anımsatan yapının oluşumu gözlenmiştir. Bu küresel tanecikler aralarında kümeleşerek kaplamanın yüzeye homojen birikmesini önlemekte ve tanecikler arası boşluklara neden olmaktadır. Bu açıklıklar korozyon ürünlerinin kaplama içerisine erişimini kolaylaştırmaktadır. Genel olarak, NaBH_4 derişiminin artmasıyla yüzeyden geçen akım yoğunluğunun arttığı, polarizasyon direncinin azaldığı ve bunlara bağlı olarak korozyon dayanımı etkinliğinin düştüğü gözlemlenmiştir.
- Artan SnSO_4 derişimi ile kaplamanın çelik yüzeyine daha sıkı ve yoğun bir şekilde biriktiği görülmüştür. Yassılaşan yumrular ile yüzeyde örtücülüğü yüksek bir tabaka elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler ile elde edilen verilere bakıldığında yüzeye kompakt bir şekilde biriken bu tabaka, çelik yüzeyi ile korozif ortam arasındaki etkileşimi azaltmıştır.
- Elde edilen kaplamalar, amorf ve nano kristalin yapıda olmakla beraber C1010 yüzeyine homojen bir dağılım sergilemiştir. 400°C 'de uygulanan ısı işlem ile amorf yapının, kübik ($\text{Ni}_{20}\text{B}_6\text{Sn}_3$, $\text{Ni}_{21}\text{B}_6\text{Sn}_2$, Ni ve NiO) ve ortorombik (Ni_3B) yapılarına dönüştüğü görülmüştür. Ek olarak SnSO_4 derişiminin artmasıyla hekzagonal yapıdaki Ni_3Sn fazı oluşmuştur.
- BH_4^- iyonlarının hidrolizi asidik ve nötr ortamlarda çok hızlı gerçekleştiğinden kaplama çözeltisinin pH değeri biriktirme işlemi boyunca 12 ve üzeri değerlerde tutulmalıdır. Ancak kaplama işlemi boyunca açığa çıkan hidrojen iyonları, ortamın pH değerini düşürdüğünden belirli aralıklarda pH kontrolü ve alkali hidroksit takviyesi yapılmalıdır. Bazik ortamda bulunan serbest nikel iyonları, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formuna dönüşeceğiinden çökme eğilimi gösterecektir. Bu durumun önüne geçebilmek için kompleksleştirici bir maddenin kullanılması gerekmektedir. 80°C altında ve 100°C üzerindeki sıcaklıklarda kaplama çözeltisinin kararsız durum sergilemesi ve bozulması söz konusudur. Bozulmalar genellikle siyah bir çökeltinin ortaya çıkması ile gerçekleşmektedir. Sıcaklık, pH veya ayrışmalardan kaynaklanan bozulmaları en aza indirebilmek için uygun bir stabilizatör seçilmelidir. Talyum veya kurşun içeren bileşenlerin zararlı doğasından dolayı bu tez çalışmasında stabilizatör olarak tiyoüre kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Gawad, S. A., Sadik, M. A., & Shoeib, M. A. (2019). Preparation and properties of a novel nano Ni-B-Sn by electroless deposition on 7075-T6 aluminum alloy for aerospace application. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 1284-1292.
- Agarwala, R., & Agarwala, V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28, 475-493.
- Algul, H., Uysal, M., & Alp, A. (2021). A comparative study on morphological, mechanical and tribological properties of electroless NiP, NiB and NiBP coatings. *Applied Surface Science Advances*, 4, 100089.
- Anık, M., & Körpe, E. (2007). Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4702-4710.
- Anık, M., Körpe, E., & Şen, E. (2008). Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1718-1727.
- Baskaran, I., Kumar, R. S., Narayanan, T. S., & Stephen, A. (2006). Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6888-6894.
- Bonin, L., Vitry, V., & Delaunois, F. (2019). The tin stabilization effect on the microstructure, corrosion and wear resistance of electroless NiB coatings. *Surface and Coatings Technology*, 357, 353-363.
- Çapkın, M. S. (2014). *Akımsız kaplama tekniği kullanılarak ASTM A105 kalitede çeliğin nikel kaplanması; mikro yapısına, korozyon direncine ve sertliğine ısıtma işlem etkisinin incelenmesi*. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Dai, G., Wu, S., & Huang, X. (2022). Preparation process for high-entropy alloy coatings based on electroless plating and thermal diffusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 902, 163736.
- Delaunois, F., & Lienard, P. (2002). Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3), 239-248.
- Delaunois, F., Petitjean, J., Lienard, P., & Jacob-Duliere, M. (2000). Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surface and Coatings Technology*, 124(2-3), 201-209.
- Dervos, C., Novakovic, J., & Vassiliou, P. (2004). Vacuum heat treatment of electroless Ni–B coatings. *Materials Letters*, 58(5), 619-623.
- Dil, G. (2012). Akımsız nikel fosfor/nikel bor dubleks kaplamaların korozyon ve aşınma dirençlerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinler Arası Programlar Anabilim Dalı, Savunma Teknolojileri Programı, Yüksek Lisans Tezi*.

- Dominguez-Rios, C., Hurtado-Macias, A., Torres-Sanchez, R., Ramos, M. A., & Gonzalez-Hernandez, J. (2012). Measurement of mechanical properties of an electroless Ni–B coating using nanoindentation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(22), 7762-7768.
- Eraslan, S. (2010). *Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Evans, W. T., & Schlesinger, M. (1994). The effect of solution pH and heat-treatment on the properties of electroless nickel boron films. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(1), 78.
- Gunji, T., Umehashi, Y., Tsunoi, H., Yokoi, K., Kawai, A., & Matsumoto, F. (2021). Preparation of chemical-resistant atomically ordered Sn-Ni alloy films by electroless plating. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160100.
- Hsu, C., & Mansfeld, F. (2001). Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. *Corrosion*, 57(09).
- Huttunen-Saarivirta, E., & Tiainen, T. (2005). Autocatalytic tin plating in the fabrication of tin-coated copper tube. *Journal of materials processing technology*, 170(1-2), 211-219.
- Kanta, A.-F., Poelman, M., Vitry, V., & Delaunois, F. (2010). Nickel–boron electrochemical properties investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(1), 151-156.
- Kocabaş, M. (2017). *Ön işlemlenmiş akımsız nikel ve bor nitrit takviyeli akımsız nikel kaplanmış anodize alüminyum yüzeylerin özellikleri*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,
- Kong, Y., Shao, J., Wang, W., Liu, Q., & Chen, Z. (2009). Electroless Sn–Ni alloy plating with high Sn content free of activation pretreatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1-2), 328-332.
- Krishnan, K. H., John, S., Srinivasan, K., Praveen, J., Ganesan, M., & Kavimani, P. (2006). An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. *Metallurgical and materials transactions A*, 37, 1917-1926.
- LaPlante, J., & Oriskany, N. Advancing Electroless Nickel Technology: Benefits to an EN Plater.
- Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless plating: fundamentals and applications*: William Andrew.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., & Sahoo, P. (2021). Co-deposition of W and Mo in electroless Ni–B coating and its effect on the surface morphology, structure, and tribological behavior. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 235(1), 149-161.
- Narayanan, T. S., & Seshadri, S. (2004). Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 365(1-2), 197-205.

- Ohno, I. (1991). Electrochemistry of electroless plating. *Materials Science and Engineering: A*, 146(1), 33-49. doi:[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90266-P](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90266-P)
- Pala, Ö. *Yumuşak çelik üzerine nikel-bor kaplama uygulaması*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Parkinson, R. (1997). *Properties and applications of electroless nickel* (Vol. 37): Nickel Development Institute Toronto.
- Sahoo, P., & Das, S. K. (2011). Tribology of electroless nickel coatings—a review. *Materials & Design*, 32(4), 1760-1775.
- Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2014). *Modern electroplating* (Vol. 52): John Wiley & Sons.
- Shakoor, R., Kahraman, R., Gao, W., & Wang, Y. (2016). Synthesis, characterization and applications of electroless Ni-B coatings-a review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(3), 2486-2512.
- Shang, W., Zhan, X., Wen, Y., Li, Y., Zhang, Z., Wu, F., & Wang, C. (2019). Deposition mechanism of electroless nickel plating of composite coatings on magnesium alloy. *Chemical Engineering Science*, 207, 1299-1308.
- Srinivasan, K., Meenakshi, R., Santhi, A., Thangavelu, P., & John, S. (2010). Studies on development of electroless Ni-B bath for corrosion resistance and wear resistance applications. *Surface Engineering*, 26(3), 153-158.
- Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W. (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183-204.
- Ulu, S. (2019). *Alüminyum alaşımlarının akımsız kaplama yöntemiyle nikel bor kaplanması*. Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi,
- Üneri, S. (1978). Elektrokimya. In: Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi.
- Vitry, V., Sens, A., Kanta, A.-F., & Delaunois, F. (2012). Experimental study on the formation and growth of electroless nickel–boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel. *Applied Surface Science*, 263, 640-647.
- Zhang, B. (2015). *Amorphous and nano alloys electroless depositions: technology, composition, structure and theory*: Elsevier.



ÖZGEÇMİŞ

Elem AYMAN, ilk, orta ve lise eğitimini Adana'da tamamladı. Üniversite eğitimini Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 2018 yılında tamamladı. 2020 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde halen araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

