Ni-Cr TABANLI ALAŞIMLARIN ELEKTRODEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Esra KUŞ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-Cr TABANLI ALALAŞIMLARIN ELEKTRODEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Esra KUŞ
0000-0002-1131-6161

Doç.Dr.Mürşide HACIİSMAİLOĞLU
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2024
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

Ni-Cr TABANLI ALAŞIMLARIN ELEKTRODEPOZİSYON YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Esra KUŞ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

Bu tez çalışmasında, Cr kaplamalar üç değerlikli Cr iyonları içeren sulu bir çözeltiden elde edildi. Cr' un elektrodepozisyonu için ilk olarak 5 ile 30 s arasında değişen zaman aralığında -0,7 V potansiyeli uygulandı, daha sonra kalınlığı 50 ile 1000 nm arasında değişen Cr katmanlar için -1,8 V potansiyel uygulandı. Bu yönteme "ikili potansiyel döngü elektrodepozisyonu" adı verildi. Cr çözeltisi dönüşümlü ve ultraviyole görünür spektroskopisi ile araştırıldı. Cr çözeltisinin Cl içeren doğal Cr kompleksleri açısından zengin olduğu ve depozisyonda bu komplekslerin baskın olduğu belirlendi. X-ışını kırınım (XRD) desenlerinden tüm filmlerin cisim merkezli kübik (bcc) kristal yapıda olduğu belirlendi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde 500 nm' den ince katmanlar için yüzeydeki çatlakların boyutunun nano ölçeğe indiği ve yüzeyin daha pürüzsüz hale geldiği görüldü. Kaplamaların korozyon davranışı %3,5 tuzlu su (NaCl) çözeltisinde açık devre potansiyeli, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile araştırıldı. Korozyon potansiyeli, akımı ve direnci Tafel eğrilerinden hesaplandı. Bu değerlere göre korozyon direnci ve korozyon hızı belirlendi. İkili potansiyel döngüsüyle büyütülen kaplamaların, sabit potansiyelde büyütülen kaplamalarla karşılaştırıldığında daha düşük korozyon oranlarına ve daha yüksek dirence sahip olduğu bulundu. Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe kaplamalar için de benzer çalışmalar yapıldı. Buna göre; ikili potansiyel döngüsüyle çatlakların boyutları nanometre seviyesine indirildi. Bu durum kaplamaların korozyon dirençlerinin artmasını sağladı. Sonuç olarak Cr içerikli kaplamalar herhangi bir kompleks oluşturucu, tamponlayıcı ve pH düzenleyici madde kullanılmadan sadece Cr^{3+} iyonlarını içeren çözeltiden ikili potansiyel döngü elektrodepozisyonu ile üretilebildi. Bu yöntemin geliştirilmesi sanayide yaygın olarak kullanılan Cr içerikli kaplamaların maliyetlerinin düşürülmesine imkan sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler: Elektrdepozisyon, İkili potansiyel döngü, Cr kaplama, Korozyon
2024, xviii + 141 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Ni-Cr BASED ALLOYS BY ELECTRODEPOSITION METHOD

Esra KUŞ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

In this thesis study, Cr coatings were electrodeposited from an aqueous solution containing trivalent Cr ions. Firstly a potential of -0,7 V was applied for a time interval ranging from 5 to 30 s. Then a potential of -1,8 V was applied to deposit a Cr layer with a thickness ranging from 50 to 1000 nm. So the technique was named as "binary potential loop electrodeposition" The Cr solution was investigated by cyclic voltammetry and ultraviolet-visible spectroscopy. It was determined that the solution contained native hydrated-Cl complexes dominantly rather than hydrated complexes. XRD patterns showed that all films had a bcc crystal structure. According to the SEM images, for the layers thinner than 500 nm, the size of the cracks on the surface decreases to the nanoscale. The corrosion behaviour was investigated by open circuit potential, Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy in 3,5% salt water solution. The corrosion values were calculated from Tafel curves, and the corrosion resistance and rate were determined. Coatings deposited by binary potential loop had low corrosion rates lower, and resistance higher than those of coatings deposited at a constant potential. Similar results were observed for the Cr-Ni and Cr-Ni-Fe coatings. So the cracks were decreased to the nanoscale and hence the corrosion resistance increased. As a result, Cr was able to be coated by binary potential loop electrodeposition from the solution containing only Cr^{3+} ions, without any other agent. The development of this technique can allow cost reduction for the Cr coating commonly used in industry.

Key words: Electrodeposition, Binary potential loop, Cr coating, Corrosion
2024, xviii + 141 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen ve her daim destek veren saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU' na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ders ve tez aşamasında, bilgi ve birikimlerini paylaşan ve doktora eğitimim boyunca gösterdiği ilgi ve desteklerinden dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Mürsel ALPER' e ve Prof. Dr. Belgin İZGİ' ne teşekkür ederim. Doktora sürecim boyunca sanayi kuruluşunda bulunan sanayi danışmanım Mustafa Anıl YILDIRIM' a yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Kaplamaların optik profilometre ölçümleri ve çözeltilerin UV-Vis ölçümleri için bana yardımcı olan Prof. Dr. Bilgen OSMAN' a ve Dr. Öğr. Üyesi M. Cüneyt HACIİSMAİLOĞLU' a teşekkür ederim. Ayrıca, sıkıntı yaşadığım noktalarda bana zaman ayıran ve ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Vildan BİLGİN' e, Prof. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN' a ve Dr. Öğr. Üyesi Barbaros DEMİRSELÇUK' a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, "Bursa Uludağ Üniversitesi-TUSAŞ Sanayi Doktora Programı" kapsamında 118C110 numaralı TÜBİTAK BİDEB 2244 Sanayi Doktora Programı' nın bir parçası olarak tamamlanmıştır. Doktora sürecinde finansal destekleri için TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

Tez çalışmasının bir kısmı "AR-GE 21-044" no' lu projeyle desteklenmiştir. Doktora çalışmalarıma destek olan TUSAŞ BAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması "FDK-2022-1262" no' lu projeden desteklenmiştir. Doktora sürecinde finansal destekleri için Bursa Uludağ Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana vermiş olduğu gerek bilgi gerekse moral-motivasyon için değerli arkadaşım Dilek VATANSEVER' e, tecrübeleriyle bana yol gösteren Abdullah TAV' a teşekkür ederim.

Her zaman beni sabırla bekleyen, karşılıksız ve koşulsuz her anlamda yanımda olup beni destekleyen, tüm zorlukları benimle göğüsleyen Ömer SERT' e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımın her döneminde her zaman yanımda olup bana her türlü desteği sağlayan değerli anneme, babama ve abime sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Esra KUŞ

01/08/2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 6
2.1. Elektrodepozisyon 6
2.2. Nikel' in Elektrodepozisyonu 11
2.3. Krom' un Elektrodepozisyonu 17
2.4. Elektrodepozisyon Parametrelerinin Cr ve Ni Kaplamalara Etkisi 33
2.4.1. pH 33
2.4.2. Sıcaklık 35
2.4.3. Katkı Maddesi 37
2.4.4. Depozisyon Modu (DC, PC ve PRC) 39
2.4.5. Potansiyel veya Akım Yoğunluğu 41
2.5. Korozyon Olayı ve Elektrokimyasal Mekanizma 43
3. MATERYAL ve YÖNTEM 52
3.1. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi 52
3.1.1. Alttabakanın Depozisyona Hazırlığı 52
3.1.2. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Üretilmesi 53
3.2. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Karakterizasyonu 54
3.2.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon 55
3.2.2. Optik Karakterizasyon 61
3.2.3. Yapısal ve Yüzey Karakterizasyon 63
3.2.4. Manyetik Karakterizasyon 69
4. BULGULAR 72
4.1. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr Kaplamalar 72
4.1.1. Cr Çözeltilerinin UV-Vis Spektroskopisi Sonuçları 74
4.1.2. Cr Çözeltilerinin CV Eğrileri ve Sonuçları 76
4.1.3. Cr Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri 78
4.1.4. Cr Kaplamaların XRD Sonuçları 82
4.1.5. Cr Kaplamaların FTIR Sonuçları 84
4.1.6. Cr Kaplamaların Optik Profilometre Sonuçları 86
4.1.7. Cr Kaplamaların XPS Sonuçları 89
4.1.8. Cr Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları 91
4.1.9. Cr Kaplamaların EIS Sonuçları 94
4.1.10. Cr Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri) 98
4.2. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr-Ni Kaplamalar 101
4.2.1. Cr-Ni Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri 102
4.2.2. Cr-Ni Kaplamaların XRD Sonuçları 105
4.2.3. Cr-Ni Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları 105
4.2.4. Cr-Ni Kaplamaların VSM Sonuçları 107

4.2.5. Cr-Ni Kaplamaların EIS Sonuçları 109
4.2.6. Cr-Ni Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri)..... 112
4.3. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr-Ni-Fe Kaplamalar 114
4.3.1. Cr-Ni-Fe Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri 115
4.3.2. Cr-Ni-Fe Kaplamaların XRD Sonuçları..... 116
4.3.3. Cr-Ni-Fe Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları 117
4.3.4. Cr Kaplamaların VSM Sonuçları 119
4.3.5. Cr-Ni-Fe Kaplamaların EIS Sonuçları 120
4.3.6. Cr-Ni-Fe Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri) 122
5. SONUÇ 124
KAYNAKLAR 127
ÖZGEÇMİŞ 142

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
A	Alan
A/dm^2	Amper/desimetrekare
β	Yarı pik genişliği
β_a	Anodik eğim
β_c	Katodik eğim
C_{dl}	Çift tabakanın kapasitansı
cm^{-1}	1/santimetre
cm^2	Santimetrekare
D	Kristal boyutu
d	Düzlemler arası mesafe
E_0	Standart elektron potansiyeli
E_{korr}	Korozyon potansiyeli
F	Faraday sabiti
I_{korr}	Korozyon akımı
kOhm	Kiloohm
M	Metal iyonu
M_a	Atomik kütle
M^{n+}	Metal iyonu
mA/cm^2	Miliamper/santimetrekare
mV/s	Milivolt/saniye
n	Değerlik elektron sayısı
nm	Nanometre
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
q	Yük miktarı
R	Gaz sabiti
R_{ct}	Elektron yük transferinin direnci
R_p	Korozyon direnci
R_s	Çözelti direnci
s	Saniye
t	Kalınlık
V	Volt
W	Warburg elemanı
λ	Dalgaboyu
Z	Empedans
μm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk

Kısaltmalar	**Açıklama**
Cr	Krom
Cr^{3+}	Üç değerlikli Krom
Cr^{6+}	Altı değerlikli Krom
CV	Dönüşümlü Voltammetri

DC	Doğru Akım
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Ni	Nikel
OCP	Açık Devre Potansiyeli
PC	Pulse Akım
RE	Referans Elektrot
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEP	Standart Elektrot Potansiyel
SHE	Standart Hidrojen Potansiyel
UV-Vis	Ultraviyole görünür spektroskopisi
VSM	Titreşken numune manyetometresi
XPS	X-ışını foto-elektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Elektrokimyasal hücrelerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2.	Elektrodepozisyon kaplama adımları.....	8
Şekil 2.3.	Ni' in Latimer diyagramı.....	13
Şekil 2.4.	Cr' un Latimer diyagramı.....	17
Şekil 2.5.	Cr kaplama mekanizması (Okonkwo ve ark. 2022).....	24
Şekil 2.6.	$CrCl_3.6H_2O$ kristal yapısından $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ moleküler yapısı (Verdonck 2019).....	25
Şekil 2.7.	(a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, (b) $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$, (c) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{2+}$ ve (d) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{+'}$ nin denge geometrik yapıları (Zeng ve ark. 2009)….....	29
Şekil 2.8.	(a) $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$, (b) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{+}$, (c) $[Cr(H_2O)_5OOCCOOH]^{2+}$, (d) $[Cr(H_2O)_4(OOCCOOH)_2]^{+}$, (e) $[Cr(H_2O)_5H_2NCH_2COO]^{2+}$ ve (f) $[Cr(H_2O)_4(H_2NCH_2COO)_2]^{+'}$ nin denge geometrik yapıları (Zeng ve ark. 2011).....	31
Şekil 2.9.	Korozyon olayının iki temel türü (a) Elektrokimyasal ve (b) Kimyasal korozyon (Doruk 1972).....	46
Şekil 2.10.	Metal yüzeyinde anodik veya katodik bölgeler (Saraloğlu 2010).....	46
Şekil 2.11.	Cr ve Ni' in Pourbaix diyagramları (Erol 2010).....	47
Şekil 2.12.	Korozyon türleri (Çatar 2019, Özer 2021).....	48
Şekil 2.13.	Korozyondan korunma yolları (Özer 2021).....	50
Şekil 3.1.	Alttabakanın depozisyon için hazırlanması.....	53
Şekil 3.2.	Cr kaplamaların üretilmesinde kullanılan elektrodepozisyon sisteminin fotoğrafı ve düzeneğin şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.3.	Yapılan karakterizasyon işlemleri.....	54
Şekil 3.4.	Dönüşümlü voltametride uygulanan zamana bağlı potansiyel değişimi ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	56
Şekil 3.5.	(a) Bir korozyon hücresi ve temsili eşdeğer devresi, (b) Nyquist ve Bode grafiği (Hernández ve ark. 2020).....	58
Şekil 3.6.	Tafel eğrisi ve sabitleri.....	61
Şekil 3.7.	UV-Vis spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.8.	FTIR spektrofotometresinin bileşenleri ve şematik gösterimi.....	63
Şekil 3.9.	Kristalde X-ışını kırınımı mekanizması.....	64
Şekil 3.10.	X-ışını fotoelektron spektroskopisinde elektronik süreci ve XPS ölçüm şeması (Güneş 2022).....	67
Şekil 3.11.	SEM sisteminin şematik gösterimi (Güneş 2022).....	68
Şekil 3.12.	Optik profilometre sisteminin şematik gösterimi (Raval ve Burkul 2024).....	69
Şekil 3.13.	VSM cihazının şematik hali ve örnek histerisis eğrisi (Hacıismailoğlu 2010).....	70
Şekil 4.1.	(a) Elektrodepozisyonun şematik diyagramı, (b) Cr kaplama sırasında kaydedilen potansiyel-zaman ve (c) C5R250 kodlu kaplamanın uygulanan potansiyele karşı akım yoğunluğu-zaman geçişleri, (d) Bazı Cr kaplamaların ve Ti alttabakanın	

görüntüleri..... 74
Şekil 4.2. (a) Kullanılmamış çözeltinin (pH 2,8), - 0,7 V uygulanan çözeltinin (pH 2,5) ve kullanılmış çözeltinin (pH 1,4) görüntüleri, (b) bu çözeltilerin soğurma spektrumları..... 76
Şekil 4.3. Kullanılmamış, -0,7 V uygulanan ve kullanılmış Cr çözeltilerinin CV eğrileri..... 76
Şekil 4.4. Cr kaplamaların sırasıyla zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi..... 79
Şekil 4.5. (a) Tüm Cr kaplamaların 10 s' lik akım yoğunluğu değişimi (b) Döngü sayısına göre akım yoğunluğu değişimi..... 81
Şekil 4.6. 10 s, 15 s ve 30 s sürelerde -0,7 V uygulanarak üretilen ve tüm Cr kaplamaların 45 s' lik akım yoğunluğu değişimi..... 82
Şekil 4.7. (a) Farklı katmanlarda, (b) 500 nm ara katman kalınlığında farklı sürelerde -0,7 V uygulanarak üretilen Cr kaplamaların XRD desenleri..... 83
Şekil 4.8. Cr kaplamaların örgü parametrelerinin değişimi..... 84
Şekil 4.9. (a) C5R50, (b) C5R500 ve (c) C5R900 kodlu Cr kaplamaların dalga sayısına göre geçirgenlik grafikleri..... 85
Şekil 4.10. Cr kaplamaların optik profilometre ile alınan 3 boyutlu görüntüleri..... 86
Şekil 4.11. Cr kaplamaların kalınlık ölçümünün alındığı yüzey görüntüleri..... 87
Şekil 4.12. Yaşlanmış ve nominal kütlenin oranı katman kalınlığa ve zaman aralığına göre değişimi..... 89
Şekil 4.13. C5R500 kodlu kaplamanın (a) yüzey spektrumu, (b) Cr2p çekirdek seviyesi spektrumu..... 90
Şekil 4.14. Cr kaplamaların SEM görüntüleri..... 92
Şekil 4.15. Cr kaplamaların EDX spektrumları..... 93
Şekil 4.16. Cr kaplamaların (a-c) Nyquist, (b-d) Bode grafikleri ve (e) eşdeğer devresi..... 95
Şekil 4.17. Yaşlanmış Cr kaplamaların (a-c) Nyquist, (b-d) Bode grafikleri ve (e) eşdeğer devresi..... 97
Şekil 4.18. Cr kaplamaların tafel eğrileri..... 99
Şekil 4.19. Yaşlanmış Cr kaplamaların tafel eğrileri..... 100
Şekil 4.20. 50 nm ile 1000 nm katman kalınlığında ve -1,8 sabit potansiyelde üretilen Cr-Ni kaplamaların akım yoğunluğu-zaman geçişleri..... 103
Şekil 4.21. (a-b) Formik ve borik asitin dahil olduğu, (c-d) formik asitin dahil olduğu Cr-Ni kaplamaların akım yoğunluğu değişimi.. 104
Şekil 4.22. (a) Formik ve borik asit (b) formik asit ilaveli Cr-Ni kaplamaların XRD kırınım desenleri..... 105
Şekil 4.23. CNBF18, C5N07B18F500, CNF18 ve C5N07F500 kodlu kaplamaların SEM görüntüleri…..... 106
Şekil 4.24. CNBF18, C5N07B18F500, CNF18 ve C5N07F500 kodlu kaplamaların EDX spektrumları..... 107
Şekil 4.25. (a) -1,3 V, (b) -1,5 V, (c) -1,8 V potansiyel ile ve (d) 500 nm katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların histerisis eğrileri..... 108

Şekil 4.26. (a) -1,3 V, (b) -1,5 V, (c) -1,8 V potansiyel ile ve (d) 500 nm katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların histerisis eğrileri..... 109
Şekil 4.27. Cr-Ni kaplamaların (a) Nyquist, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer devresi..... 110
Şekil 4.28. Borik ve formik asitin (a-b), formik asitin (c-d) dahil olduğu çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri, (e) eşdeğer devresi..... 111
Şekil 4.29. Cr-Ni kaplamaların tafel eğrileri..... 113
Şekil 4.30. Borik ve formik asitin (a), formik asitin (b) dahil olduğu çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların tafel eğrileri..... 114
Şekil 4.31. 50 nm ile 1000 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyelde üretilen Cr-Ni-Fe kaplamaların akım yoğunluğu-zaman geçişleri..... 116
Şekil 4.32. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların XRD desenleri..... 117
Şekil 4.33. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların SEM görüntüleri……..... 118
Şekil 4.34. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların EDX spektrumları..... 119
Şekil 4.35. Cr-Ni-Fe kaplamaların (a) C5N50I, (b) C5N250I, (c) C5N500I, (d) C5N750I, (e) C5N1000I ve (f) CN18I manyetik alana (M) mıknatıslanma kuvveti (H) grafikleri..... 120
Şekil 4.36. Cr-Ni-Fe kaplamaların (a) Nyquist, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer devresi..... 121
Şekil 4.37. Cr-Ni-Fe kaplamaların tafel eğrileri..... 123

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri (25 °C sulu çözelti de) (Bard ve Faulkner 2001)	9
Çizelge 2.2.	Elving ve ark.' larına (1957) göre akuaklorokrom(III) kompleksleri ve bunların karakteristik dalga boyu pozisyonlarında her bir bant maksimumu ile farklı absorpsiyon spektrumlarında konumları (Elving ve Zemel 1957)	26
Çizelge 4.1.	Cr kaplamaların üretim parametreleri.....	73
Çizelge 4.2.	Cr kaplamaların XRD desenlerinden elde edilen yapısal parametreler.....	84
Çizelge 4.3.	Cr kaplamaların optik profilometre ölçümleri.....	88
Çizelge 4.4.	Cr kaplamaların ölçümleri XPS analizleri sonucu atomik oranları……	90
Çizelge 4.5.	Cr kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri.....	96
Çizelge 4.6.	Yaşlanmış Cr kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri.....	98
Çizelge 4.7.	Cr kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri.....	99
Çizelge 4.8.	Yaşlanmış Cr kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri.....	100
Çizelge 4.9.	Farklı katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların depozisyon parametreleri……..	102
Çizelge 4.10.	Farklı çözelti kullanılarak üretilen Cr-Ni kaplamaların depozisyon parametreleri.....	102
Çizelge 4.11.	Cr-Ni kaplamaların EIS parametreleri.....	111
Çizelge 4.12.	Farklı çözeltilerde üretilen Cr-Ni kaplamaların EIS parametreleri.....	112
Çizelge 4.13.	Cr-Ni kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri.....	113
Çizelge 4.14.	Farklı çözeltilerde üretilen Cr-Ni kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri.....	114
Çizelge 4.15.	Cr-Ni-Fe kaplamaların depozisyon parametreleri.....	115
Çizelge 4.16.	Cr-Ni-Fe kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri.....	122
Çizelge 4.17.	Cr-Ni-Fe kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri.....	123

1. GİRİŞ

Malzemeler çevreleriyle olan etkileşimi sonucu bozunmaya uğrayabilir. Bu olay korozyon olarak adlandırılmaktadır ve büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Endüstride kullanılan parçaların da korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olması beklenir. Bu yüzden kullanılan parçalar genel olarak dış etkenlere dayanıklı, sert metallerden veya alaşımlardan oluşmaktadır. Ancak elektrokimyasal etkileşimler parçaların yüzeyinden başlar ve genellikle parçaların yüzeyi aşınma ve korozyon tehdidi altındadır. Yüzey kaplama işlemleriyle oluşabilecek hasarlar minimum düzeye indirilebilir. Bu sebeple parçaların yüzeylerine kaplama işlemi yapılmaktadır (Alemdağ 2000). Günümüzde yüzeylere yapılan kaplama işlemleri ek bir maliyet olarak değerlendirilse de malzemelerin kullanım ömrünü uzatması ve performansını artırması avantaj olarak görülmektedir. Bu sebeple yüzey kaplama işlemleri endüstriyel uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Kaplama yöntemleri kendi arasında katı, sıvı ve buhar fazda olacak şekilde sınıflandırılmaktadır. Yüksek kaliteli kaplama oluşturmak için uygun yöntemin seçimi oldukça önemlidir. (Sönmezoğlu ve ark. 2012, He 2015). Örneğin bazı mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılan yüzeyler düzgün köşelere sahip olmayabilir. Bu yüzeylerin dış etkenlerden korunabilmesi için homojen olarak kaplanması gerekir. Plazma yöntemiyle homojen kaplamalar yapılabilmekte, ancak sert tabaka elde edilememektedir (Alemdağ 2000). Kaplama yöntemleri arasında elektrodepozisyon yöntemi, hem koruma hem de dekoratif amaçlı uygulamalarda sıklıkla kullanılır (Lindsay 1997).

Elektrodepozisyon yöntemi hakkında detaylı bilgi Bölüm 2’ de verilmektedir. Ancak kısaca elektrodepozisyon yöntemi, kimyasal bir kaplama işlemidir. Alttabaka üzerine metal biriktirilmesi sağlanır. Kaplama özellikleri; sıcaklık, akım yoğunluğu, katkı maddesi, depozisyon modu, çözelti pH gibi deneysel parametrelerle kolaylıkla değiştirilebilmektedir (He 2015, Nasirpouri 2017). Ayrıca elektrodepozisyon yöntemiyle nanometre metrebesinden birkaç mikrometre mertebesine kadar değişen kalınlıklarda homojenliğe sahip geometrik formdaki yüzeylere kaplama yapılabilmektedir (Okonkwo ve ark. 2022). Diğer yöntemlerle kıyasladığında birçok avantaja sahiptir. Örneğin, fiziksel buhar biriktirme yöntemi zayıf fırlatma gücüne ve yüksek maliyete sahipken, kimyasal

buhar biriktirme yönteminin, yüksek ve düşük sıcaklıklarda alttabakanın yumuşaması veya çalışacak malzemede sınırlama olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Lelevic ve Walsh 2019).

Yüksek korozyon direnci ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan metal kaplamalardan ikisi Krom (Cr) ve Nikel (Ni) kaplamalardır (Greenaway 2015, Okonkwo ve ark. 2022, Djemmah ve ark. 2023). Ni ve Cr kaplamalar elektrodepozisyon, vakumlu ark eritme, magnetron püskürtme, termal kimyasal buhar biriktirme gibi farklı yöntemler ile üretilebilmektedir (Chen ve ark. 2007, Petley ve ark. 2017, Kim ve ark. 2019, Dan ve ark. 2020, Guillon ve ark. 2022). Bu yöntemler arasında Ni ve Cr kaplamaların elde edilmesinde elektrodepozisyon yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir.

Cr ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, kaplama kalitesinin geliştirilmesi hedeflenmiştir (Okonkwo ve ark. 2022). Cr; düşük sürtünme katsayısı, yüksek korozyon direnci ve estetik görünümü gibi karakteristik özellikleri nedeniyle endüstride çok kullanılan metal kaplamalar arasında yerini almıştır (Zeng ve ark. 2009, Hnetinka ve ark. 2010, Etminanfar ve Sohi 2012, Yeo ve ark. 2020). Bu kaplamalar kalınlık değerine göre dekoratif ve işlevsel Cr kaplamalar olarak ikiye ayrılmaktadır. Dekoratif Cr kaplamalar, 0,80 µm' nin altında kalınlığa sahiptir ve yüzeylerde pürüzsüz bir görünüm sunar. Genellikle nikel, çelik, alüminyum, bakır ve çinko gibi yüzeylerin üzerine kaplanır (Snyder 2000, Schlesinger ve Paunovic 2010). İşlevsel Cr kaplamalar, sert kaplamalar olarak adlandırılabilmektedir. 0,80 µm' den daha büyük bir kalınlığa sahip olup endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda performansla ilgisi olmamasına rağmen sert Cr kaplamaların da dekoratif görünüme sahip olması istenmektedir (Schlesinger ve Paunovic 2010). Günümüzde Cr kaplamaların, mutfak eşyaları (gaz brülörleri, çamaşır makineleri ve ısıtma ızgaraları); banyo aletleri (banyo muslukları ve kapı kolları) ve otomotiv parçaları (tekerlek kaplamaları, tamponlar, plaka çerçeveleri ve farlar) gibi farklı alanlarda kullanımı mevcuttur (Okonkwo ve ark. 2022).

İlk çalışmalarda Cr' un elektrodepozisyonu, altı değerlikli Cr (Cr^{6+}) iyonlarını içeren çözeltiler ile yapılmıştır. Daha sonrasında, Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) ve Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanmasına İlişkin Yönetmelik (Registration, Evaluation, Authorisation and

Restriction of Chemicals, REACH) tarafından Cr^{6+}'' nın insan sağlığına ve çevreye yüksek derecede zararlı olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle, mevcut ve planlanan çevre düzenlemeleriyle Cr^{6+} iyonları içeren kimyasal proseslerin kullanımı kısıtlanmıştır. Cr bazlı kaplamaların elektrodepozisyonu için alternatif çevre dostu olan üç değerlikli Cr (Cr^{3+}) çözeltiler geliştirilmiştir (Huang ve ark. 2013, Greenaway 2015, Razaghi ve Rezaei 2020, Guillon ve ark. 2022, Okonkwo ve ark. 2022, Protsenko 2023, Pinheiro ve ark. 2024). Ancak Cr^{3+} iyonu içeren çözeltilerden elde edilen krom kaplamalar Cr^{6+} iyonu içeren çözeltilerden elde edilen krom kaplamalara kıyasla düşük korozyon direncine ve akım verimliliğine sahiptir (Schlesinger ve Paunovic 2010, Aghdam ve ark. 2015). Bazı çalışmalarda, Cr^{3+} iyonu içeren kaplamaların özellikleri demir (Fe), nikel (Ni) ve kobalt (Co) gibi demir grubu metalleriyle M-Cr alaşım haline getirilerek geliştirilebileceği bildirilmiştir (Zhang ve ark. 2015, Aghdam ve ark. 2015, Tavoosi ve ark. 2017, Kunyarong Fakpan 2018, Nui ve ark. 2020, Razaghi ve Rezaei 2020, Demir ve ark. 2020, Pinheiro ve ark. 2024). Bu metaller arasında Ni daha basit depozisyon mekanizmasına sahip olması ve üstün korozyon direnci sağlaması nedeniyle diğer metallere göre daha fazla tercih edilmektedir (Dolati ve ark. 2003, Etminanfar ve Sohi 2012, Razaghi ve Rezaei 2020). Ayrıca Cr çözeltisine Ni ilave edilmesiyle, Ni iyonlarının Cr' nin birikmesinde katalitik bir rol oynar (Aghdam ve ark. 2015).

Ni’ in elektrodepozisyonu dekoratif, fonksiyonel ve elektroforming olmak üzere üç ana uygulama kategorisine ayrılmaktadır. Dekoratif uygulamalarda, çoğunlukla Ni’ in kararmasını önlemek amacıyla Cr ile birlikte uygulanır (Saini ve ark. 2023). Ni kaplama, Cr ile birlikte uygulandığında tekli uygulamaya göre daha yüksek bir korozyon direnci sağlamaktadır (Erol 2019). Fonksiyonel kaplamalar çoğunlukla koruma amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektroforming Ni bir mandrel üzerine veya maskeleme yoluyla biriktirilmesi işlemidir (DiBari 2010). Çoğunlukla Ni’ in yaygın şekilde tercih edilmesindeki en önemli etken korozyon direnci olarak gözükse de manyetik ve diğer özellikleri sayesinde farklı uygulamalarda da kullanılabilmektedir (Sadiku-Agboola ve ark. 2012, Demir ve ark. 2020). Örneğin, Ni elektrik iletkenliğinden dolayı batarya ve jeneratör uygulamaları için ideal malzemeler arasında yer alır (Okonkwo ve ark. 2022).

Uzun yıllar boyunca, Cr ve Ni kaplamaların geliştirilmesinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Birlikte büyütülen Ni-Cr kaplamalar, geleneksel olarak kullanılan değerli metallere (altın ve titanyum gibi) dayalı alaşımlara göre, daha pratiktir ve daha yaygındır (Goncalves ve Bresciani 2017, Firouzi-Nerbin ve ark. 2020). Ni-Cr kaplamaların, biyouyumluluğu, yüksek sertliği ve korozyon direncine sahip olmasından dolayı, günümüzde tıbbı, dekoratif, havacılık, otomotiv ve diğer birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Aghdam ve ark. 2015, Bertero ve ark. 2019, Zhen ve ark. 2019, Sherwin ve ark. 2020, Firouzi-Nerbin ve ark. 2020).

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, Ni kaplamaların genellikle daha pürüzsüz yüzeye sahip olduğu, Cr kaplamaların ise mikro çatlaklar içerdiği görülmüştür (Schlesinger ve Paunovic 2010). Bu çatlaklar, Cr kaplamaların hem mekanik mukavemeti hem de korozyon direncini düşürmektedir (Firouzi-Nerbin ve ark. 2020, Razaghi ve Rezaei 2020, Demir 2021). Bu nedenle yapılan çalışmalarda her iki kaplamanın özelliklerinden yararlanmak ve kararlı bir Ni-Cr kaplaması elde etmek başlıca hedef olmuştur. Literatürde Ni-Cr elektropozisyonunda karşılaşılan zorluklara çözüm önerilerinin sunulduğu çalışmalar bulunmaktadır. Yayınlanmış çalışmaların çoğu kaplama özellikleri üzerine depozisyon parametrelerinin etkisini ve depozisyonda yer alan mekanizmaların incelenmesini konu almaktadır (Zhang ve ark. 2015, Ahmadi ve ark. 2022, Okonkwo ve ark. 2022, Protsenko 2023). Bu çalışmalarda Cr' un gözenekliliğinin mikroskobik ölçekte değiştirilmesi ve düzenlenmesi Ni-Cr kaplamaların korozyon performansının artmasında etkin rol oynadığı bildirilmektedir (Demir 2021). Ayrıca kaplamaların sahip olduğu arayüz çatlakları, korozyona sebep olan çatlaklar ve yüzey bozuklukları gibi dezavantajların bir kısmının deneysel parametreler ile ortadan kaldırılabileceği savunulmaktadır (Giovanardi ve Orlando 2011, Conde ve ark. 2020, Xu ve ark. 2020, Demir ve ark. 2020, Molodkina ve ark 2020). Mevcut devam eden çalışmalarda Cr^{3+} kaplamaların hazırlanması hala geliştirme aşamasındadır. Kullanılan çözeltiler farklı çalışma grupları tarafından çeşitli formülasyonlar ile oluşturulmaktadır (Conde ve ark. 2020, Guillon ve ark. 2022). Bu da, kaplamaların büyümesinde yer alan mekanizmaların tanımlanmasına ek bir zorluk katmaktadır. Bu nedenle, ekonomik açıdan, alternatif kaplama proseslerinin geliştirilmesi ve nitelendirilmesi giderek daha cazip hale gelmektedir. Yaptığımız çalışma ile mevcut kullanılan Cr^{3+} kaplama prosesleriyle

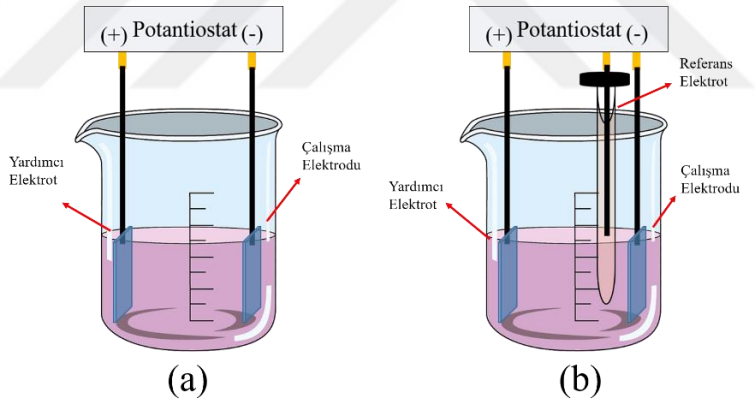
karşılaştırıldığında, üretim aşamasındaki süreçte, zaman ve ekonomik kayıpların giderilmesi hedeflendi.

Bu hedef doğrultusunda, laboratuvar ortamında Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe elektrodepozisyon kaplama işlemi gerçekleştirildi; elde edilen kaplamaların üretim süreçleri detaylandırıldı; korozyon, yapısal, kimyasal ve manyetik özellikleri incelendi. Korozyon sürecinin aydınlatılması ve izlenmesinde elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanıldı. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle kaplama/çözelti ara yüzeyinde ilerleyen korozyon olayında gerçekleşen kinetik etkiler incelendi. Burada elde edilen tafel eğrilerinden numunenin korozyon potansiyeli, akımı ve direnci gibi parametreler hesaplandı. Korozyon sürecinin belirlemesinde ayrıca Tafel ekstrapolasyon yöntemine ek olarak Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi de kullanıldı. EIS yöntemiyle, elektrot/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin eşdeğer devresi bulundu. Yapısal özellikleri X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi kullanılarak araştırıldı. Morfolojik yapı için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey görüntüleri alındı. SEM cihazı ile entegreli olarak çalışan Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile kaplamaların kimyasal oranları belirlendi. Tüm bunların sonuçları ve değerlendirmeleri Bölüm 4'de detaylı olarak verildi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon yöntemi; elektrokimyasal bir yöntem olup, metal iyonlarını içeren bir çözeltiye elektrik akımı uygulanarak alttabaka üzerine film depozisyonunu kapsamaktadır (Saidin ve ark. 2011, Nasirpouri 2017) ve literatürde elektrokaplama veya elektrobiriktirme olarak da adlandırılabilmektedir (Switzer ve ark. 2010, Demir 2021). Elektrodepozisyon yöntemi üzerine yapılan çalışmalar ve ele alınan teorik açıklamalar, ilk olarak Brenner tarafından 1963 yılında iki ciltlik Alaşımların Elektrodepozisyonu adlı kitapta düzenli ve kapsamlı bir şekilde ifade edilmiştir (Larson ve Smith 2011, Okonkwo ve ark. 2022). Elektrodepozisyon yönteminin kontrol edilebilir olması, vakum gerektirmemesi, oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, kullanılan cihazların diğer yöntemlere kıyasla çok daha kolay ve ucuz olması gibi avantajları nedeniyle oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Gamburg and Zangari 2011, Nasirpouri 2017, Omar ve ark. 2021).

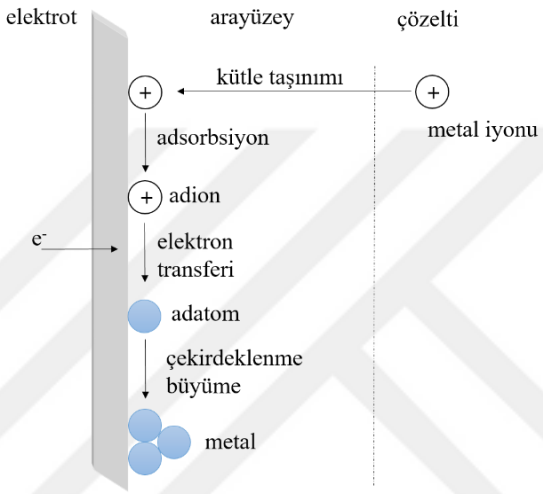


Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücrelerin şematik gösterimi

Elektrodepozisyon yönteminde, metal depozisyon işlemi Şekil 2.1 (a) iki elektrodun ve (b) üç elektrodun yer alan elektrokimyasal hücre adı verilen kaplarda gerçekleştirilir (Omar ve ark. 2021). Basit olarak elektrokimyasal hücre çözeltiden ve elektrotlardan oluşur (Nasirpouri 2017). Çözelti, elektrolit olarak bilinen ve depolanmak istenen metal kaynağını içeren kimyasal tuzların uygun bir çözücü içerisinde çözündürüldüğü iyonik iletken sıvıdır. Çözücü çoğunlukla sudur, ancak çeşitli organik bileşikler veya iyonik sıvılar da kullanılabilmektedir (Jayakrishnan ve ark. 2012, Al-Bat'hi 2015, Zangari ve

ark. 2017). Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği elektrotlar anot ve katottan oluşmaktadır (Şekil 2.1 (a)). Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon yoktur. Bu nedenle reaksiyon meydana gelmesi için çözeltideki iyonlara bir itici kuvvet sağlanması gerekir. Bu da Potentiostat/Galvanostat adı verilen güç kaynağı ile sağlanır (Nasirpouri 2017, Nasirpouri ve ark. 2020). Burada anot elektrokimyasal güç kaynağının yardımcı elektrot ucuna, katot çalışma elektrotu ucuna bağlanır (Pasa ve Munford 2006, Jayakrishnan ve ark. 2012, Al-Bat'hi 2015). Hücreye uygulanan potansiyel ile çözelti içerisindeki iyonlar hem katotta indirgenme hem de buna eş zamanlı olarak anotta yükseltgenme yapmaktadır ve katot yüzeyinde elektrodepozit olarak bilinen birikinti oluşmaktadır (Nasirpouri 2017, Gamburg ve Zangari 2011, Kale ve ark. 2021). Kaplama esnasında çözeltiden akım geçer. Bu da elektrot potansiyellerinin değişmesine neden olur. Elektrodepozisyon yönteminde çalışma elektrodunun potasiyelini ayarlamak ve kontrol etmek önemlidir (Nasirpouri 2017). Bu nedenle iki elektrotlu sisteme referans elektrot dahil edilerek üç elektrotlu sistem oluşturulur (Şekil 2.1 (b)) (Skoog ve ark. 1998). Referans elektrot çok az bir akım çektiğinden deney sırasında değişmeyen, sabit bir potansiyel sağlar (Smith ve Stevenson 2007, Zangari 2017, Kale ve ark. 2021). Elektrokimyasal hücrenin elektrotları üzerinde meydana gelen reaksiyonlar ile mikro ve nano boyutta numuneler üretilebilebilmektedir. Numuneler üretilirken, potansiyel kontrollü (potentiostatik) ve akım kontrollü (galvanostatik) olmak üzere iki tip büyütme modu kullanır. Aralarındaki fark ise, potentiostatik modda uygulanan potansiyel sabit kalırken akımın potansiyele göre değişiminin sağlanması, galvanostatik modda akım sabit kalırken potansiyelin akıma göre değişiminin sağlanmasıdır (Şafak 2005, Sönmezoğlu ve ark. 2012). Ayrıca elektrodepozisyon yönteminde depozisyon modu doğrudan (DC) ve pulse (PC) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Chandrasekar ve Pushpavanam 2008). DC yönteminde depozisyon boyunca sisteme sürekli olarak akım uygulanır. PC yönteminde ise elektrik akımı iki farklı değer arasında hızlı bir şekilde değiştirilir ve bu aralıklarda akım sıfırlanır. DC yöntemine kıyasla PC yönteminde pulse parametreleri (pulse/darbe akımı, döngüsü veya frekansı gibi) nedeniyle biriken kaplamaların özellikleri değişebilir (Imaz ve ark. 2014, Larson ve Farr. 2012, Torabinejad ve ark. 2017, Yeo ve ark. 2020, Ahmadi ve ark. 2022).

Elektrodepozisyonda metalin kaplanması Şekil 2.2' deki gibi; (i) çözeltiden arayüzeye metal iyonlarının taşınması, (ii) elektrot yüzeyinde metal iyonlarının tutunması ve adatomların oluşması, (iii) adatomların yüzey difüzyonu, çekirdeklenmesi ve büyümesi şekilden üç adımda gerçekleşmektedir (Gül 2008, Nasirpouri 2017). Elektrot/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen bu elektrokimyasal reaksiyonlar ve metal iyonların yüzeyde büyümesiyle tek katmanlı veya çok katmanlı kaplama oluşturulur (Torabinejad ve ark. 2017).



Şekil 2.2. Elektrodepozisyon kaplama adımları

Elektrodepozisyon sırasında katot üzerinde metal iyonu indirgenmesi şu şekilde olur,

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \tag{2.1}$$

burada, M^{n+} ve M sırasıyla indirgenecek veya biriktirilecek metalin iyonları ve n ise değişen elektronların sayısını ifade etmektedir (Al-Bat'hi 2015, Nasirpouri ve ark. 2020, Saini ve ark. 2023). Çözelti içerisinde yer alan her metal bir indirgenme potansiyeline sahiptir. Bu potansiyel metal iyonuna, yüzeye, akım yoğunluğuna, metal iyonunun konsantrasyonuna ve çözeltideki diğer iyonlara bağlıdır (Roussak ve Gesser 2012). İndirgenme potansiyeli, standart elektrot potansiyel (SEP) olarak bilinir ve bir referans elektroda (RE) göre ölçülür. Genel olarak en zorlu konulardan biri deneysel koşullara bağlı olarak uygun RE'yi bulabilmektir. Ancak ideal bir RE' nin sabit bir potasiyele sahip olması, potansiyeli değiştirmeden uygulanan yük transferini karşılaması ve bazı türler için Nernst denklemine uyması gerekmektedir (Smith ve Stevenson 2007, Kale ve ark.

2021). Uluslararası kabul edilen RE ise Standart hidrojen elektrot (SHE) veya normal hidrojen elektrot (NHE) olarak bilinen elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir (Bard ve Faulkner 2001, Pasa ve Munford 2006, Smith ve Stevenson 2007). Sulu çözeltilerde kullanımında basitliği ve sağlamlığı nedeniyle referans elektrot olarak çoğunlukla doymuş kalomel elektrot (SCE) veya gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) tercih edilmektedir. Bu elektrotlar, KCl, NaCl ve LiCl gibi çözeltilerle ile hızlı bir şekilde dengelenebilmektedir (Pasa ve Munford 2006, Kale ve ark. 2021). SCE elektrodun potansiyeli SHE'e göre 0,242 V'dur. SHE ve SCE'ye göre bazı metallerin SEP değerleri verilmiştir (Çizelge 2.1) (Bard ve Faulkner 2001).

Çizelge 2.1. Bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri (25 °C sulu çözelti de) (Bard ve Faulkner 2001)

Reaksiyon	SHE' ye göre SEP (V)	SCE' ye göre SEP
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,7996	0,5581
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,28	-0,5215
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,3402	0,0987
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,409	-0,6505
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,23	-0,4715
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,7628	-1,0043
$Au^+ + e \rightarrow Au$	1,68	1,4385
$Pt^+ + e \rightarrow Pt$	1,2	0,9585
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,0000	-0,2415
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0,2415	0,000

Bir metalin SEP değeri ne kadar pozitif olursa o metal daha soy metaldir ve daha çabuk indirgenir (Çetinel 2017). Çizelge 2.1' e göre, Cu' nun standart elektrot potansiyeli, Co' a göre daha pozitif olduğundan daha fazla soy, Ag' a göre ise daha negatif olduğundan daha az soy olduğu anlaşılmaktadır (DiBari 2010, Paunovic ve Schlesinger 2006). Bu nedenle bir çözeltide, Ag veya Cu' ın metal iyonlarının konsantrasyonu az olsa bile, Co' ın metal iyonlarına kıyasla daha fazla indirgenir. Ancak bu durum her sistem için geçerli değildir (Hacıismailoğlu 2010). Genellikle Fe grubu metallerinden birini veya daha fazlasını içeren çözeltilerde, daha az soy metali daha fazla depozit olduğu anormal-biriktirme meydana gelmektedir (Brenner 1963, Vasilache ve ark. 2010). Örneğin, Fe, Ni ve Co metallerinin standart potansiyelleri $E^0_{Fe} < E^0_{Co} < E^0_{Ni}$ şeklindedir ve bu metalleri içeren çözeltilerde, Ni' nin daha fazla depozit olması beklenir. Ancak bunun tam tersi

meydana gelir ve daha az birikebilir. Bunun nedeni, potansiyelin yüksek olması, biriktirme sırasında hidrojenin açığa çıkması ve elektrot yüzeyine yakın yerlerde pH' ın artması olarak açıklanmaktadır. Daha az soy metalin hidroksiti ($Me(OH)_{ad}$) elektrot civarında absorplanır. Denge koşullarında, $Me(OH)_{ad}$ absorbe edildiği potansiyel Fe için en yüksek pozitif değer olur. Elektrottun büyük bir kısmında $Fe(OH)_{ad}$ yer alır ve Ni metalinin birikmesine engel olarak Fe metalinin depozit olmasını sağlar (Bard ve Faulkner 2001, Roussak ve Gesser 2012, Zangari 2017). Bu durum, Fe-Ni, Ni-Co, Ni-Zn, Co-Zn vb. gibi çeşitli alaşımların biriktirilmesinde de görülebilir (Hacıismailoğlu 2010).

Elektrodepozisyon tekniğinde, kaplamanın kinetiği Nernst denklemi yardımıyla açıklanır. Nernst denklemiyle çözeltideki iyonların değişimleri ve denge elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki yorumlanabilir (Gül 2019).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha[M^{n+}] \tag{2.2}$$

burada E elektrodepozisyon sisteminin potansiyeli, E_0 standart elektrot potansiyeli, M^{n+} çözeltideki iyon derişimini ifade ederken, R, T ve F ise sırasıyla gaz sabiti, mutlak sıcaklık ve Faraday sabitinin ifade eder. Elektrodepozisyon sırasında depozit edilecek madde miktarı Faraday yasası kullanılarak hesaplanır (Kumar ve ark. 2015).

$$q = NnF \tag{2.3}$$

Burada n metalin değerliğidir. q geçen yük miktarı, N depozit edilecek metalin mol sayısıyla ile orantılıdır (Al-Bat'hi 2015, Zangari 2017). Ayrıca depozit edilen filmin kalınlığı (t) yine Faraday yasası yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \tag{2.4}$$

burada A filmin yüzey alanı, M_a atomik kütle ve ρ depozit edilen metalin yoğunluğudur (Zangari 2017, Gürlek 2009, Al-Bat'hi 2015). Metal kaplamaların kalınlığı, elektrot potansiyeli ve akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle kontrol edilir (Kale ve ark. 2021). Faraday yasası elektrodepozisyonda meydana gelen reaksiyonların oranları hakkında bilgi vermez. Bu nedenle akım verimliliği genellikle ayrı olarak belirlenir ve toplam akımın ne kadarının istenen kaplama reaksiyonu için kullanıldığı tahmin edilebilir.

Ortalama kaplama kalınlığı, akım ve zamanın kaydedilmesi, akım verimliliği kullanılarak kaplamanın kütlesinin hesaplanması ve kaplanan parçanın yoğunluğuna ve yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanabilir (Yli-Pentti 2014).

Elektrodepozisyon yönteminde; çözeltinin pH değeri, sıcaklığı, çözelti katkı maddeleri, büyüme modu, deposizyon potansiyeli veya akım yoğunluğu gibi parametreler büyütülen kaplamanın kalitesini ve özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Kumar ve ark. 2015, Shriram ve ark. 2000, Raghavendra ve ark. 2018, Firouzi-Nerbin ve ark. 2020). Bu parametreler elde edilmek istenen metal kaplamalara göre seçilmesi ve uygun bir şekilde optimizasyonunun yapılması oldukça önemlidir (Al-Bat'hi 2015).

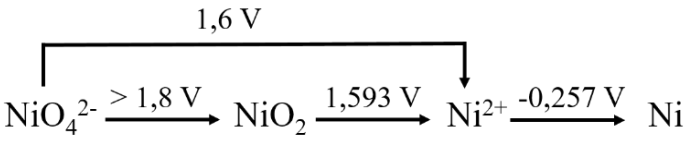
2.2. Nikel' in Elektrodepozisyonu

Nikel en çok tercih edilen kaplama türlerinden birisidir ve nikel kaplamaların elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem elektrodepozisyon yöntemidir (Shriram ve ark. 2000, Gamburg ve Zangari 2011) Nikelin elektrodepozisyonu basittir ve diğer metallerin elektrodepozisyon işlemlerine benzemektedir (DiBari 2010).

Nikel, ilk olarak 1837 yılında Bird tarafında nikel klorid ve sülfattan oluşan çözelti ile platin yüzeyine kaplanmıştır. 1840 yılında Shore, nikel-nitrat çözeltisiyle ilk patent çalışmasını yapmıştır (Raghavendra ve ark. 2018). Daha sonra 1843 yılında Bottger tarafından nikel ve amonyum sülfattan oluşan bir çözelti geliştirmiştir (Gül 2008). Bottger tarafından geliştirilen bu çözelti, ilk pratik formülasyon çözeltisidir ve ticari olarak 70 yıl boyunca kullanılmıştır. Bu yüzden Bottger, Nikel kaplama çalışmaların öncüsü olarak kabul edilmektedir (Temelkuran 1997, DiBari 2010). 1855 yılında Gore, nötr nikel amonyum sülfat çözeltisiyle çalışmıştır. Adams, Bottger' in yöntemini geliştirmiş ve ticari olarak ilk nikel biriktirme uygulamalarını gerçekleştirmiştir (Temelkuran 1997). 1869' dan 1886 yılına kadar saf nikel amonyum sülfattan oluşan çözeltileri kullanmış ve çalışmalarında Ni üzerine yoğunlaşmıştır. Adams' ın çözeltisi Bottger tarafından geliştirilen çözeltiye benzerlik gösterse de; Adams çalışmalarında, pH üzerinde oldukça dikkatli davranmış ve çözeltiye yüksek miktarda amonyum ilave etmiştir. Buna bağlı olarak elde ettiği Ni kaplamalar, düşük katot etki ve kırılgan olma eğilimi göstermiştir. Adams geliştirdiği bu yöntemle 1869' da patent almıştır (Dubpernell 2006, DiBari 2010,

Lelevic ve Walsh 2019). Weston, Ni çözeltisine 1878 yılında borik asit ve 1906 yılında klorür iyonu eklenmiştir (Lelevic ve Walsh 2019). Daha sonra Watts 1916 yılında nikel sülfat, nikel klorid ve borik asitin karışımından nikel kaplama sağlayan bir çözelti geliştirmiştir. Bu çalışma ile modern nikel elektrodepozisyon teknolojisinin gelişmesine önemli bir katkı sağlamıştır (DiBari 2010, Lelevic ve Walsh 2019). 1945 yılında DuRose tarafından oluşturulan yarı parlak nikel kaplamalar çift ve üç katmanlı nikel kaplamaların geliştirilmesine ve korozyon direncinin iyileşmesine büyük bir katkı sağlamıştır (DiBari 2010). Günümüzde orjinal Watts çözeltisinin çeşitleri (Watts, Sulfamat ve Fluoborat çözeltileri) Ni kaplamaları elde edilmek amacıyla kullanılanmaktadır (DiBari 2010, Gamburg ve Zangari 2011). Bu çözeltiler arasındaki fark, çözelti içerisinde organik ve metal bileşimlerin eklenmesi ve bunun sonucunda oluşan nikel kaplamasının parlak veya katmanlı olmasıdır (Dennis ve Such 1993, DiBari 2010, Schlesinger ve Paunovic 2010). Örneğin; parlak nikel kaplamaların elde edilmesi için Watts çözeltileri genellikle nikel sülfat ($NiSO_4.6H_2O$), nikel klorür ($NiCl_2.6H_2O$) ve borik asitten (H_3BO_3) oluşmaktadır (Temelkuran 1997, Mohanty ve ark. 2019). Burada nikel sülfat, Ni kaynağıdır. Aynı zamanda suda çözünme özelliği yüksektir ve metal dağılımını iyileştirir (Saini ve ark. 2023). Çözelti içerisinde Ni kaynağının konsantrasyonu oldukça önemlidir (Temelkuran 1997). Çünkü konsantrasyon düşük olduğunda, verimi düşük olur ve istenen kaplama kalınlığına ulaşabilmek zaman alır. Fazla olduğunda ise, dumanlı bir kaplama oluşur (Gezermen 2007). Nikel sülfat çözeltisinin iletkenliği düşüktür. İletkenliği ve kalınlığı arttırmak amacıyla nikel klorür eklenir. Nikel klorür hem kaplamaların tanecik boyutunu küçültür hemde ek bir Ni kaynağı olur. Borik asit ise tampon çözeltisi olarak kullanılır ve katotta kaplama tabakasında pH kontrolü sağlar. Elektrodepozisyon sırasında pH, hidrojen iyonlarının açığa çıkmasıyla artabilir. Borik asit, hidrojen iyonlarını iyonize eder (Ji ve ark. 1995, Chen 2005, Gül 2008, Mohanty ve ark. 2019, Saini ve ark. 2023). Yüksek akım yoğunluğu olan bölgelerdeki oyuklanmayı engeller ve verimliliğin artmasını sağlar. Ancak yüksek borik asit miktarında, kaplama yüzeyi pürüzlü olabilir. Ayrıca çözeltide borik asit çözünürlüğünü azaltır (DiBari 2010). Son yıllarda, Watts çözeltilerinde borik asit yerine malik asit iyi bir alternatif olabileceği düşünülmektedir (Yli-Pentti 2014). Ni çözeltileri, yüksek verimli ve kontrol edilebilen çözeltiler olduklarında elektrodepozisyon yönteminde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca Ni kaplamalar iyi süneklik değerlerine ulaşabilmekte, kolayca parlatılabilmekte ve işlenebilmektedir. Bu da

kaplamalara ek olarak yansıma özelliği kazandırmaktadır (Orinakova ve ark. 2006, Gezerman 2007).



Şekil 2.3. Ni' in Latimer diyagramı

Nikel elektrodepozisyonu, nikel iyonları içeren iletken sulu çözeltilerde gerçekleştirilir (Raghavendra ve ark. 2021). Nikel çözeltisi içerisinde Nikel iyonları Ni^{2+} şekilde bulunur ve iki elektronla ($2e^-$) reaksiyona girerek katot yüzeyinde Ni (metalik nikel) şekline dönüşür (DiBari 2010, Sadiku-Agboola ve ark. 2012). Katot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon genel olarak şu şekilde yazılabilir (Vasilache ve ark. 2010, Saidin ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2021).

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \qquad E_0 = -0{,}257\ V\ vs.SHE \tag{2.5}$$

Burada E_0 25 °C'deki standart indirgeme potansiyelidir. Ni' in elektrodepozisyonu, uzun zamandan beri çalışılmakta ve endüstrideki birçok uygulama alanında yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yayınlanan verilerde, Ni elektrodepozisyonuyla alakalı birçok deney prosesi ve mekanizması önerilmiştir (Djouani ve Qian 2018). Saraby-Reintjes ve Fleischmann tarafından, farklı çözeltilerde nikel elektrodepozisyonunun kinetiği ve reaksiyon mekanizması incelenmiştir (Saraby-Reintjes ve Fleischmann 1984). Burada kabul edilen mekanizma, iki ardışık bir elektronlu yük transferi ve adsorbe edilmiş bir kompleksin oluşumu ile bir anyonun katılımını içerir. Bu mekanizma Denklem (2.6)-(2.8)' deki gibi gösterilmektedir (Orinakova ve ark. 2006):

$$Ni^{2+} + X^- \rightarrow NiX^+ \tag{2.6}$$

$$NiX^+ + e^- \rightarrow NiX_{(ads)} \tag{2.7}$$

$$NiX_{(ads)} + e^- \rightarrow Ni + X^- \tag{2.8}$$

burada X^-; OH^-, SO_4^{2-} veya Cl^- anyonlarından herhangi birini veya organik bir ligandı, NiX_{ads} ise adsorbe edilmiş bir Ni türünü ifade etmektedir (Allongue ve ark. 2004,

Orinakova ve ark. 2006, Djouani ve Qian 2018, Okonkwo ve ark. 2022). Kabul edilen bu mekanizma $NiSO_4$ + NaCl + H_3BO_3' ten oluşan bir Watt banyosuna uygulandığında; (i) X^- anyonu klorür iyonu olduğu ve (ii) hız belirleyici adımın birinci elektron transfer adımı (Denklem 2.7) olduğu kabul edilmiştir (Orinakova ve ark. 2006, Djouani ve Qian 2018). Ayrıca Ni depozisyonu sırasında eş zamanlı olarak, hidrojen oluşumu gerçekleşir ve bu da iki alternatif mekanizma ile mümkündür. Bunlar karmaşık, çok adımlı reaksiyonlardır (Allongue ve ark. 2004, Djouani ve Qian 2018). İlk olarak Denklem (2.9)' deki gibi hidronyum katyonları (H_3O^+) çözülür ve kısmen boşalır. Buna alternatif olarak hidrojen atomları, Denklem (2.10)' da gösterilen adsorbe edilmiş molekülleri oluşturmak için birleşir.

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{(ads)} + H_2O \tag{2.9}$$

$$2H_{(ads)} \rightarrow H_{2(ads)} \tag{2.10}$$

Bu adımlardan herhangi birini, hidrojen boşaltma mekanizmasındaki son adımıdır. Adsorbe edilmiş hidrojen molekülleri Denklem (2.11)' de verildiği gibi kabarcıklar halinde yüzeyden ayrılır yani desorpsiyonu oluşturur (Djouani ve Qian 2018, Okonkwo ve ark. 2022).

$$NH_2 \rightarrow (H_2)_n \tag{2.11}$$

Nikel depozisyonu ve hidrojen oluşumu aynı anda meydana geldiğinden, bu mekanizmaların biriktirme işlemi sırasında birbirleriyle etkileşime girme olasılıkları bulunmaktadır (Okonkwo ve ark. 2022). Ni' in elektrodeposizyonuyla alakalı bazı çalışmalarda, nikel monohidroksit iyonunun ($NiOH^+$)' nın sulu tamponsuz çözeltilerdeki yük transfer adımlarında, önemli olduğunu ve Denklem (2.12)-(2.15)' de verildiği gibi gerçekleştiği bildirilmiştir(Orinakova ve ark. 2006).

$$Ni^{2+} + H_2O \rightarrow Ni(OH)^+ + H^+ \tag{2.12}$$

$$Ni(OH)^+ + e^- \rightarrow Ni(OH)_{ads} \tag{2.13}$$

$$Ni(OH)_{ads} + Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni + Ni(OH)_{ads} \tag{2.14}$$

$$Ni(OH)_{ads} + e^- \rightarrow Ni + OH^- \tag{2.15}$$

burada $Ni(OH)_{ads}$ aktif ara türleri temsil etmekte ve ayrıca bu klorür içeren bir kompleks de olabilmektedir (Orinakova ve ark. 2006, Mohajeri ve ark. 2015). İki elektronlu metal indirgeme reaksiyonu art arda gerçekleşir. Bu reaksiyonlar dönüşümlü voltametri eğrilerinde iki tepe noktası oluşturdukları için açıkça tanımlanabilir. Hidrojen evilosyonu da aynı potansiyel aralığında oluşmaktadır. Fakat farklı düzeylerde meydana gelmektedir (Orinakova ve ark. 2006).

Bazı yazarlar, geleneksel mekanizmadan biraz farklı olarak Ni biriktirme mekanizması önermişlerdir (Okonkwo ve ark. 2022). Watts çözeltisinde, parafin grafit elektrot (PIGE) üzerine pH 2, 3 ve 4' te nikelin elektrodepozisyonu incelemişlerdir (Supicova ve ark. 2006). Ni elektrodepozisyonu, (i) bir elektrokimyasal reaksiyondan önce gelen bir kimyasal reaksiyon, (ii) ara maddelerin PIGE üzerine adsorpsiyonu ile yüzey reaksiyonlarının meydana gelmesi ve (iii) elektroaktif maddenin difüzyon yoluyla elektroda taşınması şekilden üç aşamalı mekanizmadan oluştuğu savunulmuştur (Orinakova ve ark. 2006, Okonkwo ve ark. 2022). Bu sonuçlar Bockris ve ark. (1961)' nın sunduğu reaksiyonlar dikkate alınarak nikel birikimiyle alakalı olduğu varsayılmıştır. Bockis ve ark.' e göre, $NiOH^{+}$' ı ilk adımda bir ürün olarak oluşur. Daha sonraki adımlarda adsorbe edilir ve açığa çıkar. Nikelin elektrotta birikmesi son reaksiyon ile ifade edilir. Ni elektrodepozisyon reaksiyonları,

$$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)^{+} + H^{+} \tag{2.16}$$

$$Ni(OH)^{+}_{aq} \leftrightarrow Ni(OH)^{+}_{ads} \tag{2.17}$$

$$Ni(OH)^{+}_{ads} + e^{-} \rightarrow NiOH \tag{2.18}$$

$$NiOH + H^{+} + e^{-} \rightarrow Ni + H_2O \tag{2.19}$$

şeklindedir (Djouani ve Qian 2018). Ayrıca Denklem (2.6) ve (2.8)' ın nikel biriktirme mekanizmasında kinetik olarak kontrol edilen bir adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi olduğu gösterilmiştir (Djouani ve Qian 2018).

Gomez ve ark. (1995) voltametrik ve potansiyostatik yöntemler ile sulu klorür çözeltisinde Ni elektrodepozisyonu incelemişlerdir. Buradaki mekanizmaya göre, nikel

depozisyonunda Denklem (2.20)' nın ilk adımdır ve devamında bir veya daha fazla adım ile reaksiyonu takip etmektedir (Orinakova ve ark. 2006, Okonkwo ve ark. 2022).

$$Ni(II) + e^- \rightarrow Ni(I) \tag{2.20}$$

Bu adımdan sonra indirgeme zirvesinin maksimum potansiyeline ulaşılana kadar yakın potansiyeller uygulanabilmektedir. Daha negatif potansiyelde, ilk adım korunur ancak Denklem (2.21)' de sunulduğu gibi Ni(I)' in olası bir reaksiyonu oluşur.

$$Ni(I) + Ni(I) \rightarrow Ni(0) + Ni(II) \tag{2.21}$$

Ayrıca Ni(I) ile su eş zamanlı bir reaksiyon meydana getirebilir ve bu da Denklem (2.22)' de gösterdiği gibi oluşur

$$Ni(I) + H_2O \rightarrow NiOH(I) + H \tag{2.22}$$

Bu reaksiyon, Ni elektrodepozisyonu sırasında hidrojen oluşumunu açıkça ortaya koymaktadır (Orinakova ve ark. 2006, Okonkwo ve ark. 2022).

Ayrıca, Epelboin ve ark. (1981) tarafından Watts çözeltilerinde Ni^{2+} indirgeme mekanizmasını kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Denklem (2.23)-(2.27)). Bu çalışmada benzer şekilde birbirini takip eden iki reaksiyonun olduğu ortaya konulmuştur. Bunlar ilk olarak Ni^{+}_{ads} oluşumu ve ardından Ni' ye indirgenmeyi içermektedir. Bununla birlikte, Ni^{+}_{ads} oluşumu hem bir reaksiyon ara ürünü hem de reaksiyonda bir katalizör olarak görev aldığı ve adsorbe edilen H^{*}_{ads} türlerinin hidrojen oluşumunu engellediğini bildirmiştir (Sekar ve Jayakrishnan 2012).

$$(H^+ + e^-) \rightarrow H_2 \tag{2.23}$$

$$Ni^{2+} + e^- \rightarrow Ni^+_{ads} \tag{2.24}$$

$$Ni^+_{ads} + e^- \rightarrow Ni \tag{2.25}$$

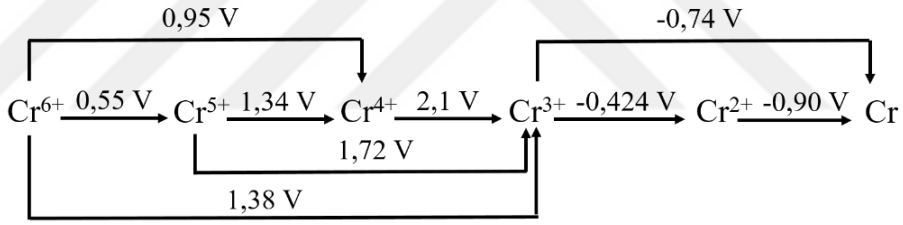
$$2H^*_{ads} \rightarrow H_2 \tag{2.26}$$

$$Ni^+_{ads} + 2H^*_{ads} + e^- \rightarrow Ni + H_{included} \tag{2.27}$$

Wiart tarafından metal depozisyonuna ilişkin elektrokimyasal empedans spektroskopik (EIS) çalışmasında, yük aktarımının engeldiğini, bunun ise hidrojen, anyonlar ve katkı molekülleri veya bir arayüzey katmanından kaynaklandığını göstermiştir (Orinakova ve ark. 2006).

2.3. Krom' un Elektrodepozisyonu

Krom elektrodepozisyonu, 1920' lerden bu yana en yaygın olarak kullanılan kaplama tekniğinden biridir (El Sharif ve Chisholm 1997). Krom kaplamaların elektrodepozisyon yöntemiyle elde edilmesi hem teorik hem de endüstriyel uygulamalarda oldukça önemlidir. Krom kaplamalar, Cr^{6+} ve Cr^{3+} iyon çözeltilerden elde edilmekte ve kısaca Bölüm 1' de verildiği çeşitli amaçlar için geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bölümde Cr kaplama çözeltilerinde yaşanan zorluklar ve bu iki çözelti arasındaki farklar detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 2.4' de krom için yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini veren Latimer diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Cr' un Latimer diyagramı

Krom elektrodepozisyonunda, Cr^{6+} çözeltisi en yaygın ve eski krom kaplama çözeltisi olarak kabul edilmektedir. Geleneksel Cr^{6+} çözeltisi, kromik asit ((Cr_2O_3)) ve sülfürik asitten (H_2SO_4) oluşmaktadır (Ibrahim ve ark. 1997, Lindsay 1997, Snyder 2000, Guilllon ve ark. 2022, Katori ve ark. 2023). Cr' un elektrodepozisyonunu muhtemelen ilk kez Bunsen tarafından gerçekleştirilmişse de, 1856 yılında kromik asit çözeltisinden krom kaplama elde eden ilk kişi Geuther olarak bilinmektedir (Haring ve Barrows 1927, Yagi ve ark. 2007). 1923 ve 1924' de Dubpernell ve Fink krom kaplama çalışmalarını Cr^{6+} iyonu içeren çözeltiler ile gerçekleştirmiştir. Liebreich ise hemen hemen aynı yıllarda benzer çalışmalar yapmış ancak çalışmalarında, üç değerlikli krom iyonunun önemini kuvvetli şekilde vurgulanmıştır. Bu sebeple o dönem çalışması geri planda kalmıştır (Snyder 2000, Mandich ve Snyder 2014, Yli-Pentti 2014). Yayınlanan Cr kaplama

çalışmalarında, krom yanlızca kromik asit içeren bir çözeltilerden elde edilemediği vurgulanmaktadır. Bunun nedeni ise, çözeltideki kromik asitin kaplama esnasında krom (III) kromat [$Cr(OH)CrO_4$] olarak adlandırılan sert bir tabaka oluşturması ve bu tabakanın krom birikmesine engel olmasıdır. Bu nedenle, kromun birikimini sağlamak ve krom (III) kromat tabakasını gevşetmek için sülfürik asit, florür ve siliko florür gibi katalizör görevi gören kimyasalların kromik asit çözeltisinde bulunması gerekmektedir (Temelkuran 1997, Gerede 2003, Svenson 2006). Krom kaplama çözeltilerinde katalizör olarak en çok sülfürik asit kullanılır. Sülfürik asit, Cr^{3+} iyonları ile kolayca reaksiyona girer ve krom (III) kromatı iyonlarına ayrıştırır (Alemdağ 2000). Ayrıca sülfat iyonu (SO_4^{2-}) anot veya katotta gerçekleşen reaksiyonlardan etkilenmez ve kaplama sonunda stabil kalır (Dubpernell 1977, Mandich ve Snyder 2014). Ancak bu krom çözeltilerin pH değeri neredeyse sıfırdır ve oldukça asidiktir. Bu sebeple elektrodepozisyonda asitte dayanıklı malzemelerin ve çözünmeyen anotlar kullanılması gerekmektedir (Yli-Pentti 2014). Buna ek olarak, sülfürik asit oranı, kaplama kalitesini ve akım verimini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, kromik asit ve sülfürik asit oranı belirli sınırlar içinde tutulması gerekir. Harring ve Barrows' a göre, en yüksek akım veriminin sülfürik asit ve kromik asit oranının 1/100 olmasıyla gerçekleştiğini ileri sürmüştür (Haring ve Barrows 1927).

Cr^{6+} çözeltilerinde elektrodepozisyon sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar basit değildir ve mekanizmayı açıklamak için birçok teori önerilmiştir. Uzun yıllar süren çabalara rağmen, Cr^{6+} çözeltilerinde, Cr^{6+}' nın kroma indirgenme sürecinde katalizör anyonların (SO_4^{2-}, Cl^-, F^-) rolü, temel sorular arasında yer almıştır. Ancak Hoare yaptığı çalışmalarda, krom ile katalizör iyonları arasındaki ara kompleks oluşumuna ilişkin bir model oluşturmuştur. (Solovyeva ve ark. 1998, Song 2000). Hoare ve ark. (1979)' nın önerdiği mekanizmaya göre, çözelti içerisinde yer alan Cr^{6+} iyonlarının, $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} \rightarrow Cr$ şeklinde çok adımlı indirgeme yaptığı ve bu mekanizmanın HSO_4^- iyonları tarafından katalize edildiği savunulmuştur (Del Pianta ve ark. 2018). Cr^{3+} iyonlarının bu süreçte indirgeyici basamak görevini üstlenmesi gerekmektedir (Hoare 1979). Hoare (1989)' da yaptığı çalışmada, katot-çözelti ara yüzeyini şematize etmiş ve sülfat veya diğer katalizör iyonlarının ilk olarak bir bloklama ajanı rolu oynadığını ve kromik-dikromat kompleksine dönüştürdüğünü, daha sonra ikinci olarak Cr^{2+} metalinin Cr

metaline indirgenmesini katalize ettiğini bildirmiştir. Hoare' e göre, Cr^{2+}'den Cr'ya indirgenme reaksiyonu H_2SO_4'ten ayrılan bisülfat iyonu (HSO_4^-) varlığında gerçekleşmektedir. Ayrıca krom katalizör komplekslerinin dağılımı katalizörün konsantrasyonuna bağlıdır ve en iyi kromik asit-sülfat oranının 1/100 olduğu ortaya konmuştur. (Hoare 1989, Svenson 2006). Bu oran daha öncedeki yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir (Haring ve Barrows 1927). Ancak Hoare çalışmalarında, krom kaplamada ana katalizör olarak kullanılan H_2SO_4' ün önemini vurgulamıştır. Cr^{6+} kaplama teorisinin çoğu, kromun çözeltide Cr^{6+} durumunda bulunmasına rağmen, depozisyonun Cr^{3+} ve Cr^{2+}' den meydana geldiği temeli üzerine kurulmuştur (Temelkuran 1997). Ancak Cr^{3+} oranı kromik asit oranını %2-3'ünü aşarsa, bu kaplamalarda sorun oluşturabilmektedir (Zoghipour 2017).

Lowenheim (1978) ve Harris (1995), kromik asit çözeltisinde krom iyonunun çoğu dikromat iyonu ($Cr_2O_7^{2-}$) formunda bulunduğunu ve katotta üç reaksiyon meydana geldiğini belirtmiştir (Song 2000).

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 2Cr(s) + 7H_2O \qquad E_0 = 0{,}31\ V\ vs.SHE \tag{2.28}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E_0 = 0\ V\ vs.SHE \tag{2.29}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E_0 = 1{,}36\ V\ vs.SHE \tag{2.30}$$

Bu çözeltilerde krom miktarı azalabilmekte ve ilave kromik asit konulabilmektedir (Svenson 2006). Ayrıca anot olarak kurşun elektrot kullanılmakta ve anotta üç reaksiyon meydana gelmektedir.

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E_0 = 1{,}23\ V\ vs.SHE \tag{2.31}$$

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \qquad E_0 = 1{,}36\ V\ vs.SHE \tag{2.32}$$

$$Pb(s) + 2H_2O \rightarrow PbO_2(s) + 4H^+ + +e^- \qquad E_0 = 0{,}55\ V\ vs.SHE \tag{2.33}$$

Kromik asitten krom elektrodepozisyonunun bu şekilde gerçekleştiği kabul edilebilir (Song 2000, Svenson 2006). Denklem (2.28)' ün genel olarak %20 veya daha az verime sahip olduğu ve sülfat katalizörünün varlığı ile elde edilebildiği, Denklem (2.29)' ın ise mevcut gücün %80' ini veya daha fazlasını tükettiği ileri sürülmüştür (Sommer 1991).

Kromik asit ile yapılan çalışmalar, hem teorik hem de endüstrideki uygulamalar için uzun yıllar boyunca önemli olmuştur (Wang ve ark. 2020). Ancak Cr^{6+} yükseltgenme kademesi kromun en zehirli yapısıdır ve kaplama esnasında hem katotta hidrojen gazı üretilir hem de anotta büyük ölçüde oksijen gaz çıkışı meydana gelir. Bu gazlar çözeltinin üst kısmına ve atmosfere çıkarabilir. Bu da çevreye, canlı sağlığına ve güvenliğini olumsuz etkiye sebep olmaktadır (Saravanan 2011, Lelevic ve Walsh 2019, Conde ve ark. 2020, Katori ve ark. 2023). Bundan dolayı krom kaplama proseslerinde Cr^{6+} çözeltilerinin kullanımı kısıtlanmış ve bu çözeltiye alternatif olabilecek Cr^{3+} kaplama çözeltileri geliştirilmiştir (Mandich ve Snyder 2014, Hilali ve ark. 2020, Okonkwo et.al. 2022, Büker ve ark. 2022).

Cr^{3+} iyonlu çözeltiler en çok tercih edilen krom kaplama çözeltileri olsa da, Cr^{3+}'ün indirgeme mekanizması hakkında çok az veri mevcuttur (Del Pianta ve ark. 2018, Kuznetsov ve ark. 2018). Aslında Cr^{3+} iyonlu çözeltilerden elde edilen kaplamalar, 1975' e kadar ticari bir başarı sağlayamamış, 1975' den sonra krom çözeltisi olarak kullanılmış ve kalınlık sınırlamaları nedeniyle sadece dekoratif krom kaplama çözeltisi olarak uygulamaya girmiştir (Baral ve ark. 2005, Mandich ve Snyder 2014). 1976 yılında Jeffrey ve Stanley, krom klorür, borik asit, amonyum klorür ve bromür iyonlarına dayalı ilk ticari Cr^{3+} çözeltisini geliştirmiştir (Khan 2009). Uzun yıllar boyunca bu klorür bazlı çözelti, Cr^{6+} iyonlu kaplama çözeltisinin yerine geçebilecek tek geçerli seçenek olarak kullanılmıştır. Daha sonra Barclay ve ark., tarafından, Cr^{3+}' un anodik oksidasyonunu önlemek için bölünmüş bir hücre kullanarak krom sülfat ve tiyosiyanat bazlı Cr^{3+} çözeltisi geliştirilmiştir. Ancak bu çözeltiler de, endüstride sadece dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılabilmiştir (Zeng ve ark. 2009, Saravanan 2011). 2000' li yıllardan itibaren üç değerlikli krom çözeltisinden fonksiyonel sert krom kaplamalar elde edilmeye başlanmıştır (Mandich ve Snyder 2014, Wang ve ark. 2020). Cr^{3+} kaplama prosesi ile Cr^{6+} kaplama prosesi, kullanılan yöntem açısından benzerlik gösterse de hem sulu çözeltide, Cr^{3+} iyonlarının su molekülleri tarafından kompleksleşerek kararlı bir $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleks oluşturması hem de elektrokimyasal reaksiyonda gerçekleşen indirgeme mekanizmasının Cr^{6+} çözeltilerinden değişik meydana gelmesi bakımından farklılık göstermektedir (Guillon ve ark. 2022, Pinheiro ve ark. 2024). Bu durum kaplamaların fiziksel özelliklerini de direkt olarak etkilemektedir. Genellikle Cr^{3+} kaplamaları Cr^{6+} kaplamalarına kıyasla daha düşük akım verimliliğine ve çatlaklı

yüzeylere sahip olmaktadır (Hong 2001, Mandich ve Snyder 2014, Zoghipour 2017, Del Pianta ve ark. 2018, Guillon ve ark. 2022).

Aslında Cr, tipik bir geçiş elementi olup paramanyetik birçok bileşik oluşturmaktadır. Yükseltgenme durumları ise, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 şekildedir. En yüksek yükseltgenme durumu +6' dır, bu da 3d ve 4s elektronlarının sayısının toplamına karşılık gelir (Balcı 2017, Mandich ve Snyder 2014). Geçmişte +2 durumundaki iki değerlikli (Cr^{2+}) krom iyonlarının, Cr^{3+} iyonlarıyla elektrodepozisyonunda bir ara basamak olarak hareket edip etmediği açık bir soru halinde kalmıştı (Mandich 1997, Song 2000) Bu sebeple Cr^{2+} iyonlarının krom elektrodepozisyon mekanizması için önemli olduğu düşünülmemekteydi. Ancak, Şekil 2.4' de görüldüğü gibi, Cr^{2+} iyonları, olağanüstü bir indirgeme özelliğine sahip olduğu ve kromun pasifleştirilmesinde rol oynadığı ortaya konulmuştur (Balcı 2017, Mandich ve Snyder 2014). Watson ve ark. tarafından, Cr^{2+} iyonlarının kaplama bileşimi ve kalitesi üzerinde kontrol edici bir role sahip olduğunu bildirildi (Ibrahim ve ark. 1997). Daha önceleri Cr^{2+} saf krom asitler ile çözündürülerek oluşturulmakta ve çözeltinin havadan korunması durumunda Cr^{3+} oluşturmadığı veya çok az oluşturduğu bildirilmiştir; bu duruma göre safsızlıkların Cr^{3+} oluşumunu katalize ettiği söylenmektedir. Cr^{2+} iyonları oksijen ile kolaylıkla yükseltgenebilmektedir. Ayrıca Cr^{2+} iyonları su ile oksitlenerek hidrojen oluşturur. Yükseltgenme hızı, çözeltinin asitliğine ve mevcut anyonların durumuna bağlı olarak çeşitli faktörlerle değişebilmektedir (Mandich ve Snyder 2014). Krom elementinin en kararlı ve önemli yükseltgenme basamağı Cr^{3+}' dır. Cr^{2+} iyonlarının göze çarpan özelliği, bir indirgeyici ajan olarak Cr^{3+} iyonlarının indirgenmesiyle de elde edilebilmesidir (Holah ve Fackler 1967, Greenwood 1971, Schlesinger ve Paunovic 2010).

Cr^{3+} çözeltilerinde yaşanan problemlerin büyük bir kısmı katotta meydana gelen reaksiyonlarla ilgilidir (Saravanan 2011). Şekil 2.4' de verilen Latimer diyagramında görüldüğü gibi, Cr^{3+} çözeltilerinde krom, öncelikle Cr^{3+}' ün Cr^{2+}' ye ve daha sonra Cr^{2+}' nın metalik Cr' a indirgenerek iki ardışık tepkimesi sonucu oluştuğu ileri sürülmektedir (Vinokurov ve ark. 1993). Cr^{3+}' un kaplama sırasında oluşan reaksiyonları ve standart indirgeme potansiyeli aşağıdaki Denklem (2.34) ve (2.35)' deki gibi gösterilmektedir (Lide 1998).

$$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+} \qquad E_0 = -0{,}42\ V\ vs.SHE \tag{2.34}$$

$$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr \qquad E_0 = -0{,}90\ V\ vs.SHE \tag{2.35}$$

Ayrıca Cr^{3+}' ün metalik Cr' a indirgenmesi için gerekli standart indirgenme potansiyeli -0,74 V' tur ve aşağıdaki şekilde Denklem (2.36) gerçekleşir. Denklem (2.36) gerçekleşirken Denklem (2.34)' de gerçekleşebilir. Ancak Denklem (2.34)' de oluşan Cr^{2+} iyonlarının tümü hemen Cr' a indirgenemez çünkü Cr^{2+} oluşumu toplam reaksiyonun yaklaşık üçte biri kapsamaktadır. Bu da, katotta veya çift katmanda adsorbe edilmiş ve reaksiyona girmemiş Cr^{2+} iyonlarının bulunduğunu göstermektedir. Bu durum başka bir deyişle Cr^{2+}' nin Cr elektrodepozisyonunda hız sınırlayıcı bir aşama olduğu gösterir (Baral ve ark. 2005).

$$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr \qquad E_0 = -0{,}74\ V\ vs.SHE \tag{2.36}$$

Cr^{3+} kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonların Denklem (2.34)-(2.36)' de verildiği gibi olabileceğini literatürde birçok çalışma tarafından vurgulanmaktadır (Haque ve ark. 2017, Büker ve ark. 2022). Ancak Cr^{3+} iyonları içeren bir çözelti de, katotta krom birikmesi dışında aynı anda hidrojen çıkışı reaksiyonu da meydana gelmektedir ve bu da Cr depozisyonunu zorlaştırmaktadır (Baral ve ark. 2005, Bertero ve ark. 2019, Katori ve ark. 2023, Prontsenko ve ark. 2023).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^- \qquad E_0 = -0{,}12\ V\ vs.SHE \tag{2.37}$$

Cr^{3+} çözeltilerinde krom kaplamanın mevcut verimliliği genellikle %20' nin altındadır; bu nedenle akımın yaklaşık %80' i hidrojen oluşum reaksiyonu için kullanılır (Lozano-Morales ve ark. 2007). Genellikle sulu Cr^{3+} çözeltileri, Cr^{3+} tuzu, kompleks oluşturucu madde, iletken tuz, pH tamponu ve parlatıcı olarak ıslatıcı maddeler içerir (Song ve Chin 2002). Bu nedenle birçok çalışmada, Cr^{3+} iyonları ile kompleks yapıcı ve organik katkı maddeleri arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmaya odaklanılmıştır. Ancak bunların krom birikme mekanizmasındaki rolü tam olarak anlaşılamamıştır (Van Phuong ve ark. 2011, Zeng ve ark. 2011, Lu ve ark. 2013, Wang ve ark. 2020). Diğer taraftan kompleks yapıcı maddelerin yük transfer verimliliğini arttırdığı veya elektrot/çözelti arayüzeyinde tampon maddesi olarak pH düzenleyici rol oynadığı düşünülmektedir (Dasque ve ark. 2021).

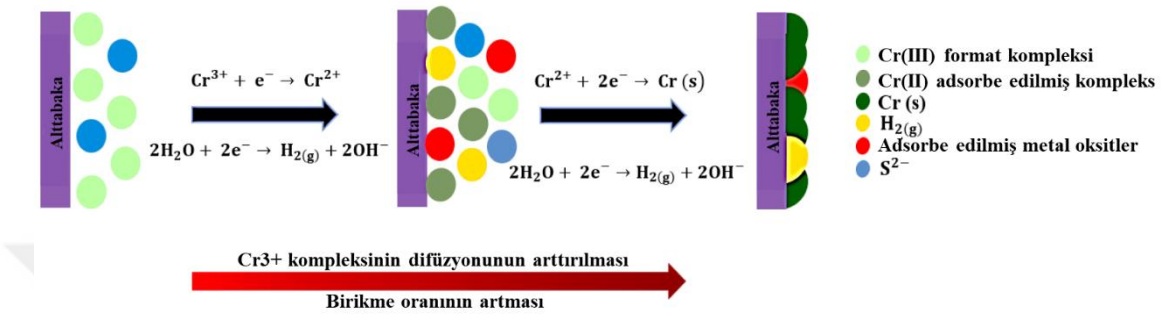
Yayınlanmış verilere göre, Zn^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{2+} gibi diğer metallerin aksine Cr kaplamaların yanlızca metal iyonları içeren bir çözelti ile gerçekleştirilmesinin oldukça zor olduğu ve bu durumun Cr kaplama çözeltilerindeki çok kararlı $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksten kaynakladığı vurgulanmaktadır (Drela ve ark. 1989, Survilien ve ark. 2006, Giovanardi ve ark. 2011, Lu ve ark. 2013).

Örneğin Cr^{3+} klorür çözeltisindeki birikme hızı yavaştır. Bunun kararlı μ-hidroksо-köprülü Cr(III) oligomerik türlerle alakalı olduğu savunulmuştur. Bu yüzden yapılan çalışmalarda, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksini kararsız hale getirmek için bazı kompleks yapıcılar [dimetilformamid (DMF), üre, formik asit, asetat, glisin sodyum sitrat gibi] kullanılmıştır (Saravanan ve Mohan 2009, Danilov ve ark. 2011, Kumar ve ark. 2015, Molodkina ve ark. 2020, Xu ve ark. 2020, Martinuzzi ve ark. 2022). Ancak bu gibi kompleks yapıcılar Cr ile birlikte yapıya karbon (C)' un da dahil olmasına sebep olur. Bu durum Cr kaplamalarda Cr-C fazı oluşturur. Birçok araştırmacı, Cr-C kaplamaların, elektrodepozisyon sırasında hidrojen çıkışına neden olduğunu ve yüksek artık gerilme nedeniyle çatlak oluşturduğunu bildirmiştir (Ghaziof ve ark. 2010, Sziraki ve ark. 2012, Lu ve ark. 2013, Huang ve ark. 2019, Martinuzzi ve ark. 2022, Okonkwo ve ark. 2022, Ahmadi ve ark. 2022, Katori ve ark. 2023).

Literatürde yer alan çalışmalarda çok fazla kimyasal malzemenin kullanılması hem maliyeti artırmakta hem de kaynakların fazla kullanılmasına sebep olmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar, Cr^{3+} çözeltilerinden krom kaplamalar yapabilmekte ve yeni araştırmalarında geleneksel Cr^{6+} kaplamaların yerini alabilecek uygun ve düşük maliyetli krom kaplama proseslerini oluşturmaya önem vermektedir (Huang ve ark. 2013, Protsenko ve ark. 2014, Liang ve ark. 2017, Ahmadi ve ark. 2022). Bu sayede Cr^{3+} içeren çözeltilerin kullanımı ile krom kaplamaların ürün yelpazesinin genişleyeceği düşünülmektedir (Protsenko ve ark. 2014).

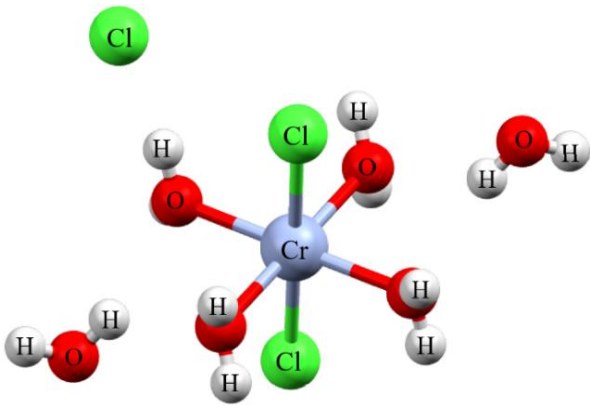
Kısaca, Cr' nin elektrodepozisyonun iki temel indirgeme adımı içerir ve biriktirme hızı, kompleks Cr^{3+} iyonlarının katot yüzeyine difüzyonu ile kontrol edilir. Ancak Cr^{3+} içeren çözeltilerden krom kaplama elde etmek için iki önemli özelliğe dikkat etmek gerekmektedir. İlk olarak, elektrodepozisyon sırasında yoğun hidrojen oluşumu nedeniyle pH değerindeki artış ve buna bağlı katot yakınında oksit-hidroksit filmin

oluşması, diğeri ise Cr^{3+}'ün indirgenmesi, elektrot yakınında kalan ara Cr^{2+} türlerinin oluşumu yoluyla ilerlemesidir. Cr' un elektrodepozisyon mekanizmasını Şekil 2.5 şematik olarak gösterilmektedir (Hong 2001, Giovanrdi ve ark. 2011, Protsenko ve ark. 2011, Protsenko ve ark. 2014, Haque ve ark. 2017, Kuznetsov ve ark. 2018, Xu ve ark. 2020, Matsumoto ve ark. 2022).



Şekil 2.5. Cr kaplama mekanizması (Okonkwo ve ark. 2022)

Basit sulu çözeltide Cr^{3+} iyonunun varoluş şekli ve elektronik yapısı sıkça tartışılmaktadır. Genel olarak Cr^{3+} kaplama çözeltilerinde, krom klorür ($CrCl_3.6H_2O$) ve krom sülfat ($Cr_2(SO_4)_3$) olmak üzere iki farklı krom tuzu kullanılmaktadır (Zeng ve ark. 2009, Büker ve ark. 2020). Sulu çözeltilerdeki Cr^{3+} kimyası koordinasyon kimyası olduğu ve Cr^{3+} serbest elektron çiftine sahip türlerle kolaylıkla kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Mandich 1997, Mandich ve Snyder 2014). Bu yüzden $CrCl_3.6(H_2O)$' dan oluşan sulu çözeltilerde dichlorotetraaquachromium(III) ($[CrCl_2(H_2O)_4]^+$); monochloropentaaquachromium(IIl) ($[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$) ve hexaaquachromium(III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ gibi kompleks türleri bulunduğu varsayılmaktadır (Magini 1980, Johnson 1985, Gaspar ve Buglyp 2000). $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, ticari olarak temin edilebilen $CrCl_3.6H_2O$' daki krom türüdür (Yao ve ark. 2013). Bu tür, krom tuzunun suda çözülmesinden hemen sonra elde edilir ve koyu yeşil çözeltideki ana türdür. Şekil 2.6' de $CrCl_3.6H_2O$ kristal yapısından $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ moleküler yapısı ile gösterilmektedir. Bu yapı, hidrojen bağlı klorürler (1 eşdeğer) ve su molekülleri (2 eşdeğer) ile bağlanan $[CrCl_2(H2O)_4]^+$ birimlerinden oluşur (Verdonck 2019).



Şekil 2.6. $CrCl_3.6H_2O$ kristal yapısından $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ moleküler yapısı (Verdonck 2019)

Bu çözeltilerde, klorür ligandlarının su molekülleriyle yer değiştirmesi nedeniyle yavaş yavaş soluklaşır ve $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ (açık yeşil) ve $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (mor) gibi çeşitli kompleks formlara dönüşür. Bu olay sulandırma olarak adlandırılır (Magini 1980, Głód ve ark. 1996, Diaz-Moreno ve ark. 1996, Mandich 1997). $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleks formu dengeye ulaşıldıktan sonra baskın tür olarak çözeltide yer alır (Yao ve ark., 2013). Bununla birlikte, bu türlerin konsantrasyon oranı, Cl^- ve Cr^{3+} mutlak konsantrasyonlarına ve oranına veya çözeltinin pH'ına bağlıdır (Mandich 1997, Gaspar ve Buglyp 2000). Örneğin, düşük pH' a sahip asidik çözeltilerde (pH 1 civarında), $[CrCl_2(H_2O)_4]^{+}$' nın $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$' ya geçişi daha yavaş olurken, daha yüksek pH' a sahip çözeltilerde (pH 4,5 civarında) çok daha hızlı olur (Gaspar ve Buglyp 2000). Bu türlerin bir arada bulunmasının temel nedeni merkezi metal iyonunun koordinasyon alanındaki ligand değişminin yavaş olmasıdır (Gaspar ve Buglyp 2000). Tüm bu işlemlerde yani klorür ligandlarının su molekülleri ile yer değişmesi Denklem (2.38)-(2.40) gibi reaksiyonlarla özetlenebilir (Dasque ve ark. 2021):

$$CrCl_3.6H_2O + H_2O \leftrightarrow [CrCl_2(H_2O)_4]^+_{aq} + Cl^-_{aq} + 2H_2O \quad (2.38)$$

$$[CrCl_2(H_2O)_4]^+_{aq} + H_2O \leftrightarrow [CrCl(H_2O)_5]^{2+}_{aq} + Cl^-_{aq} \quad (2.39)$$

$$[CrCl(H_2O)_5]^{2+}_{aq} + H_2O \leftrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}_{aq} + Cl^-_{aq} \quad (2.40)$$

Her chloroaquakompleks, tanımlanmasına izin veren karakteristik spektroskopik özelliklere sahiptir. Su ve klorür ligandları arasındaki ligand kuvvetinin farklı olmasından dolayı bu üç kompleks için en uygun teknik UV-Vis spektroskopisidir (Diaz-Moreno ve

ark. 1996). Philip Elving 1957' de bu komplekslerin çözelti halinde karakterizasyonu için bu özelliği kullanan ilk kişidir (Elving ve Zemel 1957).

Çizelge 2.2. Elving ve ark.' larına (1957) göre akuaklorokrom(III) kompleksleri ve bunların karakteristik dalga boyu pozisyonlarında her bir bant maksimumu ile farklı absorpsiyon spektrumlarında konumları (Elving ve Zemel 1957)

	Bant maksimumunun dalga boyu konumu (nm)	
Kompleks Türleri	Band 1	Band 2
$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$	450	635
$[CrCl_2(H_2O)_5]^{2+}$	430	605
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	407	575

Krom çözeltilerine ait spektrumlarında, 400-475 nm ve 575-650 nm arasında iki geniş absorpsiyon bandı gözlenir. Bu bantlar sırasıyla, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ve $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ geçişlerine atfedilebilir (Johnson ve Reid 1985). Birinci absorpsiyon bandı, metal ve ligand arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır ve spektrometrenin ultraviyole sınırına (200 nm) uzanır (Diaz-Moreno ve ark. 1996). Bu bant krom çevresindeki değişikliklere ve H_2O molekülleri dışındaki ligandlarla kompleksleşmeye duyarlıdır (Del Pianta ve ark. 2018). Komplekslerin renginden sorumlu olan diğer bant ise metal iyonu içindeki d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Elving ve Zemel 1957, Budiasih ve ark. 2013). İç küre kompleksine eklenen her klorür ligandı için yaklaşık 20-30 nm'lik düzenli bir kayma oluşur. Çözümler, düşük konsantrasyonlar (<0,1 M) için Beer yasasını göre yapılmaktadır (Elving ve Zemel 1957, Johnson ve Reid 1985, Diaz-Moreno ve ark. 1996).

Aslında Cr kompleks formlardan herhangi biri, adsorbe edilen bir ara kompleks oluşturmak üzere indirgenmeye uğrayabilmektedir (Okonkwo ve ark. 2022). Khani ve Brennecke, $[Cr(III)(H_2O)_4Cl_2]^+$ kompleksinin Cr elektrodepozisyonundaki ilk adımda sırasıyla Denklem (2.41) ve (2.42)' de gösterildiği gibi $[Cr(II)(H_2O)_4Cl_2]$ (iki değerlikli krom-klorür-hidroksit) olacak şekilde indirgendiğini bildirmiştir (Khani ve Brennecke 2019).

$$Cr^{III}(H_2O)_4Cl_2 + e^- \rightarrow Cr^{II}(H_2O)_4Cl_2 \quad (2.41)$$

$$Cr^{II}(H_2O)_4Cl_2 + OH^- \rightarrow Cr^{II}(H_2O)_4(OH)Cl + Cl^- \quad (2.42)$$

İlk adımdaki indirgeme reaksiyonunu, sırasıyla Denklemler (2.43) ve (2.44)' de verildiği gibi adsorbe edilmiş ara kompleksin metalik kroma veya Cr(II)(OH_2)' ye indirgenmesi, daha sonra Denklem (2.45)' e göre metalik kroma indirgenmesi şeklinde meydana gelmektedir (Khani ve Brennecke 2019, Van Phuong ve ark. 2011).

$$Cr^{II}(H_2O)_4(OH)Cl + 2e^- \rightarrow Cr^0 + 4H_2O + Cl^- + OH^- \quad (2.43)$$

$$Cr^{II}(H_2O)_4(OH)Cl + OH^- \rightarrow Cr^{II}(OH)_2 + 4H_2O + Cl^- \quad (2.44)$$

$$Cr^{II}(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cr^0 + 2OH^- \quad (2.45)$$

Yukarıdaki denklemlere göre, elektroliz öncesinde bir miktar elektrokimyasal olarak aktif kompleks oluştuğu sonucuna varılabilir. Dolayısıyla bu aşama krom komplekslerinin katot yüzeyine iletilmesine, adsorpsiyonuna ve Cr(III)' ün Cr(II)' ye kademeli olarak indirgenmesine atfedilebilir (Yao ve ark. 2013). Van Phuong ve ark. göre Denklem (2.37) yani Cr(III) iyonlarının Cr(II)'ye eksik indirgenmesi, Denklem (2.43) meydana gelen metal birikiminden daha yüksektir. Böylece, Denklem (2.41)' deki Cr(II) iyonlarının bir kısmı Cr metaline indirgenir. Denklem (2.41), (2.42) ve (2.43) aynı anda meydana gelmektedir (Van Phuong ve ark. 2011). Potansiyel -0,92 V' dan daha negatif olduğunda Denklem (2.41) ve Denklem (2.45)' teki gibi Cr(II)' nin Cr' ye indirgenmesi gerçekleşir (Yao ve ark. 2013).

Başka bir açıdan organik ligandların mevcut olduğu işlemlerde, Cr^{3+} iyonları ile kompleks yapmış H_2O, OH veya Cl^- türleri, organik ligandlarla yer değiştirebilir ve $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5(CH_3COO)]^{2+}$ ve $[Cr(EDTA)]^-$ gibi organo-krom kompleksleri üretebilir. Bu prensibe dayanarak, Song ve Chin çalışmalarında, format ve asetat içeren Cr^{3+} çözeltilerinden Cr elektrodepozisyonunun mekanizmasını önermişlerdir. Çalışmaya göre, Cr(II)($H_2O)_5Cl$ iyonları sırasıyla aşağıdaki Denklem (2.46) ve (2.47)' da gösterilen Cr(II)($H_2O)_5COOH$ ve Cr(II)($H_2O)_5(CH_3COO)$ kompleks iyonlarına dönüşürler (Song ve Chin 2002).

$$Cr^{II}(H_2O)_5Cl + HCOO^- \rightarrow Cr^{II}(H_2O)_5HCOO + Cl^- \quad (2.46)$$

$$Cr^{II}(H_2O)_5Cl + CH_3COO \rightarrow Cr^{II}(H_2O)_5CH_3COO + Cl^- \quad (2.47)$$

Daha sonra organo-krom komplekslerinin metalik kroma indirgenmesi Denklem (2.48) - (2.51)' da sunulan reaksiyonlarla şeklinde gerçekleşmektedir.

$$Cr^{II}(H_2O)_5HCOO + e^- \rightarrow Cr^{I}(H_2O)_5HCOO \quad (2.48)$$

$$Cr^{II}(H_2O)_5CH_3COO + e^- \rightarrow Cr^{II}(H_2O)_5CH_3COO \quad (2.49)$$

$$Cr^{I}(H_2O)_5HCOO + 2e^- \rightarrow Cr(s) + 5H_2O + HCOO^- \quad (2.50)$$

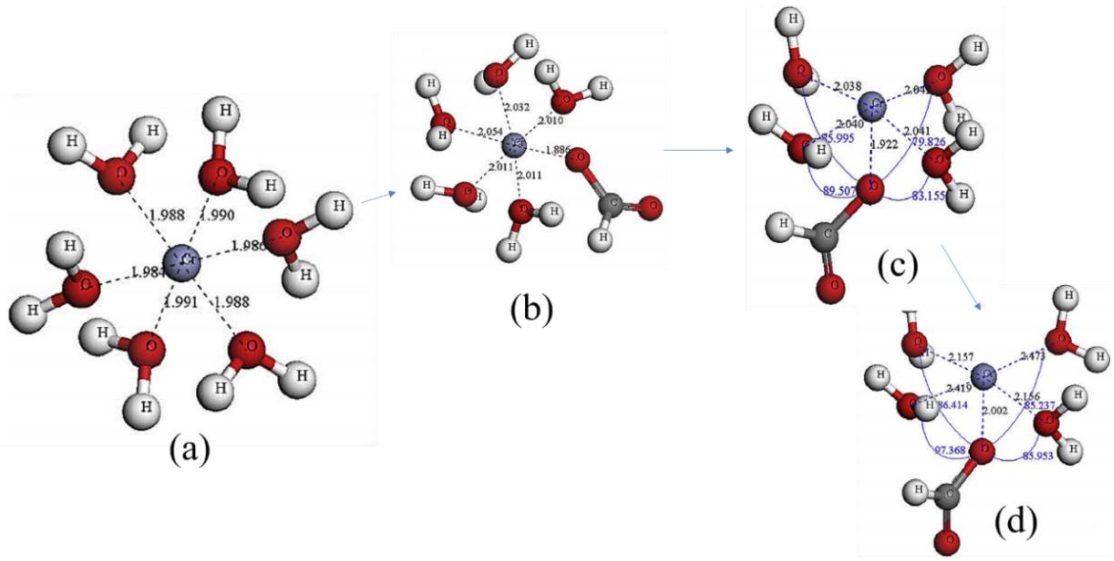
$$Cr^{II}(H_2O)_5CH_3COO + 2e^- \rightarrow Cr(s) + 5H_2O + CH_3COO^- \quad (2.51)$$

Böylece, kompleks bir Cr^{3+}' ün Cr^{2+} iyonuna indirgenme reaksiyonunun Cr^{3+} biriktirme işleminde baskın ve önemli bir adım olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, katotta oluşan $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^+$ ve $[Cr(H_2O)_5(CH_3COO)]^+$ 'nin yalnızca küçük bir kısmı Denklem (2.48)-(2.51) aracılığıyla indirgenmektedir. Diğer bir kısmı ise konveksiyon yoluyla çözeltiye aktarılır. Cr^{3+} iyonlarının yalnızca %4' ünün Denklem (2.48)-(2.51)' deki elektrodepozisyon reaksiyonlarına katıldığı varsayılmaktadır. $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^+$ ve $[Cr(H_2O)_5(CH_3COO)]^+$ 'nin büyük bir kısmı ise daha kararlı $[Cr(H_2O)_5]^{2+}$ yapısına dönüşmektedir. Cr^{3+} çözeltisinde, kaplama reaksiyonunun hızı, katot yüzeyine Cr^{3+} kompleks iyonlarının difüzyonuyla gerçekleşmektedir (Song ve Chin 2002).

Son yıllarda, farklı kompleks maddelerini içeren Cr^{3+} çözeltilerinden kaplama çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle sulu çözeltide metal iyonları, metal-H_2O kompleks iyonları şeklinde var olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Özellikle komplekslerin geometrik yapısı elektrodepozisyonda önemli bir rol oynamaktadır. Metal-H_2O kompleks iyonlarının elektrodepozisyonu için metal iyonlarının katot elektronlarıyla temas etmesi gerekir (Zeng ve ark. 2011). Genel olarak $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ yapısında Cr^{3+} iyonu oktahedronun merkezindedir ve elektron almak için katotla neredeyse hiç temas edemez. Bu nedenle inert $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksinin indirgenmesi için daha fazla negatif potansiyele ihtiyaç duymaktadır (Lui 2014, Del Pianta ve ark. 2018, Khani ve Brennecke 2019).

Zeng ve ark.' ları, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksinin indirgenmesi için ilk olarak H_2O' yu kaybetmesi gerektiğini bildirilmiştir. Ancak Cr^{3+} ile H_2O arasındaki ortalama mesafe 1,99 Å' dur (Şekil 2.7 (a)) ve bu da elektrodepozisyon sırasında kolayca indirgenebilen

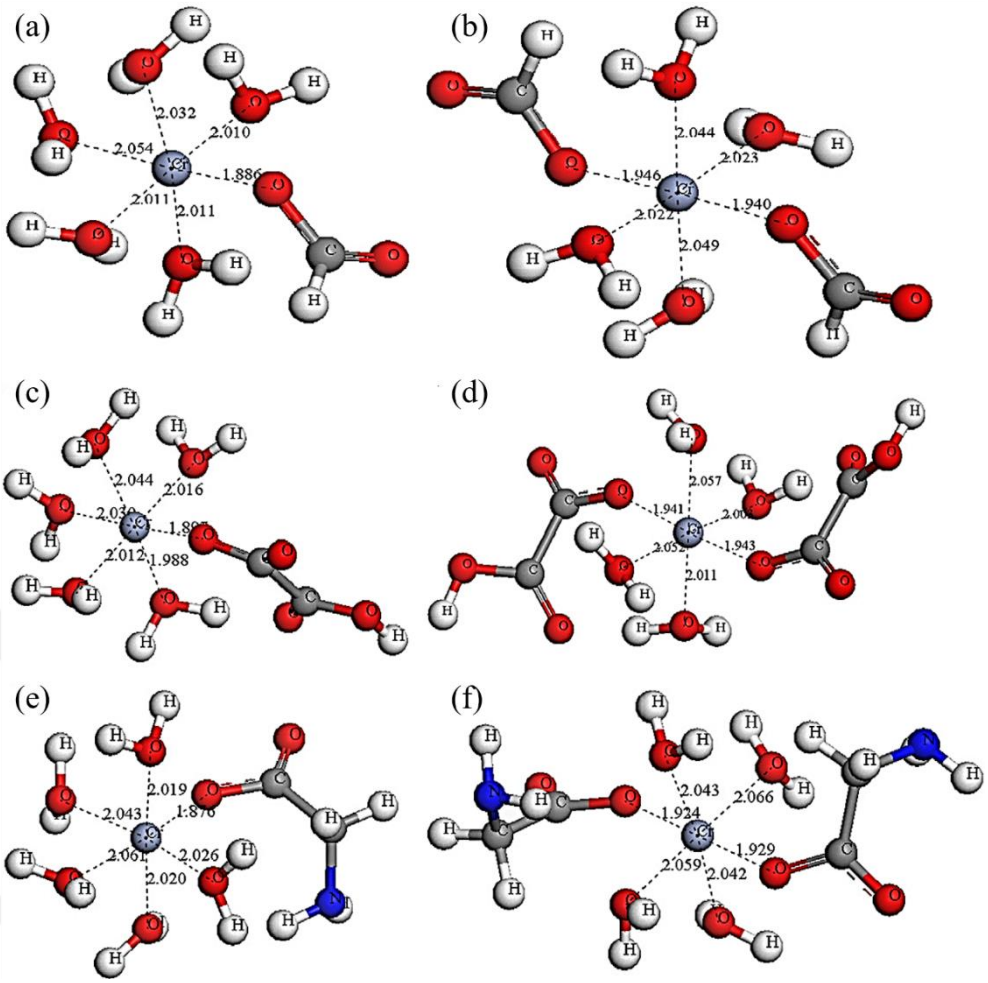
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ (2,08 Å), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (2,04 Å), $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (2,12 Å), $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ (2,31 Å) ve $[In(H_2O)_6]^{3+}$ (2,15 Å)' den kıyasla daha kısadır ve güçlüdür (Zeng ve ark. 2009). Cr 'un $[Cr(H_2O)_{6-x}L_x]_{3-x}$'ten (L, kompleks ligand) biriktirilebilmesi bakımından, Cr kompleks iyonlarının elektrodepozisyondaki geometrik yapının rolünün araştırılması, hem Cr^{3+} kaplamanın iyileştirilmesi hem de sulu çözeltide metal iyonlarının elektrodepozisyonu teorisinin gelişimi için önemli olduğu düşünülmüştür (Zeng ve ark. 2011). Örneğin, Cr-formik asit çözeltisinde, format iyonunun Cr iyonuyla kompleks oluşturma yeteneği H_2O' nunkinden daha güçlüdür, dolayısıyla $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ içindeki bir H_2O molekülü, $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$' yi üretmek için format iyonu ile yer değiştirir (Şekil 2.7 (b)). Format iyonu Cr^{3+} ve H_2O molekülleri arasındaki mesafeyi 2,05 Å' a genişletir. Bu da H_2O molekülünün merkezi Cr^{3+}' dan ayrılması kolaylaştırarak $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{2+}$ oluşumunu sağlar (Şekil 2.7 (c)). $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{2+}$, düzensiz oktahedron yapı sergiler ve O–Cr–O' nun ortalama bağ açısı 84,621° olur. Cr^{3+} iyonunun açığa çıkması nedeniyle Cr^{3+} iyonu katoda kolaylıkla temas edebilir ve elektron alabilir. Bir elektronun eklenmesi, Cr ve ligandlar arasındaki kuvvetleri önemli ölçüde zayıflatır. (Şekil 2.7 (d)) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{+}$ yapısındaki Cr ile dört H_2O molekülü arasındaki mesafeler sırasıyla 2,157; 2,156; 2,473 ve 2,419 Å olur. Bu durumda, tüm H_2O moleküllerinin merkezi Cr^{2+}' dan ayrılmasını kolaylaştırır; Cr^{2+}' nın katot üzerinde metalik Cr' a daha hızlı indirgenmesi için elverişli hale getirir (Zeng ve ark. 2009, Protsenko ve ark. 2023).



Şekil 2.7. (a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, (b) $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$, (c) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{2+}$ ve (d) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{+}$' nin denge geometrik yapıları (Zeng ve ark. 2009)

Ancak ticari uygulamalar için kalın Cr kaplamalar elde edilmesinde Cr(III)-format iyonları yeterli olmamaktadır. Bunun nedeni, $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$ konsantrasyonun Cr(III)-format çözeltisinde düşük olması ve Cr elektrodepozisyonunun başlangıcında, $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$ konsantrasyonu hızlı iyon iletimini koruyabilirken birikme esnasında $[Cr(H2O)_5CHOO]^{2+}$ iyonlarının hızla tüketilmesidir. Bu durum iyon iletim hızını önemli ölçüde azaltır ve $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$'nın indirgeneme oranının düşmesine sebep olur. Bu nedenle, Cr(III)-format çözeltisinde Cr' nin depozisyon hızı azalır. Cr(III)-format çözeltileri kalın Cr kaplamaların oluşması ve ticari uygulamalar için elverişli olmamaktadır (Zeng ve ark. 2011). Cr-format iyonları gibi örneğin Cr(III)-oksalat ve Cr(III)-glisin ligandları da Cr çözeltilerinde yaygın olarak kullanılır. Şekil 2.8' da format, oksalat ve glisinin eklenmesi açıkça Cr ve H_2O arasındaki mesafeyi 2,04 Å ve 2,08 Å değerine kadar genişlettiği anlaşılmaktadır. Ancak Cr elektrodepozisyonu, eklenen kompleksleştirici ligandın özelliklerine ve miktarına önemli ölçüde bağlıdır. Genel olarak, kompleks oluşturan ligand Cr kompleks iyonlarının durumunu ve geometrik yapısını etkiler (Zeng ve ark. 2011, Del Pianta ve ark. 2018).

Birçok araştırmacı farklı komplekslerin etkisini belirlemek amacıyla çalışmalar yapmıştır. Farklı kompleksleştirici maddelerin Cr(III) için ligand görevi görme eğilimi oksalat > glisinat > tartrat > sitrat > glikolat > asetat > monokloroasetat > format > sülfat > klorür > nitrat > perklorat şeklinde sırayla azalır (Verdonck 2019). Ancak bu sıralamada, Cr(III)' ün birinci koordinasyon küresine perkloratların veya nitratların dahil olmayacağı görülmektedir. Diğer ligandların ise kompleks ürünleri önlemek veya ayrıştırmak için etkili olması beklenir. Bununla birlikte organik asitlerin elektrodepozisyon sırasında çok kararsız olduğu ve bunun da ligand kaybına ve çeşitli bozunmalara sebep olduğu bildirilmiştir. Klorürler ve sülfatlar ise Cr(III) çözeltilerinde inert $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ürünlerinin varlığını önlemek için potansiyel adaylar olarak görülmektedir (Verdonck 2019).



Şekil 2.8. (a) $[Cr(H_2O)_5CHOO]^{2+}$, (b) $[Cr(H_2O)_4CHOO]^{+}$, (c) $[Cr(H_2O)_5OOCCOOH]^{2+}$, (d) $[Cr(H_2O)_4(OOCCOOH)_2]^{+}$, (e) $[Cr(H_2O)_5H_2NCH_2COO]^{2+}$ ve (f) $[Cr(H_2O)_4(H_2NCH_2COO)_2]^{+}$' nin denge geometrik yapıları (Zeng ve ark. 2011)

Kromun elektrodepozisyon süreci dikkatli incelediğinde, Cr^{3+} iyonlarını içeren çözeltiler için çalışma elektrotuna Cr indirgenmesine yetecek kadar potansiyel uygulandığında karşıt elektrotta 2 reaksiyon meydana gelebilir. Bunlardan biri oksijen çıkışı ve diğeri Cr^{3+} iyonlarının Cr^{6+} iyonuna yükseltgenmesidir. Aslında Cr^{3+} yükseltgenmesi çok basamaklı ve karmaşık bir süreçtir. Öncelikle, uygulanan potansiyelin etkisiyle suyun anodik iyonizasyonu gerçekleşir (Denklem (2.52)).

$$H_2O - e^- \rightarrow OH_{ads} + H^+ \tag{2.52}$$

Reaksiyon sonucu ortaya çıkan OH_{ads} molekülü kimyasal bağlar ile elektrot yüzeyine tutunur. Buna kemisorpsiyon denir. Cr^{3+} iyonları yüzeye tutunan bu molekül ile

etkileşime girer ve Denklem (2.53)' deki gibi yine elektrot yüzeyine tutunmuş aktif kompleksler oluşturur.

$$Cr^{3+} + OH_{ads} \rightarrow [CrO]^{2+}_{ads} + H^{+} \quad (2.53)$$

Bu kompleksler de elektrokimyasal olarak Denklem (2.54)' deki gibi Cr^{6+} bileşiğine yükseltgenir.

$$[CrO]^{2+}_{ads} + 5H_2O - 4e^{-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 10H^{+} \quad (2.54)$$

Başlangıçta baskın olan reaksiyon büyük ihtimalle suyun iyonizasyonudur. (Çünkü Cr^{3+} iyonları OH molekülüne tutunarak yükseltgenir.) Süreç devam ederken yüzeye tutunmuş OH molekülü Denklem (2.55)' de gösterildiği gibi oksijen çıkışı için kullanılabilir.

$$OH_{ads} - e^{-} \rightarrow O + H^{+} \quad (2.55)$$

Oksijen çıkışı sırasında da önemli miktarda O içeren, aktif (bağ kurmaya meyilli) parçacık elde edilir. Cr^{3+} iyonları, oksijen içeren bu parçacıklar sayesinde de yükseltgenebilir. Cr^{3+} yükseltgenme hızı elektrokimyasal ortama (konsantrasyon, pH, sıcaklık) ve elektrot malzemesine kuvvetli şekilde bağlıdır. Burada esas olan nokta, Cr^{3+} yükseltgenmesinde rol oynayan, oksijen içeren parçacığın elektrot yüzeyine tutunması sırasındaki bağ yapma şiddetidir. Oksijen içeren parçacık elektrot yüzeyine ne kadar kuvvetli tutunursa Cr^{3+} iyonlarının yükseltgenmesi yavaşlar ve hatta engellenebilir (Pletcher 1981, Danilov ve Velichenko 1993).

Geçmişten günümüze, Cr^{3+}'ün Cr^{6+}'ya yükseltgenmesini önlemek için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Smart ve ark.,' ları elektrokimyasal hücreyi ayıran iyon seçici membran geliştirmişlerdir (Smart ve ark. 1983). Bu membran elektrokimyasal hücreyi katodik ve anodik bölmelere ayrılmaktadır. Böylece krom iyonlarının anotla temas etmesi önlenmiştir (Polukarov ve ark. 2001). Bazı çalışmalarda, ise oksalat ve benzeri kompleks iyonlarının varlığında, Cr^{3+}'ün Cr^{6+}'ya yükseltgenmesinin önlendiği gösterilmiştir (Conde ve ark. 2020). Ayrıca Cr^{3+}'ün Cr^{6+}'ya anodik yükseltgenmesinden kaçınmak için anotta oksitlenecek klorürler kullanılmıştır. Teorik olarak klorürün Cr^{6+} oluşumunu önlemede etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ne yazık ki, Cl^{-}'nin Cl_2 gazına oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Bu yaklaşımlardan farklı olarak, oksijen oluşumunu ortadan

kaldıracak bir anot malzemesi seçilmesi çok daha kolay bir yoldur. Hücrede kullanılan anot inertse, yani reaksiyona katılmıyorsa, Cr^{3+} 'ün Cr^{6+} 'ya yükseltgenmesi önlenir. İnert anotlar esas olarak grafit, kurşun (Pb), platin (Pt) veya karışık metal oksitten seçilmektedir. Anot malzemesi ile çözeltideki Cr^{6+} iyonlarının miktarı keskin bir şekilde azaltılabileceği ve böylece katotta oluşan Cr^{2+} iyonları tarafından indirgenmeleri sağlanabileceği savunulmuştur (Polukarov ve ark. 2001, Lui 2014, Sjöberg 2016). Örneğin, Jeffrey ve Stanley, karbon anotlar kullanarak üç değerlikli krom elektrodepozisyonu üzerinde çalışmışlar ve çözeltideki Cr^{3+} ile oksit türler arasındaki potansiyel farkından dolayı Cr^{6+} oluşumunu önlemişlerdir. Bu sebeple anot malzemesinin seçimi Cr veya Ni/Cr elektrodepozisyonunda önemli bir rol oynar (Conde ve ark. 2020).

Ayrıca Edigaryan ve Polukarov, Cr^{3+}' ün elektrodepozisyonun aşamalar halinde ilerlediğini ve çözeltide belirli bir kararlı durum konsantrasyonunda Cr^{2+} iyonlarının biriktiğini bildirmişlerdir (Edigaryan ve Polukaroved 1999). Anotta gerçekleşen yükseltgenme çözeltide küçük miktarlarda Cr^{6+} iyonlarının bulunmasına neden olabilir (Smart ve ark. 1983). Ancak krom kaplama işlemi sırasında Cr^{6+} miktarı ihmal edilebilir ve Cr^{3+} ü etkileyemez (Golimowski ve ark. 1995). Ancak bazı anodik proses çalışmaları, Cr^{3+}' ün Cr^{6+}' ya oksidasyonunun ağırlıklı olarak anotta oluşan oksijenden kaynaklandığını, ancak $Cr^{3+}–3e^{-}\rightarrow Cr^{6+}$ elektrokimyasal reaksiyonunun çok yavaş olduğunu göstermiştir (Polukarov ve ark. 2001).

2.4. Elektrodepozisyon Parametrelerinin Cr ve Ni Kaplamalara Etkisi

Birçok araştırmacı tarafından yürütülen farklı deneysel çalışmada, istenilen özelliklere sahip Cr ve Ni bazlı kaplamaları elde etmek için deneysel süreci etkileyen çeşitli elektrodepozisyon parametreleri ortaya konulmuştur. Bu parametreler aşağıda detaylı bir şekilde verilmektedir.

2.4.1. pH

Depozisyonu etkileyen önemli parametrelerden biri pH değeridir. pH, çözelti bileşimine bağlıdır ve çözeltide meydana gelen indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları sırasında açığa çıkan hidrojenden etkilenmektedir (Şafak 2005). Genellikle birçok metalin depozisyon çözeltisinin pH'ı düşük (asidik) olarak tercih edilmektedir. Bunun nedeni

yüksek pH' a sahip metal çözeltilerde, metalin hidroksit olarak çökmesidir (Mbugua ve ark. 2020). Depozisyon sırasında oluşan hidrojen çıkışı, çözeltinin pH değerinde düşüşe neden olur. pH değiştikçe depozisyon potansiyeli ve akım yoğunluğu da değişir. Bu yüzden depozisyonda kullanılan çözeltilerin pH değerleri oldukça önemlidir. Ayrıca pH' in kaplamalarda iç stresi ve sertliği etkilediği, genellikle iç stresi yönetmek için pH'ın düşürüldüğü görülmüştür (Mohamed ve Golden 2016, Arowolo ve ark. 2020).

Mandich ve ark.' ları Watt nikel çözeltisinde pH'ı 4,2-4,5 değerinde optimize etmiştir. Haque ve ark.' ları Cr^{3+} çözeltisinde yüksek akım verimliliği için optimum pH değerinin 3 olduğunu bildirmiştir. Protsenko ve ark.' ları ise üç değerlikli krom sülfat çözeltisinde optimum pH değerinin 1,5 olduğunu, çünkü pH 1,7' de çatlakların kenar boyunca oluştuğunu bildirmiştir (Okonkwo ve ark. 2022). Ancak bu durum her çözelti için geçerli olmamakla beraber deneysel prosedüre göre değişiklik göstermektedir. Ama genel olarak çalışmalara bakıldığında, pH değerinin artmasıyla Ni-Cr kaplamalardaki Cr oranının ilk olarak arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, yüksek pH değerinin $CrCl_3.6H_2O$' nın hidrolizasyonunu hızlandırmasıdır. Cr aslında elektronegatif bir metaldir ve iyonlarının indirgenmesi negatif potansiyellerde gerçekleşir (Yang ve ark. 2006, Huang ve ark. 2013). Ancak sulu çözeltilerde Cr elektrodepozisyonuna eş zamanlı olarak hidrojen oluşumu meydana gelir (Protsenko ve ark. 2023). Ek olarak bu yan reaksiyonun oluşması, katotta yakın yerlerde çözeltinin pH değerini 4' ün üzerine çıkmasına ve çözeltideki OH^- konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Bu da Cr^{3+} iyonlarının katotta indirgenmesine engel olacak hidroksilasyon, oksolasyon ve polimerizasyon olaylarının gerçekleşmesine neden olur (Yang ve ark. 2006). Krom iyonları katot yüzeyinde kolaylıkla krom hidroksit katman oluşturur. Bu şekilde depozisyon işlemine devam edilirse katotta krom hidroksit birikmeye devam eder ve kalınlaşır (Song ve Chin 2002, Xiao ve ark. 2020).

Ayrıca Cr^{3+} iyonlarının indirgenme potansiyeli Ni^{2+} iyonlarına göre daha negatiftir. Bu durumda, Ni ve Cr'un birlikte depozisyon olması hidrojen oluşumunu desteklemektedir. Bu da pH değerinin katot yüzeyine yakın yerlerde daha da yükselmesi demektir (Kumar ve ark. 2015). Ni-Cr çalışmalarında literatürde genel olarak pH değeri 1,5-4 arasında tutulmuştur. Bu aralıkta pH değeri 2,5 olan depozisyon çözeltilerinden elde edilen Cr

kaplamaların en yüksek miktar ve sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Demir 2021). Bu sebeple depozisyon sırasında pH'ı sabit tutmak oldukça zordur. Literatürde çözelti pH' ını sabit tutmak amacıyla bazı tampon maddeler eklendiği bildirilmiştir (Kumar ve ark. 2015). Tampon maddeleri arasında borik asit iyi tamponlama etkisiyle ön plana çıkmaktadır (Sadiku-Agboola ve ark. 2011). Ni-Cr kaplaması için pH değerinin artışı ile korozyon direncinin artışı arasında doğrusal bir davranış bulunmamaktadır. Çalışmalarda pH değeri 3,5 olduğunda 4,5' a göre daha düşük korozyon direnci bulunmuştur (Demir 2021).

2.4.2. Sıcaklık

Çözelti sıcaklığı doğrudan kaplamanın tane boyutunu, kristalografik yönelimini ve bileşimini etkileyen bir parametredir. Bu yüzden iyi bir kaplamanın elde edilebilmesi için kaplama çözeltisinin sıcaklığı oldukça önemlidir. Sıcaklık artışı, çözelti bileşenlerinin hidroliz, buharlaşma ve katkıların depolanma oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple, bir çözelti için çalışma sıcaklığının tespit edilmesi kolay bir işlem değildir ve genellikle çalışmalarda sıcaklık ideal değerine göre ±2 °C aralığında sabit tutulmalıdır (Demir 2021). Gómez ve ark.' ları, elektrodepozisyon çözeltisinin sıcaklığın artmasıyla tane boyutunun arttığını bildirmiştir (Gómez ve ark. 1995). Sıcaklık, hem difüzyonu artırarak kristallerin oluşum hızını artırır hem de katot polarizasyonunu azaltır. Bu durum küçük ve büyük oluşumlu kristal yapıların elde edilmesine sebep olur (Kumar ve ark. 2015). Çözelti sıcaklığı, kaplamanın kalınlığı üzerinde de oldukça büyük bir etkiye sahiptir (Rai ve ark. 2021). Bunun nedeni, sıcaklığın artması çözeltinin yoğunluğunu ve viskozitesini azaltmasıdır. Böylece çözelti içindeki iyonların kinetik aktivitesi ve büyüme hızı artar. Bu nedenle, daha yüksek sıcaklıklarda büyütülen kaplamalar, daha kalın olur (Abd El Rehim ve ark. 2002, Sadiku-Agboola ve ark. 2011, Kumar ve ark. 2015). Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte nanopartiküllerin metal matrise adsorpsiyonunu artırmasını sağlar (Mbugua ve ark. 2020). Bu da düşük sıcaklıklarda büyütülen kaplamalara göre daha yüksek nanopartikül içerir ve bu kaplamalar üstün özellikler sergileyebilir (Abd El Rehim ve ark. 2002, Sadiku-Agboola ve ark. 2011, Kumar ve ark. 2015). Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bu durum devam etmeyebilir. Bunun tam tersi yani termodinamik iyon hareketi büyük ölçüde artabilir ve nanopartiküllerin kaplamaya dahil olması zorlaşabilir (Mbugua ve ark. 2020).

Nikel genellikle 30 °C ile 60 °C arasındaki sıcaklıklarda biriktirilir (Demir ve ark. 2022). 20–50 °C arasında Ni katmanlar için sıcaklık, kristalografik yönelimi ve yüzey morfolojisini etkilemekte ve farklı korozyon direncine neden olmaktadır (Okonkwo ve ark. 2022). Ayrıca çözelti sıcaklığının mikroyapılar üzerindeki etkisinin pulse elektrodeposizyon yönteminde kristal boyutunun 45 °C' ye kadar azaldığını, ardından sıcaklığın artmasıyla tekrar arttığını bildirilmiştir (Rai ve ark. 2021).

Cr çalışmalarında, sıcaklık artışıyla daha hızlı hidrojen oluşumu gerçekleşmektedir ve hidrojen çıkışındaki artış ile kaplama kalınlığı azalmaktadır. Ayrıca buna bağlı olarak katot yakınlarında pH değeri artar ve kaplama kaba süngerimsi yapıda olur (Xiao ve ark. 2020). Bu nedenle kaplama işleminde her çözeltinin belli bir çalışma sıcaklığı bulunur. Daha önce yapılan çalışmalarda Cr^{6+} kaplamalarda akım yoğunluğunun ve sıcaklığın etkileri arasındaki ilişki gösterilmiş, Cr^{6+} çözelti sıcaklığı 70 °C-85 °C civarında olduğunda, alttabaka üzerinde çatlaksız bir Cr tabakası büyütülebildiği bildirilmiştir (Okonkwo ve ark. 2022). Diğer başka çalışmada, Cr^{3+} çözeltisinde sıcaklığın Cr içeriği ve sertliği üzerindeki azaltıcı etkisi farkedilmiştir. (Imanieh ve ark. 2013). Dolayısıyla kaplamanın amacına göre, elektrodepozisyon işleminde uygulanacak koşulların belirlenmesi gerekir (Okonkwo ve ark. 2022). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çözeltinin buharlaşması da söz konusu olabilir. Dekoratif kaplamalar elde etmek için dikkate alınması gereken çalışma sıcaklıklarının 23°C ile 20°C arasında olduğu ve bu sıcaklık aralıklarında da son derece yoğun, kompakt ve pürüzsüz kaplamalar sağlandığı bildirilmiştir (Giovanardi ve Bozza 2014). Bu sebeple son yıllarda hem çalışma kolaylığının sağlaması hem de sabit bir sıcaklık sağlamak amacıyla kaplamanın oda sıcaklığında yapılması tercih edilmektedir.

Ni ve Cr birlikte biriktirildiği çalışmalarda, Cr içeriğinin sıcaklık artışıyla birlikte düştüğü görülmüştür. Çözelti sıcaklığı arttığında, Ni^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının difüzyonu ve hareketi hızlanır. Bu da katodik difüzyon tabakasındaki metal iyonları konsantrasyonunun artmasına ve Ni^{2+} iyonlarının daha pozitif potansiyelle depozit olmasına neden olur. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla Ni^{2+} iyonlarında katodik polarizasyonda azalma daha küçüktür, bu nedenle kaplamada Cr içeriği daha az olur. Ni-Cr kaplamaları için eğer sıcaklık 50°C' nin üzerinde olursa, Cr içeriği çok düşük olur ve kaplama sisli bir yüzeye

sahip olur. Bu sebeple çözeltinin sıcaklığı çok yüksek olmamalıdır. Diğer taraftan sıcaklık 24 °C' nin altında olursa, kaplama homojen bir yüzeye sahip olamaz. Yani Ni-Cr kaplamalar için uygun sıcaklık aralığı 24-35 °C' dır, bu koşulda elde edilen Ni-Cr kaplamalar daha yüksek Cr içeriğine sahip iyi kalitede ve pürüzsüzdür. Sıcaklık 35 °C' nin üzerinde olduğunda kaplamalardaki Cr içeriği hızla düşer (Yang ve ark. 2006). Ni-Cr kaplamalar, kaplama çözeltilerinin ısıtılması ve sabit sıcaklıkta tutulmasının zorluğu nedeniyle genellikle oda sıcaklığında ve 30 °C sıcaklıkta çalışılmaktadır (Etminanfar ve Heydarzadeh Sohi 2012, Huang ve ark. 2013, Kunyarong ve Fakpan 2018).

2.4.3. Katkı Maddesi

Elektrodepozisyon çözeltisinde, depozit edilmek istenilen metalin iyonları dışında bileşenler bulunur ve bu bileşenler katkı maddeleri olarak adlandırılmaktadır. Örneğin çözelti içinde bulunan Cl^-, SO_4^{2-} gibi anyonlar en basit katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri, elektrot yüzeyine tutunarak elektrokimyasal reaksiyonu etkileyebilir (Hacıismailoğlu 2010). Bazı metaller için katkı maddeleri, kaplama kalitesini arttırır ve bazen de kaplamanın oluşmasına yardımcı olmaktadır. Çalışmalarda, yüzey pürüzlülüğü, korozyon direnci, aşınma direnci gibi kaplama özelliklerini geliştirmek için çeşitli katkı maddeleri kullanıldığı görülmüştür (Schmitz ve ark. 2016). Bunlar çözelti içerisinde tampon madde, pH düzenleyici ve katalizör görevini üstlenmektedir.

Özellikle tampon maddesi olarak borik asit ilavesi, indirgenme/yükseltgenme tepkimeleri sırasında oluşan hidrojen çıkışını azaltır ve metallerin daha yüksek verimle indirgenmesini sağlayabilir. Borik asit oranı arttıkça depozisyon potansiyeli artar, bu da oluşan filmin pürüzlülüğüne etki eder (Sadiku-Agboola ve ark. 2011, Bertero ve ark. 2019, Mohanty ve ark. 2019, Saini ve ark. 2023). Borik asitten başka istenilen çözelti pH değerini elde etmek için sodyum hidroksit ve sülfürik asit gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır (Raghavendra ve ark. 2018). Organik katkı maddelerinin ise kaplama biriktirmede hızlandırıcı ve yavaşlatıcı etkilere sebep olmaktadır. Hızlandırıcı katkı maddeleri depozisyon sırasında katalizör görevi görür ve akım yoğunluğunu arttırır. Yavaşlatıcı katkı maddeler ise elektrot yüzeyine tutunarak depozisyonu önlemeye çalışır. Kaplama oluşumu sırasında atomların birbirine tutunmalarını engeller. Islatıcı veya yüzey aktif maddeler, kaplamada çukurların ve gözeneklerin oluşmasını önlenmek amacıyla

kullanılır. Her bir katkı maddesinin kaplama üzerinde farklı etkileri bulunmaktadır. Katkı maddeleri, tanelerin büyüme mekanizmalarını değiştirebildiği gibi, mikro yapıdaki kristal yönelimi, yüzey pürüzlülüğü ve tane büyüklüğüne etki edebilir. Ancak çözeltideki katkı maddeleri birikintiler ile birlikte kaplanabilir ve bu durum bazı metal kaplamalar için soruna sebep olabilmektedir (Schwarzacher 2004, Hacıismailoğlu 2010).

Özellikle Cr çalışmalarında organik katkının seçimi önemlidir, çünkü Cr^{3+} olan kompleks sulu kompleksin aynı kinetik durgunluk özelliklerini göstermemeli ve katot yüzeyine kolayca ilerleyebilmelidir. Ayrıca Cr bazlı kaplamaların elde edilmesi zordur. Çünkü Cr^{3+} iyonunun indirgenme potansiyeli Ni^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarına göre kıyasla çok daha negatiftir. Bu nedenle Cr bazlı kaplamalar için uygun kompleks madde bulunmalıdır. Literatüre göre bu amaç için en uygun ligand formik asittir (veya format iyonlarıdır) (Giovanardi ve Orlando 2011, Huang ve ark. 2013). Formik asit dışında oksalit asit veya glisin gibi kompleks oluşturucu maddeler ile mevcut verimlilik artırılmaya çalışılmıştır (Büker ve ark. 2022). Mehdipour ve ark.'ları, düşük çatlak yoğunluğundan dolayı Cr^{3+} çözeltisine glisin eklenmesiyle korozyon davranışının iyileştirilebileceğini bildirmiştir. Ancak yapılan çalışmalarda karboksilik asitlerin kullanıldığı çözeltilerde elektrodepozisyon sırasında oluşan ve kaplamalarda mikro çatlağa neden olan C ortaya çıkmaktadır (Chien ve ark. 2012, Zhang ve ark. 2015, Molodkina ve ark. 2020). Bu nedenle C içermeyen bir Cr kaplama elde etmek ve korozyon direncini arttırmak için karboksilik asit molekülleri yerine C içeriği olmayan ligandların kullanılması gerektiği vurgulanmaktadır (Martinuzzi ve ark. 2022). Ayrıca, Cr kaplamalar erimiş tuzlardan, iyonik sıvılardan ve derin ötektik çözücüler kullanılarak elde edilebilmektedir (Survilienė ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2018, Protsenko ve ark. 2021). Bu tür su içermeyen çözücülerin verimli, güvenli ve stabil olduğu bildirilmektedir. Cr birikimi sırasında hidrojen oluşumunu azaltabilirler. Ancak bu çözücülerin yapısında bulunan küçük boyutlu elementler kırılgan yapı oluşturulabilir (Survilienė ve ark. 2011, Khani ve Brennecke 2019). Ayrıca Protsenko ve ark.'ları üç değerlikli Cr sülfat banyosuna sodyum florür ilavesinin, florür iyonlarının elektrokimyasal süreci hızlandırması nedeniyle akım verimliliğini arttırdığını bildirmiştir (Protsenko ve ark. 2011). Öte yandan, $CrCl_3.6H_2O$ içeren çözeltilere NH_4Cl, H_3BO_3 veya NaCI'nin ayrı ayrı eklenmesi depozisyon potansiyelinde hafif bir negatif kaymaya neden olur ve Cr filmin kalınlığını arttırır (Abd El Rehim ve ark. 2002).

Ni'nin elektrodepozisyonunda kompleks oluşturucu madde olarak glisinin eklenmesinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, glisinin Ni^{2+} indirgenmesi üzerinde hızlandırıcı bir etkisi olduğunu göstermiştir. Glisin varlığında ince mikro çatlaklı daha ince taneler ve Ni filmi elde edilmiştir. Glisin, yüksek tamponlama özelliği ve elektrodepozisyon işlemi sırasında elektrot yüzeyindeki pH'ı stabilize etme yeteneği nedeniyle metallerin ve alaşımların elektrodepozisyonunda tercih edilmektedir. Bununla birlikte, Ni birikintilerinin korozyon direnci glisin ile azalmıştır (Ibrahim ve ark. 2015, Omar ve ark. 2021). Glisin içeren kaplama banyoları, sitrat kullanılarak elde edilen kristal filmlerle karşılaştırıldığında daha iyi akım verimliliğine sahiptir (Ibrahim ve ark., 2015) Son yıllarda Ni kaplamalarda sakkarin ilavesinin tane boyutunu etkilediği görülmüştür (Demir ve ark. 2022). Genellikle Ni-Cr birlikte biriktirmeyi gerçekleştirmek amacıyla Ni iyonunu kontrol etmek için karmaşık ajan kullanılmaktadır. Song ve Chin'in yayınına göre, çözeltideki Cr^{3+} iyonlarının yalnızca %4' ü, Cr genel indirgenme reaksiyonuna katılır. Bu nedenle, Cr/Ni'nin birlikte biriktirilmesi için kompleks ajan esas olarak aktif Cr^{3+} konsantrasyonunu arttırmak için kullanılır (Song ve Chin 2002).

2.4.4. Depozisyon Modu (DC, PC ve PRC)

Elektrodepozisyon işleminde en önemli parametrelerinden biri kaplama ensasında uygulanan akım yoğunluğu ve akımın türüdür. Elektrodepozisyon işleminde daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere doğru akım (DC), pulse akım (PC) ve pulse ters akım (PRC) gibi çeşitli akım türleri kullanılır (Firouzi-Nerbin ve ark. 2020). DC akım ile yapılan kaplamalarda sisteme uygulanan akım yoğunluğu depozisyon boyunca değişmez (Chandrasekar ve Pushpavanam 2008, Mbugua ve ark. 2020). Çoğunlukla bu şekilde elde edilen kaplamalar yavaş biriktirme hızına, gözenekli yapıya sahiptir ve alttabakaya zayıf şekilde yapışırlar Bu dezavantajların üstesinden gelmek için PC ve PRC teknikleri geliştirilmiştir. PC' da kısa zaman aralığında katodik akım periyodik olarak pozitif ve sıfır değerler arasında değişirken, PRC'de katodik akım pozitif ve negatif değerler arasında değişmektedir (Okonkwo ve ark. 2022). Önceki çalışmalara göre, PC yöntemi elektrodepozisyon sürecinde dağılımı etkiler ve alttabaka üzerinde daha ince tane boyutlarda kaplamaların oluşmasını sağlar (Firouzi-Nerbin ve ark. 2020, Mbugua ve ark. 2020). Bu sayede kaplama yüzeyindeki pürüzler mümkün olduğunca giderilir ve yüzeyin

parlak olması sağlanır. PRC'de katodik ve anodik akım uygulanarak parçacıkların kaplamaya katılması daha da arttırılabilir. Bu akım teknikleriyle yapılan kaplamalar daha iyi aşınma direnci ve sertlik değerlerine sahip olabilmektedir (Okonkwo ve ark. 2022). PC ve PRC yönteminde DC'ye göre çok fazla parametre (akım yoğunluğu, periyot, darbe açma/kapama oranı ve görev döngüsü) bulunmaktadır. Bu, kaplamaların yapısının ve özelliklerinin daha iyi kontrol edilmesini sağlasa da, uygun deneysel koşulun seçimi, bu parametrelerin varlığı ve aralarındaki etkileşim nedeniyle karmaşık hale gelebilir (Imaz ve ark. 2012, Ahmadi ve ark. 2022, Yeo ve ark. 2020). Ancak PC görev döngüsünde kapalı kalma süresinin uzaması kaplama içerisinde biriktirilen parçacıkların miktarını değiştirebilir. Dolayısıyla pulse parametrelerinin kütle taşınımı, yük transfer kinetiği, çekirdeklenme hızı, adsorpsiyon, desorpsiyon ve yeniden kristalleşme üzerinde etkisi olduğu rapor edilmiştir (Imaz ve ark. 2014, Mbugua ve ark. 2020).

Nasirpouri ve ark.'ları PC ve PRC yöntemleri kullanılarak bir Watts çözeltisinde elde edilen Ni kaplama, DC yöntemine kıyasla az miktarda hidrojen oluşumu meydana geldiği ve bu nedenle yüksek katodik verim gösterdiğini bildirmiştir. PC ve PRC teknikleriyle kaplanan Ni, daha homojen ve daha küçük tanecik boyutlarında oluşabilmektedir (Okonkwo ve ark. 2022). PC elektrodepozisyon, DC elektrodepozisyonla karşılaştırıldığında daha yüksek anlık akım yoğunluğuna sahiptir, dolayısıyla Ni çözelti arayüzünde meydana gelen adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerini karıştırmadaki etkinliğini arttırır. Bu, elektrodepozisyonda Ni kaplama mikroyapısının kontrol edilmesini mümkün kılar (Mbugua ve ark. 2020). Cr kaplamaları için yapılan çalışmalara göre, çatlaksız sert krom kaplamalar, PC teknikleri ile elde edilebilmektedir (Beyragh ve ark. 2010, Huang ve ark. 2017).

Diğer taraftan Ni ve Cr birlikte elde edilmesinde birçok yenilik getilirmiştir (Xu ve ark. 2007, Yang ve ark. 2006). Adelkhani ve ark.'ları DC ve PC yöntemiyle ile elde edilen kaplamaları karşılaştırmışlardır. PC elektrodepozisyonu ile elde edilen kaplamalarda daha az mikro çatlağa sahip olduğu bulunmuştur (Adelkhani ve ark. 2009). Aghdam ve ark.'ları Ni-Cr kaplamalar DC yöntemi ile elde edilmiş ve akım yoğunluğunun kaplamalardaki Cr içeriği üzerinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Akım yoğunluğunun artmasıyla Cr miktarı ve sertlik artmıştır (Aghdam ve ark. 2015). Huang

ve ark.'ları Cr-Ni kaplamalarını Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonları içeren bir banyoda PC yöntemi ile elde etmişlerdir. Cr-Ni kaplamalarının sertlik ve korozyon direncini incelenmiştir (Huang ve ark. 2009). Firouzi-Nerbin ve ark.'ları PC yönteminde, akım yoğunluğunun ve görev döngüsünün arttırılmasıyla, Ni-Cr kaplamalardaki Cr miktarını arttırdığını göstermiştir. Bunun nedeni ise akım yoğunluğundaki artış ile çekirdeklenme hızının artması ve tane boyutunun azalmasıdır. PC yönteminde tane boyutu kontrolünün daha kolay sağlanabildiği savunulmuştur (Firouzi-Nerbin ve ark. 2020). Bununla birlikte, Ni-Cr kaplamaların korozyon davranışı ve sertliği de dahil olmak üzere mikro yapısının ve buna bağlı özelliklerinin, Cr içeriğinin değişmesi durumunda PC parametrelerine bağlı olduğu bildirilmiştir (Demir ve ark. 2022).

2.4.5. Potansiyel veya Akım Yoğunluğu

Genel olarak, depozisyon potansiyeli veya akım yoğunluğu elektrodepozisyon işleminde çekirdeklenme ve büyüme süreçlerini doğrudan etkilemektedir (Arowolo ve ark. 2020, Rai ve Gupta 2021). Bu sebeple elektrodepozisyon yönteminde temel parametreler arasında yer almaktadır.

Depozisyon potansiyeli, kaplama kalitesini doğrudan etkilediğinden iyi bir kaplama elde etmesi için depozisyon potansiyeli önemli rol oynar. Elektrodepozisyonda uygulanacak olan depozisyon potansiyel aralığı dönüşümlü voltametri ile belirlenmektedir.

Akım yoğunluğu ise elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akımdır ve biriktirme süresiyle ters orantılıdır (Arowolo ve ark. 2020). Depozisyon sırasında akım, karşıt elektroda daha yakın noktalarda daha fazla yoğunlaşır ve katot yüzeyinde noktadan noktaya değişmektedir. Bu da genel olarak metal iyonlarının katotta belirli bölgelere yerleşmesine neden olur. Böyle durumlarda kaplama yapısı gözenekli, çatlaklı veya diğer farklı düzensizlikler sahip şekilde oluşumlar ortaya çıkartmaktadır (Kumar ve ark. 2015). Akım yoğunluğu kaplamanın yüzey morfolojisini ve kristal yapısını doğrudan etkiler (Arowolo ve ark. 2020). Homojen dağılıma ve düzgün yüzeye sahip kaplamalar elde etmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilmektedir (Nasirpouri 2017). Bunun nedeni, yüksek akım yoğunluğunda çekirdeklenme hızı, büyümeye kıyasla daha yüksek olmasıdır (Okonkwo ve ark. 2022). Bu nedenle akım yoğunluğunun artmasıyla kristal yapı daha

hızlı oluşur ve kaplamanın tane boyutu azalır (Rai ve Gupta 2021). Bazı çalısmalarda akım yoğunluğuna ek olarak üretilen kaplamaların metal yüzdesine de etki ettiği bildirilmiştir (Okonkwo ve ark. 2022).

Akım yoğunluğunun artmasıyla nikel kaplamaların tane boyutunun küçüldüğünü bildirmişlerdir. Ama bu durumda her kaplama için geçerli olmayabilir. Başka bir çalışma da yüksek akım yoğunluğunda hidrojen oluşumu nedeniyle Ni kaplamaların tane boyutunun arttığını bildirmiştir. Ayrıca akım yoğunluğunun, kullanılan çözelti tipine ve metal iyonlarının derişimine bağlı olarak tane boyutu üzerinde farklı bir etki yarattığı da rapor edilmiştir (Okonkwo ve ark. 2022). Yüksek akım yoğunluğunun Cr kaplamaların alttabakaya yapışma eğiliminin azaltıcı ve mikro çatlak oluşumunu arttırıcı etkisi bulunmaktadır (Abd El Rehim ve ark. 2002). Ayrıca akım yoğunluğunun etkisinin araştırıldığı çalışmalarda akım yoğunluğunun değişmesiyle korozyon değerlerindeki değişimin doğrusal olmadığı bildirilmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte biriktirme oranında ve hidrojen oluşumunda bir artış olduğu, kaplamalardaki Cr içeriğinin akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak arttığı gösterilmiştir. Korozyon özellikleri açısından, ağırlıkça %20,7 ve %50 Cr içerikli alaşım kaplamaların, ağırlıkça %39,8 Cr içerikli kaplamalara göre daha düşük korozyon direnci sergilediği bulunmuş ve bunun mikro çatlakların oluşmasına ve yoğunluğuna bağlı olduğu vurgulanmıştır Razaghi ve ark., çalışmalarında benzer sonuçlar elde etmiş, akım yoğunluğunun artmasıyla Cr miktarının arttığını ancak akım yoğunluğu değerinin artmasıyla önce korozyon direncinin arttığını bildirmişlerdir (Aghdam ve ark. 2015, Razaghi ve ark. 2020). Faraday yasasına göre akım yoğunluğundaki değişiklikler teorik olarak kaplama kalınlığında artışa yol açmaktadır. Ancak katot tarafından absorbe olan hidrojen nedeniyle Cr kaplama kalınlığının optimal akım yoğunluğunun ötesine düşer ve bu durumun alttabaka üzerinde daha az Cr birikmesine yol açar (Okonkwo ve ark. 2022).

Aslında akım yoğunluğunun artması katodik polarizasyonu artırır. Bu da Ni-Cr biriktirme potansiyelinin büyük ölçüde negatif yöne kaymasına neden olur. Cr^{3+}' un metalik Cr' a indirgemesinde aktivasyon enerjisi hızla düşer. Bu durum Cr içeriğinin artmasını sağlar (Yang ve ark. 2006, Rai ve Gupta 2021). Ancak akım yoğunluğu 20 A/dm^{2}'den fazla olduğunda, hidrojen oluşum reaksiyonu artar ve katodik alandaki hidroksil

konsantrasyonu hızla artar. Bu da Cr^{3+} iyonlarının indirgenmesi zor olan hidroksil köprü bileşiği oluşturma olasılığını artırır. Kaplamanın yüzeyi sertleşir, kaplama kenarı beyazımsı ve sisli bir hal alır ve parlak alanı azalır. Akım yoğunluğu çok düşük olduğunda biriktirme hızı çok yavaş olur ve Cr içeriği çok düşük olur. Akım yoğunluğu 14-20 A/dm^2 arasında yüksek Cr içeriğine sahip parlak ve pürüzsüz Ni-Cr kaplamaları elde edilebilir (Yang ve ark. 2006). Başka bir çalışma da, Ni-Cr kaplamaların akım yoğunluğundaki artışla birlikte mikro çatlak ve gözenekliliğinin artması, iki ana nedenle özetlemiştir. Bunlardan biri yüksek akım yoğunluklarında kabarcık oluşumuna yol açan iyonların tükenmesi, diğeri ise düşük akım yoğunluklarında hidrojen kabarcıklarının oluşumunun azalarak kaplama kalitesinin artmasıdır (Sherwin ve Bhat 2021).

Ayrıca kaplama büyümesinde ve homojenliğinde akımın sürekli veya pulse olmasının da etkisi bulunur (Hacıismailoğlu 2010). Pulse akım kaplamanın homojen büyümesine ve pürüzsüzlüğüne etkisi oldukça büyüktür. Akım yoğunluğunun miktarı ve görev döngüsünden elde edilen ortalama akım yoğunluğu, Cr içeriği ve özellikle sertlik üzerinde önemli etkiler gösterir. Genellikle yüksek akım yoğunluğunda katot yüzeyinde daha fazla Cr iyonu yerleşecektir. Bu sertliğin iyileştirilmesi için olumlu bir nokta olsa da hidrojen, mikro yapı boyunca çatlak yayılmasına neden olduğunda kaplamada olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu nedenle optimum değerini bulmak önemlidir (Imanieh ve ark. 2013).

Bu nedenle akım yoğunluğunun tek başına veya diğer faktörlerle iç içe geçmesi, ilgili koşullara bağlı olarak kaplamalar üzerinde farklı etkilere sahip olabilir (Sadiku-Agboola ve ark. 2011). Bununla, araştırmacıların yalnızca önceki literatüre dayalı olarak akım yoğunluğunun etkisini ve optimum değerini uygulamaları önemlidir.

2.5. Korozyon Olayı ve Elektrokimyasal Mekanizma

Korozyon, malzemelerin içinde bulundukları çevre ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek bozunması veya tahribata uğraması olayıdır (Schwenk 1997). Korozyon olayı endüstrinin her alanında kendini göstermektedir. Korozyon nedeniyle malzemeler beklenenden daha kısa sürede işlevini kaybedebilmektedir (Yalçın ve Koç 1999). Bu da üretimin durmasına, verimliliğin düşmesine ve yatırımların boşa gitmesine sebep olmaktadır. Korozyon ülkeler için israf oluşturan etmenlerden birisi olup, ülkelerin

ekonomilerine büyük zarar vermektedir (Çatar 2019). Ayrıca korozyon maddi kayıpların yanında kazalara neden olup insan hayatını ve sağlığını tehlikeye atabilmekte veya malzeme kirlenmesine ve atıkların artışına neden olup çevreye zararlı olabilmektedir (Bilgiç 2008).

2016 yılında NACE International firması tarafından, "Uluslararası Korozyon Önleme, Uygulama ve Ekonomik Korozyon Teknolojileri Önlemleri (International Measures of Prevention, Application, and Ecenomics of Corrosion Technologies Study-(IMPACT))" ismiyle korozyonun sebep olduğu ekonomik etkilerin bildirildiği bir çalışma yayınlanmıştır. Burada yayınlanan verilere göre; İngiltere ve Japonya Sanayi Bakanlıkları, Ulusal Standartlar Bürosu ve ABD Ulusal Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, korozyon maliyetinin Gayri Safi Milli Hasıla (GSMH)'nın yaklaşık %3-%4' ünü kapsadığı ifade edilmiştir. Genel olarak bir ülke için korozyon maliyetinin GSMH' nın %3,4 olduğunu bildirmiştir (Çatar 2019). Başka bir yayında, korozyon nedeniyle meydana gelen kaybın pek çok ülkenin GSMH' nin yaklaşık %3,5-%5' i düzeyinde olduğu dile getirilmiştir. Türkiye'de bu değerin %4,5 dolayında olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer yüksek bir ekonomik kayıptır (Bilgiç 2008). Bu oranı minimum düzeye indirmek son derece önemlidir. Korozyona karşı önlem almak, yalnızca ekonomik kayıpları en aza indirmeye yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda malzemelerin uzun ömürlü olmasını sağlar, üretkenliği ve verimliliği arttırır (Doruk 1982). Bu yüzden malzemelere korozyona karşı direnç kazandırmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları boyama, kaplama, katodik koruma veya inhibitör kullanımı gibi işlemlerdir (Yalçın ve Koç 1999).

Korozyon oluşumunu sağlayan reaksiyonun türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olmak üzere iki ana türe ayrılmaktadır. Ancak bu iki tür benzer bir elektrokimyasal mekanizma aracılığıyla gerçekleşmektedir (Doruk 1972).

Temelde korozyon, anot ve katotta eş zamanlı oluşan iki elektrokimyasal reaksiyondan meydana gelmektedir. Bu açıdan korozyon olayının gerçekleşmesi için elektrokimyasal hücreye benzer korozyon hücresi oluşur (Şekil 2.9 (a)). Korozyon hücresi anot, katot ve elektrolit bileşenlerini içerir. Anot, metal veya metal yüzey de korozyonun meydana geldiği yerdir. Genellikle indirgeme potansiyeli yüksek olan metaller kullanılır. Anot ne

kadar aktif ise korozyona uğraması o kadar kolay olur. Anotta Denklem (2.56)' deki oksidasyon reaksiyon gerçekleşmektedir (Doruk 1972, Harsimran ve ark. 2021).

$$M \rightarrow Mn + ne^{-} \tag{2.56}$$

Katot, metal veya metal yüzeyde indirgemenin gerçekleştiği bölgedir. Korozyonun meydana geldiği ortama bağlı olarak farklı katodik reaksiyonlar oluşabilmektedir. Oksijen içeren ve içermeyen ortamlarda suyun ve oksijen indirgenmesi,

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \tag{2.57}$$

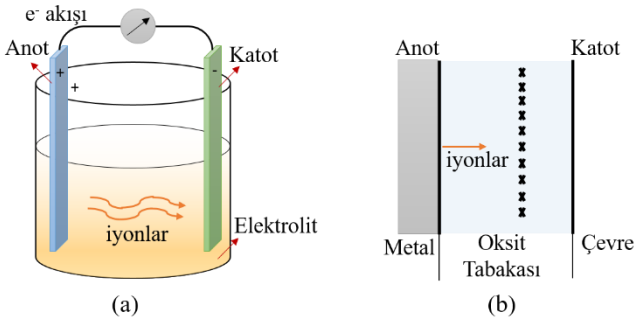
$$O_2 + 2H_2O + e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \tag{2.58}$$

Metal iyonu indirgenmesi,

$$Mn + ne^{-} \rightarrow M \tag{2.59}$$

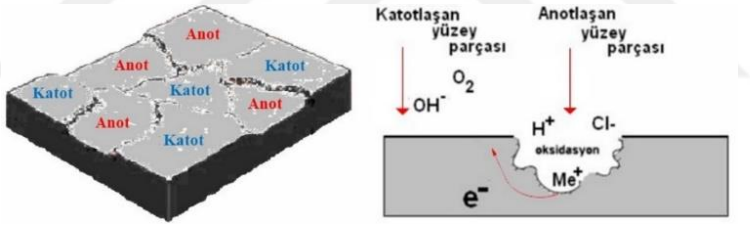
şeklindedir (Çatar 2019). Elektrolit ise, iletken sıvıdır. Anottan katoda elektrolit aracılığıyla iyon akışı gerçekleşir ve bu korozyon sürecini yönlendirir. Elektrokimyasal hücre anot ve katot arasındaki potansiyel farktan etkilenir. (Yalçın ve Koç 1999). Anot ve katot bölgelerinde meydana gelen reaksiyonlar ve elektrik akımı dikkate alırsa, korozyon hücresinin verimliliği hakkında bilgi sağlanabilir (Doruk 1982).

Kimyasal korozyonda bu duruma benzer şekilde gerçekleşmektedir. Ancak aradaki fark metal ile ortam arasındaki etkileşimden kaynaklı metal yüzeyinde oksit bir tabakasının oluşmasıdır. Burada metal-oksit arayüzü anot, oksit-çevre arayüzü katot gibi davranış gösterir. Oksit tabakası ise elektrokimyasal işlemlerinin gerçekleşmesini sağlayan korozyon reaksiyonu için gerekli olan iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip elektrolittir (Şekil 2.9(b)) (Doruk 1972).



Şekil 2.9. Korozyon olayının iki temel türü (a) Elektrokimyasal ve (b) Kimyasal korozyon (Doruk 1972)

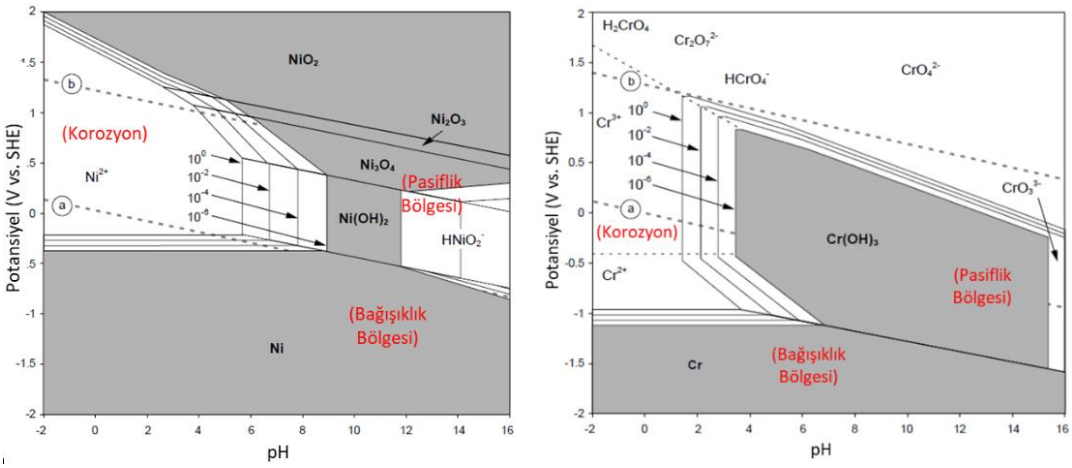
Korozyonun gerçekleşmesi için mutlaka iki farklı metalin bulunması gerekli değildir. Bir metal tek başına elektrolit içinde bulduğu zamanda, yüzeyin de bazı bölgeler anot-katot davranışı sergiler. Bu metalin yapısından veya yüzeyinde yer alan farklılıklardan kaynaklanır. Kısaca iki bölge arasında potansiyel fark meydana gelir ve mikro/makro ölçüde korozyon hücresi oluşarak korozyon meydana gelebilir (Şekil 2.10) (Yalçın ve Koç 1999, Saraloğlu 2010).



Şekil 2.10. Metal yüzeyinde anodik veya katodik bölgeler (Saraloğlu 2010)

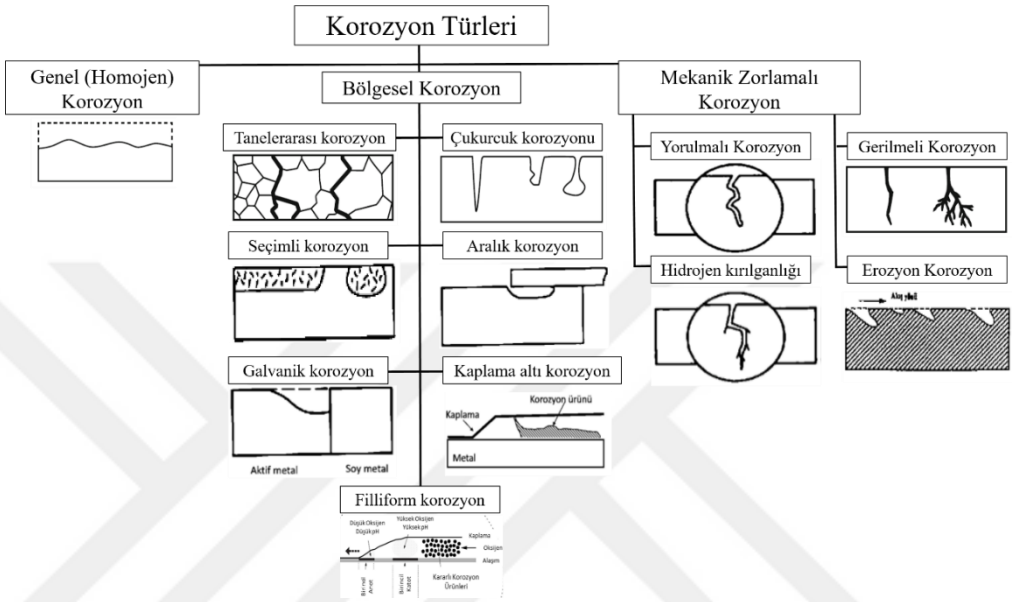
Bir kimyasal reaksiyonun kendi başına gerçekleşip gerçekleşmeyeceği termodinamik yöntemlerle belirlenebilir. Termodinamik yasalarına göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest entalpi değişimi negatif olduğu zaman ($\Delta G<0$) kendiliğinden gerçekleşebilir. Bu durumda serbest entalpi değişimi negatif olduğunda korozyon gerçekleşebilirken, serbest entalpi değişimi pozitif olduğunda ($\Delta G>0$) korozyon gerçekleşmez. Kısaca teorik olarak serbest entalpi değişimi hesaplanarak bir ortamda korozyonun meydana gelme ihtimalli belirlenebilir. Ancak termodinamik olarak korozyon hızı hakkında bilgi sağlanamamaktadır. Bunun için reaksiyon kinetiğinin incelenmesi gerekir (Yalçın ve Koç 1999, Erol 2019).

Ayrıca metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölge veya korozyon ürünlerinin bileşimi Pourbaix diyagramları ile tahmin edilebilir (Doruk 1972, Hibbert, 1993). Bütün metaller için Pourbaix diyagramı bulunur. Bu diyagramlar kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak ve termodinamik yöntemlerle hesaplanarak oluşturulmuştur (Yalçın ve Koç 1999). Pourbaix diyagramı ile metalin sulu çözeltiler içerisinde aktif veya pasif olduğu bölgeler belirlenir. Bazı koşullarda bazı metaller pasifleşme gösterebilmektedir. Pasifleşme, metal yüzeyinde yoğun ve yapışık bir koruyucu katman oluşmasıdır. Bu katman korozyon hızının düşmesine neden olur. Şekil 2.11' de krom-su ve nikel-su sistemlerine ait Pourbaix diyagramları verilmektedir (Erol 2019). Nikel-su Pourbaix diyagramına bakıldığında, çözelti içindeki stabil sınır 10^{-6} $mol.dm^{-3}$ olarak tanımlanır. Ni' yi Ni^{2+}' den ayıran yatay çizgi Nerst denkleminden (Denklem (2.2)) elde edilir. -0,43 V' dan daha pozitif bölgeler Ni için korozyon bölgeleridir. Ni^{2+} ve NiO arasındaki pH 9 civarındaki dikey çizgi, dengenin net bir elektrokimyasal reaksiyon içermediğini gösterir. Oksijen varlığında nikelin kararlı olduğu bir pH değeri bulunmaktadır. Oksijen dışarıda bırakılırsa, nikel metali pH > 9' da dayanıklı olabilir; burada nikelin hidrojen için denge çizgisinin üzerinde bulunduğu küçük bir bölge vardır (Hibbert 1993). Krom-su Pourbaix diyagramında potansiyelin -1 V' dan daha pozitif ve pH 6' dan küçük olduğunda bölgede Cr korozyona uğrar. Korozyon bölgesinin alt kısımlarında Cr^{2+}, üst kısımlarında Cr^{3+} iyonları stabildir. Burada krom düşük pH değerlerinde, nikel ise yüksek pH değerinde korozyon davranışına sahip olduğu anlaşılmaktadır (Erol 2019).



Şekil 2.11. Cr ve Ni' in Pourbaix diyagramları (Erol 2010)

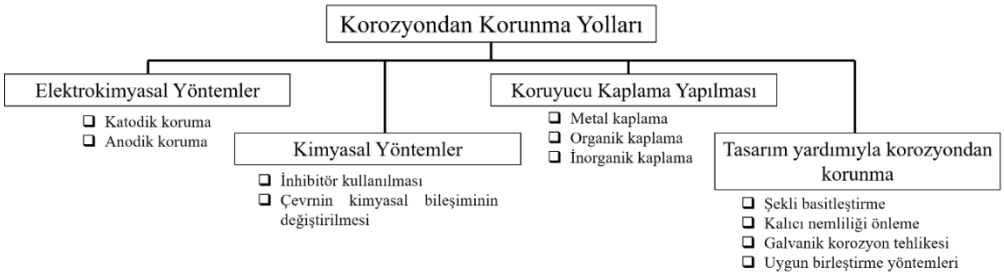
Korozyon aynı elektrokimyasal mekanizmayla oluşmasına rağmen literatürde korozyonun çok sayıda çeşidi bulunmaktadır. Korozyon türleri malzeme yüzeyi veya etkileşime girdiği ortamlara göre değişiklik gösterebilir (Yalçın ve Koç 1999). Korozyonun bazı türleri Şekil 2.12' de gösterildiği gibidir (Özer 2021).



Şekil 2.12. Korozyon türleri (Çatar 2019, Özer 2021)

Genel (Uniform) korozyon, en genel korozyon türüdür, metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla meydana gelerek oluşur. Bu korozyon türünde metal kalınlığı her noktada aynı derecede azalır. Korozyon hızı hesaplamalarında, metalin düzgün korozyon şeklinde oluştuğu kabul edilerek yapılır. Diğer korozyon türlerine göre daha az korkulan korozyon türüdür. Bunun nedeni diğer korozyon türleri bölgesel olarak etkilidir ve metal yüzeyinde bir bölgede ya da yüzeyin küçük bir kısmında korozyon hızı çok yüksek değerlere ulaşıldığında meydana gelir. O bölgeler beklenenden daha önce delinir veya kırılır (Doruk 1972, Yalçın ve Koç 1999, Özer 2021, Harsimran ve ark. 2021, Balangao 2024). Bölgesel korozyon türleri arasında en önemli tür çukurcuk korozyonudur (Özer 2021, Harsimran ve ark. 2021). Çukur korozyonu, metal yüzeyin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelir. Bu korozyon türünde çukur içerisinde kalan dar bölge anotu ve çukur etrafındaki geniş alan katodu oluşturur. Çukur korozyon başlangıçta küçük bir alanda meydana gelir daha sonra korozyon nedeniyle büyüyerek yüzeyin delinmesiyle sonuçlanır (Yalçın ve Koç 1999, Harsimran ve ark. 2021, Balangao 2024). Bu nedenle

çukur korozyonu tehlikeli bir korozyon türü olarak görülmektedir (Doruk 1972). Aralık korozyonu, metal yüzeylerin birleşimlerinde veya metal aparatlarla yapılan montaj noktalarında bulunan boşluk veya yarıklar içerisinde oluşmaktadır. Oluşum mekanizması çukur korozyona ile aynıdır (Özer 2021). Aralık korozyonu metal yüzey ve metal olmayan materyal arasında oluşabilir korozyon malzemenin türüne, aralıkların yüzey geometrisine veya pürüzlülüklerine bağlı olarak değişmektedir (Yalçın ve Koç 1999, Harsimran ve ark. 2021). Kaplama altı korozyonu, aralık korozyonunun özel bir türüdür ve genellikle organik veya metal kaplama da bulunan çelik, Zn, Al ve Mg kaplamanın hemen altında oluşur (Özer 2021). Filiform korozyon da, aralık korozyonun bir türüdür ve kaplama altı korozyon olarak adlandırılabilir. Ancak filiform korozyonda kaplamanın zayıf bir noktasından başlayarak kaplama altına iplik benzeri şekillerde ilerler (Yalçın ve Koç 1999). Seçimli korozyon, alaşımı oluşturan metallerden aktif olanın diğerinden önce korozyona uğramasıyla meydana gelir. Buna en iyi örnek, pirinç alaşımı içerisindeki çinkonun bakıra göre daha aktif olması ve daha önce korozyona uğramasıdır (Özer 2021). Taneler arası korozyon, metal malzemenin tane sınırları boyunca meydana gelen korozyondur. Taneler arası korozyonun, Cr ve Ni-Cr çelikleri veya Al-Cu alaşımlarından görülür (Doruk 1972). En tipik örneği yüksek sıcalıklarda paslanmaz çeliğin içerisinde bulanan C ve Cr' un krom karbür (Cr-C) oluşturmasıdır. Krom karbür korozyona uğramaz ama taneler arası sınır bölgesinde birikerek metali zayıf hale getirir (Yalçın ve Koç 1999). Galvanik korozyon, elektrokimyasal korozyon anlatımında detaylı verilmiştir. Ancak kısaca iki farklı metalin bağlantısından oluşur ve bu tür korozyona çok rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı anot olur. Korozyonun gerçekleşmesi için bir elektrolit bulunması gerekir ve sadece anot korozyona uğrar. Galvanik korozyon hızı, iki metal arasındaki potansiyel farkla doğru orantılı şekilde değişmektedir (Harsimran ve ark. 2021, Balangao 2024). Erozyon ise metal yüzey ile aşındırıcı arasındaki hareket nedeniyle metal yüzeyin korozyona uğramasıdır (Harsimran ve ark. 2021). Bu tür korozyonda yüzeyde genel bir hasar olabileceği gibi sıklıkla yüzeyde çukurlaşmış bölgelerde oluşabilmektedir (Özer 2021). Gerilmeli korozyonu, hidrojen kırılganlığı ve yorulmalı korozyon çatlamaya neden olan korozyon türleridir (Özer 2021).



Şekil 2.13. Korozyondan korunma yolları (Özer 2021)

Korozyondan korunma yöntemleri 4 ana başlık altında toplanabilir (Özer 2021). Günümüz teknolojisinde yüksek performanslı anotların bulunmasıyla katodik koruma en güvenilir ve en ekonomik yöntem olmuştur (Yalçın ve Koç 1999). Korozyonun önlenmesinde yaygın olarak kullanılan katodik koruma yöntemdir. (Harsimran ve ark. 2021). Katodik koruma temelde elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Korozyon olayı anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonunun meydana gelmesiyle oluşur. Katodik korumada, korozyona uğrayan metal elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirilerek yüzeydeki anodik akımın giderilmesi sağlanır (Yalçın ve Koç 1999, Erol 2019). Bu şekilde metal yüzeyinde korozyon gerçekleşmez. Anodik koruma, katodik korumaya kıyasla elektrokimyasal açıdan daha farklıdır. Anodik korumada metal anodik yönde polarize edilerek yüzeyde koruyucu tabaka oluşması sağlanır. Anodik koruma pasifleştirme işlem olarak da bilinmektedir ve bu yüzden sadece pasifleşme özelliğine sahip metallerde uygulanır. Anodik koruma ile korozyon tamamen durdurulamaz sadece korozyon hızı yavaşlatılır (Yalçın ve Koç 1999, Erol 2019, Özer 2021). Elektrolit ile temas halindeki metaller için, ortamın kalitesini etkilemeyen küçük miktarlardaki katkı maddeleri, korozyonu azaltıcı sonuçlara yol açabilir. Örneğin, organik katkılar ile anodik veya katodik reaksiyonlar engelenebilirken, inhibitör kullanımıyla yüzeydeki bölgeler fiziksel olarak bloke edebilirler veya aktif olmayan bir katman oluşturmak için yüzeyle reaksiyona girebilirler (Hibbert 1993). Koruyucu kaplama yapılması korozyona karşı uygulanan başlıca yöntemlerden birisidir. Metalin, korozyon direnci ana metalden daha yüksek metalik, organik veya inorganik kaplamalarla korunması sağlanır (Özer 2021). Malzeme tasarımı ile korozyon hızı minimum düzeye getirilebilir. Bunun için korozif bir ortamda, iki farklı metalin teması engellenebilir veya çekme mukavemeti ve dayanıklılığı yüksek malzeme

seçimleri yapılabilir (Harsimran ve ark. 2021). Ancak bu önlem gereğinden kalın veya çok pahalı malzemelerin kullanılmasıyla oluşturulur (Yalçın ve Koç 1999).

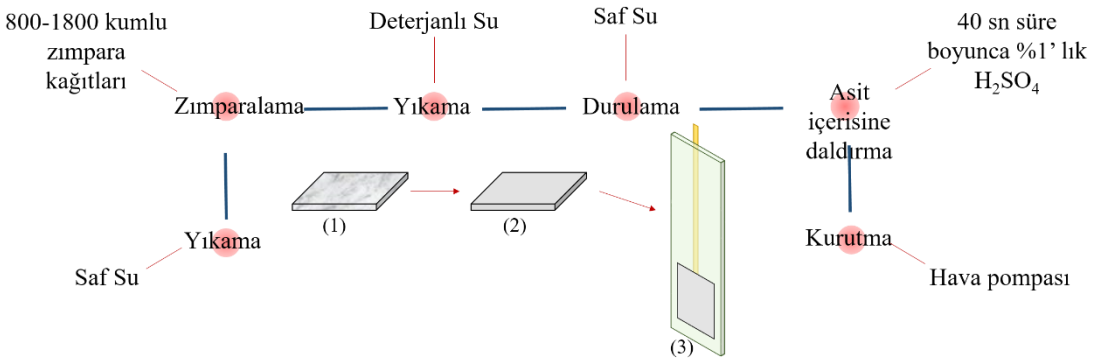
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi

Bu tez çalışmasında, Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe kaplamalar Titanyum (Ti) alttabaka üzerine elde edildi. Deneyler Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Nanomalzemeler Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan AMETEK firması tarafından geliştirilen Versastat 4 potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak elektrodepozisyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Kaplamaların elde edilmesinde yürütülen prosedür aşağıda ve Bölüm 4' de detaylı bir şekilde verildi.

3.1.1. Alttabakanın Depozisyona Hazırlığı

Elektrodepozisyon prosesindeki ilk adım, alttabaka yüzeyinin temizlenmesi veya hazırlanmasıdır. Depozisyonda kullanılan alttabaka üzerinde kir, yağ veya oksit tabaka bulunması sonuçların hatalı çıkmasına veya kaplamanın kusurlu oluşmasına neden olabilir. Bu yüzde kaplamaların büyütülme sürecinde, alttabakaların seçimi ve depozisyona hazırlanması oldukça önemlidir (Omar ve ark. 2021). Bu nedenle alttabaka depozisyondan öncesinde tamamen temizlenmiş olması gerekir. Bu çalışmada alttabaka olarak ~1,2×1,2 cm^2 alanında Ti plakalar kullanıldı. Ti alttabakalar Şekil 3.1' de gösterildiği gibi önce 800, 1000, 1500 ve 2000 numaralı zımpara kağıtları ile mekaniksel aşındırılarak temizlendi, deterjan ile ovularak yıkandı ve ardından saf su ile durulandı. Daha sonra yaklaşık 40 sn kadar %1' lik sülfürik asit (H_2SO_4) içerisine daldırıldı ve saf su ile durulandı. En son alttabakalar hava pompası yardımıyla kurutuldu. Depozisyon işlemi 0,6×0,6 cm^2 alana gerçekleştirildi. Depozisyon alanı dışında kalan kısımlar yalıtkan bir bantla kaplandı. Şekil 3.1(3) verilen bantlama işleminde olduğu gibi Ti plakanın arka yüzeyine bakır tel tutturularak iletkenlik sağlandı. Daha sonra hazırlanmış alttabaka kaplama çözeltisine daldırıldı.



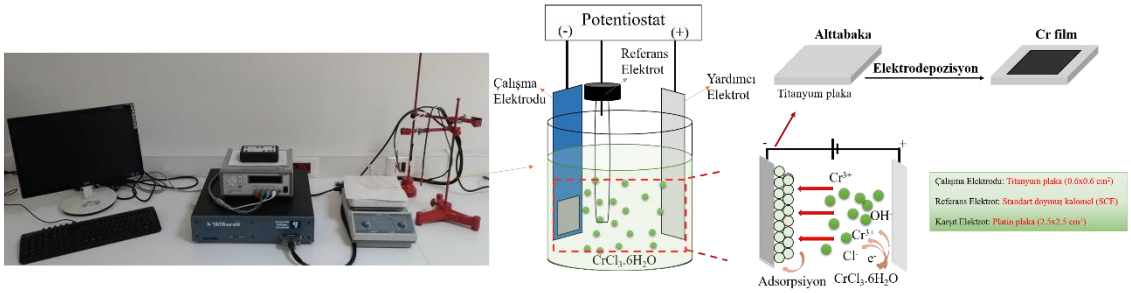
Şekil 3.1. Alttabakanın depozisyon için hazırlanması

3.1.2. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Üretilmesi

Cr ve Cr bazlı kaplamalar; malzemeye sertlik, korozyon direnci ve parlaklık özellikleri kazandırmasından dolayı endüstriyel uygulamalarda çok kullanılan metal kaplamalar arasında yer almaktadır. Cr kaplamalar, Cr^{6+} veya Cr^{3+} iyonlarına sahip çözeltilerinden elde edilir. Ancak Cr^{6+} içeren çözeltilerin toksik olması nedeniyle Cr^{3+} içeren çözeltilerin kullanımına ağırlık verilmiştir. Literatürde Cr^{3+} çözeltisinden elde edilen Cr kaplamaların dezavantajlarından da fazlaca bahsedilmektedir. Yayınlanmış verilere göre, Cr^{3+} kaplamalarında elektrodepozisyon sırasında oluşan çatlakların mekanik mukavemeti ve korozyon direncini azaltarak kaplama performansını ve ömrünü etkilemesi temel sorun olarak bildirilmektedir. Bölüm 1 ve 2' de detaylı olarak verilmiştir. Literatürde, elektrodepozisyon işleminin kullanılan banyo içeriğine, pH değerine, biriktirme potansiyeline veya akımına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, yapılan tüm deneysel işlemlerde çalışma elektrodu olarak Titanyum (Ti) plaka, yardımcı elektrot olarak Platin (Pt) ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) içeren üç elektrotlu sistem kullanıldı. Elektrokimyasal hücre içinde, potansiyel ve akım dağılımının homojen olabilmesi için çalışma elektrodu, yardımcı elektrotun tam karşısına yerleştirildi. Uygulanan potasiyelin deney boyunca mümkün olduğunca sabit kalması için referans elektrot çalışma elektrodunun mümkün olduğu kadar yakınına yerleştirildi.

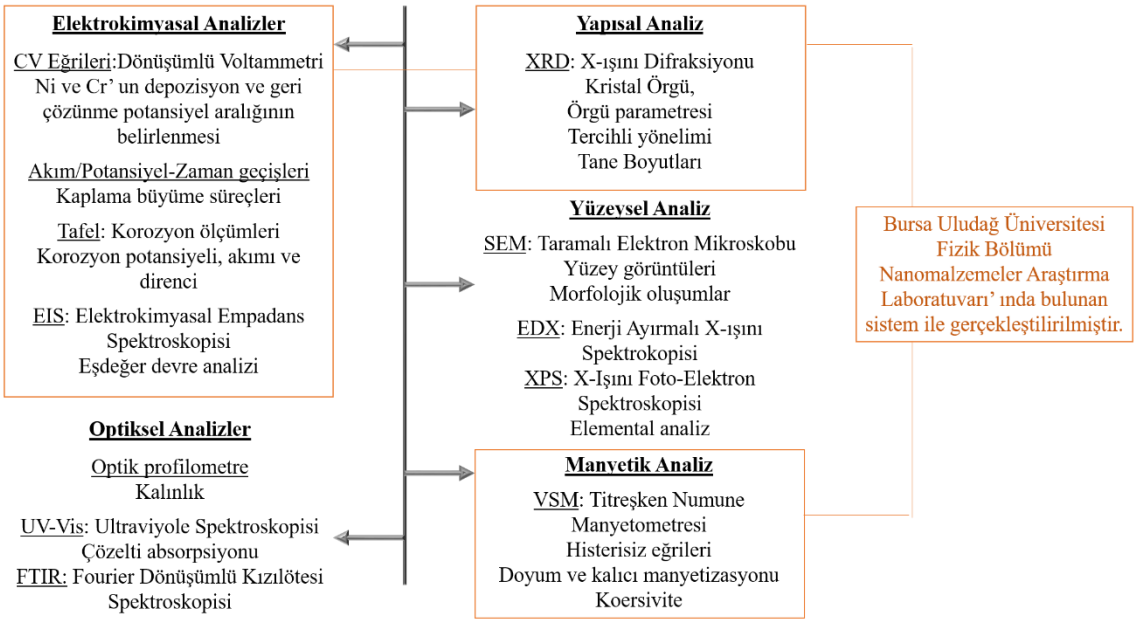
Şekil 3.2' de kullanılan elektrodepozisyon sisteminin fotoğrafı ve Cr kaplamalar için örnek bir şema gösterildi. Deneysel prosedürde kullanılan parametreler Bölüm 4' de detaylı bir şekilde verildi.



Şekil 3.2. Cr kaplamaların üretilmesinde kullanılan elektrodepozisyon sisteminin fotoğrafı ve düzeneğin şematik gösterimi

3.2. Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe Kaplamaların Karakterizasyonu

Elektrodepozisyondan önce Cr çözeltisi; ultraviyole görünür (UV-Vis) spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri (CV) ile analiz edildi. Elektrodepozisyondan sonra Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe kaplamaların, diğer elektrokimyasal analizleri ve karaketerizasyon analizleri yapıldı. Bu tez çalışmasında yapılan karakterizasyonlar aşağıdaki şekilde ayrıltılı bir biçimde verildi.



Şekil 3.3. Yapılan karakterizasyon işlemleri

3.2.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon

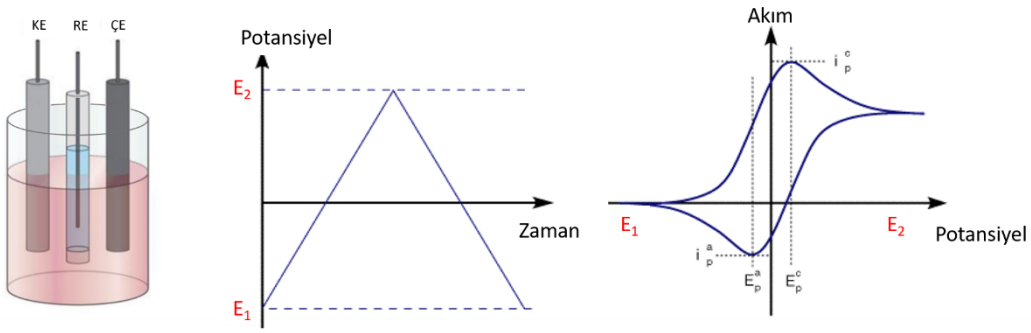
Bu tez çalışmasında, çözelti davranışının belirlenmesinde dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği; korozyon özelliklerinin belirlenmesinde ise açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektrokopisi (EIS) tekniği ve tafel ekstrapolasyonu yöntemi kullanıldı.

Dönüşümlü Voltametri (CV);

Voltametri, zamana bağlı olarak çalışma elektroduna belirli bir potansiyel uygulandığı ve sistem tarafından üretilen akımın ölçüldüğü elektrokimyasal yöntemlerdir (Scholz 2015, Shah ve ark. 2020). Bu genellikle potentiostat/galvanostat adı verilen bir cihazla yapılır ve voltametrik işlemin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre; bir çalışma elektrotu, bir referans elektrotu ve genellikle bir karşıt elektrottan oluşur. Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasına belirli bir potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasından geçen akım ölçülür (Skoog ve ark. 1998, Rusling ve Suib 1994). Çoğunlukla işlem sırasında oluşacak polarizasyonu artırmak amacıyla küçük yüzey alanına (genellikle birkaç mikrometre kareden milimetre kareye kadar) sahip mikroelektrotlar çalışma elektrodu olarak tercih edilirler (Taher 2017). İşlem sırasında uygulanan potansiyel değerine karşılık kaydedilen akım değerleri voltamogram eğrisini oluşturur. Bu sayede uygulanan potansiyel fark altında elektrot-çözelti arayüzlerindeki elektrot reaksiyonları incelenebilir (Aoki ve Chen 2018, Yamada ve ark. 2022). Potansiyelin farklı şekillerde uygulanması CV, doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri gibi farklı voltametrik teknikleri geliştirmiştir (Joshi ve Sutrave 2018). Bunlarında arasında CV karmaşık elektrokimyasal tekniklerden biri olmasına rağmen, birçok kimyasal sistemin hem kinetik hem de termodinamik detaylarını verdiği için elektrokimyasal analizler içinde en yaygın kullanılan tekniktir ve elektrokimyasal araştırmalarda ilk yapılan deneylerden biridir (Kissingerve Heineman 1983, Marken ve ark. 2010).

CV prensipte, potansiyelin üçgen dalga biçiminde uygulanmasına dayanır (Rusling ve Suib 1994). Şekil 3.4' de gösterildiği gibi potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlar (E_1) ve belirli bir tarama hızında dönüşüm potansiyeline (E_2) kadar ilerler. Dönüşüm

potansiyeline (E_2) ulaştığında, tekrar aynı tarama hızında başlangıç potansiyeline (E_1) geri döner. Bu şekilde döngü oluşturulur. Bu döngülerin sayısı bir ve daha fazla tekrarlanarak yapılabilir veya farklı tarama hızlarında gerçekleşebilir (Elgrishi ve ark. 2017, Joshi ve Sutrave 2018). Bu ölçüm potansiyel negatif yönünde yapılırsa, ileri tarama olarak adlandırılır ve ortamda indirgenme potansiyeline ulaşan iyonlar indirgenerek katodik akımını oluşturur. Bunun tam tersi potansiyel pozitif yönüne doğru yapılırsa, ters tarama olarak adlandırılır ve ortamdan oksidasyon potansiyeline ulaşan iyonlar anodik akımını oluşturur (Skoog ve ark. 1998). Elde edilen eğriler elektrodepozisyon işleminde uygulanacak parametrelerin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Bu eğriler ile çözeltide bulunan bileşenlerin indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri, bunların kaç adımda gerçekleşebileceği, geri çözünme potansiyelleri, oluşan ürünlerin kararlı yapıda olup olmadığı veya elektrot yüzeyine tutunup tutunmadığı gibi elektrokimyasal parametreler veya durumlar kolaylıkla yorumlanabilir (Şafak 2005, Yamada ve ark. 2022).



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametride uygulanan zamana bağlı potansiyel değişimi ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal yöntemler ile bir sistemin korozyon hızı veya korozyon mekanizması kısa sürede anlaşılabilir (Sabzi ve ark. 2019, Xia ve ark. 2022). Bu nedenle korozyon ölçümlerinde genellikle Tafel ekstrapolasyonu (TP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılır (Gerengi ve Kurtay 2014, Tait 2018).

Açık Devre Potansiyeli (OCP);

Elektrokimyasal ölçümlerden biri olan açık devre potansiyeli (OCP), korozyon analizlerinde kullanılan temel bir deneydir (Demir 2021). OCP ölçüm ile sistemin kararlı olup olmadığı, ne zaman kararlı duruma ulaştığı veya aktif/pasif davranışlar gibi farklı durumlar arasındaki geçişler hakkında kolaylıkla bilgi sağlanabilir (Ibrahimi ve ark. 2021). Metalin korozif çözeltiye daldırılmasından sonra metal/elektrolit arayüzünde oluşan elektrot potansiyeli, açık devre potansiyeli olarak adlandırılır, dolayısıyla bu potansiyel denge potansiyelidir (Fernández-Solis ve ark. 2016, Tait 2018, Yurdal 2019). OCP ölçümlerinde elektrokimyasal hücreye dışarıdan herhangi bir akım uygulanmaz ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında potansiyel değeri ölçülür (Ahadi ve Attar 2007, Fernández-Solis ve ark. 2016, Huang ve Zhang 2022). OCP ölçümleri genellikle korozyon deneylerinden önce belli sürede gerçekleştirilir ve bu süre boyunca sistem potansiyel değerlerini kaydederek OCP-zaman grafiklerini oluşturulur (Yurdal 2019). Bu süre korozyon sistemleri için 1 saat boyunca (çoğu elektrotun korozyon potansiyeli stabil olur) veya potansiyel sabit bir duruma gelene kadar sürer (Berradja 2019). Bunun nedeni bazı sistemler ölçüme başlandığında dengeden uzak olabilir ve dengeye gelebilmesi uzun sürebilmektedir. Bu yüzden OCP ölçümlerinin süresi değişiklik gösterebilir (Demir 2021).

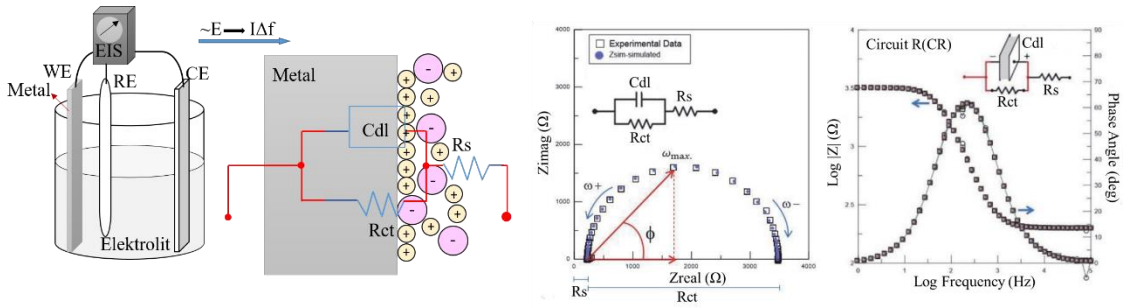
Bununla birlikte, korozyon olayı tek bir reaksiyonla gerçekleşmez. Elektrot yüzeyinde birden fazla elektron transfer reaksiyonu meydana gelir, bu yüzden açık devre potansiyeli, tüm eş zamanlı elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği tarafından tanımlanan karma bir potansiyel de olur (Fernández-Solis ve ark. 2016). Literatürde de OCP' in, sıfır akım potansiyeli, korozyon potansiyeli veya dinlenme potansiyeli gibi farklı adlandırılmaları mevcuttur (Tait 2018, Demir 2021). Ayrıca OCP ölçümü korozyon mekanizmasının yorumlanmasında yeterli olabilen bir ölçüm değildir. Bu yüzden OCP farklı ölçümlerin dayandığı bir sistemin potansiyelini bulmak için kullanılır. Özellikle Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde potansiyel, OCP' ine göre ayarlanır (Ahadi ve Attar 2007, Demir 2021).

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS);

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, bir malzemenin korozyon davranışını karakterize etmekte sıklıkla kullanılan bir elektrokimyasal ölçüm yöntemdir. EIS

yöntemi, yüksek ölçüm hassasiyetine sahiptir. Örneğin, metaller üzerinde oluşan ince oksit filmlerin özellikleri değerlendirilebilmekte, polimer katmanların veya boya kaplamalarının korozyondan dolayı yüzeysel bozulması izlenebilmekte, ara yüzeydeki iyon adsorpsiyonuna bağlı yüzey değişikliklerinin ve korozyon sürecinde metallerin kinetik reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde kullanılmaktadır (Brown 2018, Sabzi ve ark. 2019, Hernández ve ark. 2020). Tafel ekstrapolasyon yönteminden farklı olarak EIS yönteminde, korozyon mekanizması elektrot/çözelti arayüzünde gerçekleşen tepkimelerin bir eşdeğer devreye benzetilmesi esasına dayanır (Sabzi ve ark. 2019). EIS ölçümlerinde alternatif akım (AC) kullanır. Bu da DC ile çalışan diğer korozyon yöntemlerine (Tafel ekstrapolasyon veya polarizasyon direnci gibi) kıyasla yüzey yapısının bozulmamasını sağlar (Brown 2018).

EIS deneylerinde, bir potentiostat tarafından, elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan üç elektrotlu hücreye geniş frekans aralığında, küçük genlikli potansiyel uygulanır. Bu potansiyele karşılık çalışma elektrotu/çözelti arayüzeyinin tepkisi gerçek ve sanal bileşenlerden oluşan empedans olarak kaydedilir. Sanal empadansın gerçek empadansa bağlı değişimi Nyquist grafiğiyle, faz açısının frekansa bağlı değişimi Bode grafiğiyle verilir. Ancak çalışmalarda Bode grafiği dikey eksenlerine bağlı olarak iki farklı şekilde çizilebilmektedir. Diğer Bode grafiğinde, dikey eksende empedansın logaritmik değerleri yer alır (Şekil 3.5). Nyquist grafiğinde çözelti direnci ve yük transfer direnci; Bode grafiğinden elektrot yüzeyindeki ikili tabakanın kapasitans veya endüktif davranışı tayin edilebilir.



(a) (b)

Şekil 3.5. (a) Bir korozyon hücresi ve temsili eşdeğer elektrik devresi, (b) Nyquist ve Bode grafiği (Hernández ve ark. 2020)

Şekil 3.5' de en temel devre modeli olan Randles devresi göstermektedir. Randles devresi, genellikle kaplama yüzeyinde gerçekleşen karmaşık olayları tanımlamak ve simüle etmek için eşdeğer bir devre oluşturmanın başlangıç noktası olarak kullanılmaktır (Fernández-Solis ve ark. 2016). Burada R_s; çözelti direncini, R_{ct}; elektron yük transferinin direncini, C_{dl} ise çift tabakanın kapasitansı olarak bilinen (farad cinsinden) ve tüm korozyona uğrayan sulu sistemlerde mevcut olan, metal/elektrolit arayüzündeki elektrik yükü transferini temsil etmek için kullanılır. Bu üç pasif elemanın birleşimi, düzgün bir şekilde korozyona uğrayan metal için basit eşdeğer elektrik devresini sağlamaktadır (Sabzi ve ark. 2019, Hernández ve ark. 2020). Ancak EIS ölçümleri sıklıkla birden fazla zaman sabiti üretir. Bu durumlarda, verilerin yorumlanmasında zaman sabitlerini üreten farklı korozyon süreçlerini tanımlayabilmek önemlidir (Tait 2018).

Elektrokimyasal sistemin parametreleriyle empedans analizi arasındaki uyum da bu eşdeğer devreye dayanmaktadır. Korozyon akım yoğunluğu (I_{korr}) ile korozyon direnci arasındaki ilişki Denklem (3.1) kullanılarak bulunabilir (Sabzi ve ark. 2019).

$$I_{korr} = \frac{B}{R_p} \tag{3.1}$$

burada *B*, Denklem (3.2) ile verilir;

$$B = \frac{b_a b_c}{2{,}3(b_a + b_c)} \tag{3.2}$$

b_a ve b_c sırasıyla anodik ve katodik korozyon reaksiyonları için tafel eğimleridir. Her basit durum için çift katman kapasitans (*C*) belirtir. Eşdeğer bir devreye ilişkin empedans Denklem (3.3)' e eşittir (Sabzi ve ark. 2019).

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \tag{3.3}$$

ve Denkem (3.4) ve (3.5) dikkate aldığında, frekans fonksiyonlarının limiti Denklem (3.6)' deki şekilde sonuçlanır.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega C R_p)^2} \tag{3.4}$$

$$Z(j\omega) = -\frac{\omega {R_p}^2}{1+(j\omega C R_p)^2} \quad (3.5)$$

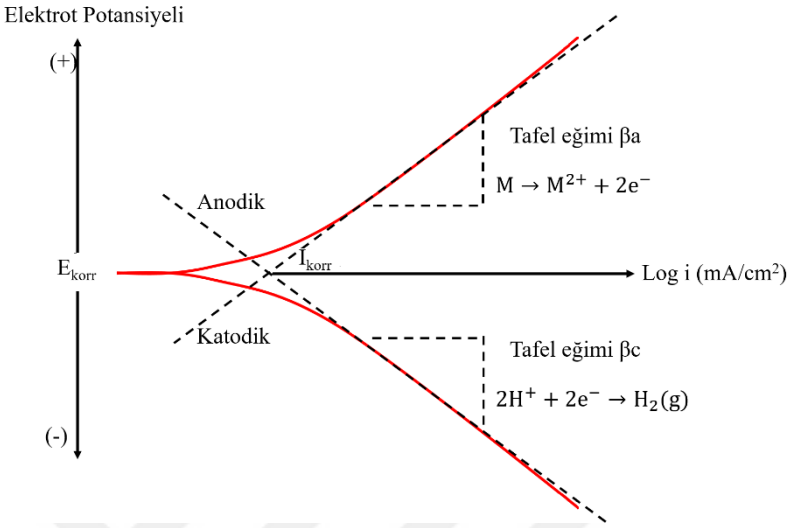
$$(Z' - R_s - \frac{R_p}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (3.6)$$

Nyquist grafiği yarım daire şekilde olur, Denklem (3.6) Nyquist denklemiyle ilgili bir yarım daire denklemidir; burada R_p (polarizasyon direnci), yarım dairenin çapıdır (Sabzi ve ark. 2019). Bazı durumlarda yukarıda verilen R_{ct} değeri ile aynıdır. Nyquist grafiğindeki yarım daire şekli, kapasitörün veya kapasitif reaktansın varlığından kaynaklanır ve yarım dairenin çapının büyümesi malzemenin korozyon direncinin arttığını gösterir (Tait 2018).

Tafel Ektrapolasyon Yöntemi (Tafel Eğrileri);

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, korozyon potansiyelinin ve akımının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal yöntemdir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde amaç, korozyona uğrayan metal veya metal yüzey için anodik ve katodik eğrilerin elde edilmesidir. Bu da açık devre potansiyeli göz önünde bulundurularak, sisteme potansiyel uygulanmasıyla anodik ve katodik bölgelerde oluşan akım değerlerinin belirlenmesi sağlanır (Yurdal 2019). Anodik bölgede polarizasyon elektrot potansiyelinin pozitif yönde, katodik bölgede polarizasyon negatif yönde yer değiştirmesiyle akım meydana gelir (Kaya 2023). Ancak tafel ölçümlerinde korozyona uğrayan yüzey yalnızca bir kez polarize edilir. Bunun nedeni Tafel ölçümleri sırasında yüzey pürüzlülüğünün değişmesi ve yüzeyde tahribata sebep olmasıdır (Sabzi ve ark. 2019). Elektrotta ölçülen potansiyel ve akım arasındaki ilişki polarizasyon (tafel) eğrisini vermektedir. Tafel eğrisi temelde Butler-Volmer denkleminden oluşturulur (Hiromoto 2010). Bu eğriler anodik ve katodik reaksiyonların her ikisinin dahil olduğu korozyon sürecini gösterir. En basit haliyle korozyon, numune ile çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen bir yük transferidir. Bu yaklaşım ile elde edilen sonuçlar, korozyon hızı ve diğer kinetik etkiler (β_a, β_c, E_{korr}, i_{korr}) hakkında bilgi verir. Şekil 3.6' da tafel eğrisi gösterilmiştir. Burada β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik yöndeki eğim, E_{korr} korozyon potansiyeli ve i_{korr} korozyon akımını ifade eder. Tafel eğrilerinde, anodik ve katodik polarizasyon eğrileri üzerindeki düz çizgilerin kesişimi, o sistem için korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğuna karşılık gelir

(Hiromoto 2010). Bu değerle kullanılarak numuneye ait korozyon direnci hesaplanabilir veya korozyon hızı bulunabilir.



Şekil 3.6. Tafel eğrisi ve sabitleri

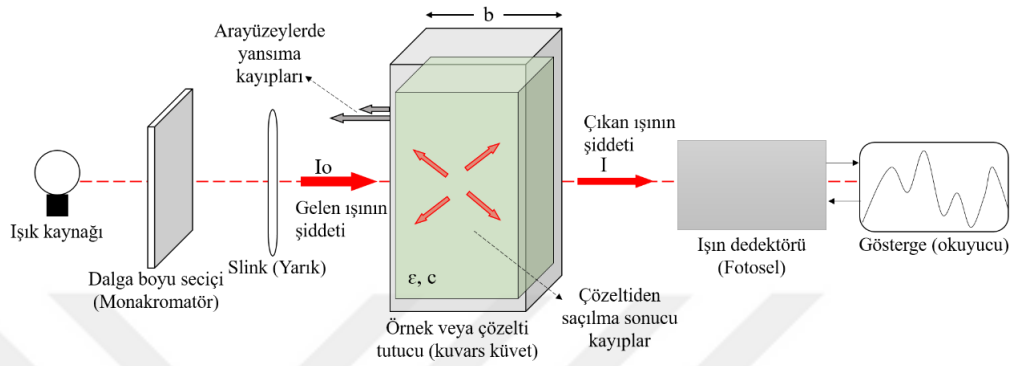
3.2.2. Optik Karakterizasyon

Optik yöntemler ile malzeme yüzeyine zarar vermeden ölçüm alınabilmektedir. UV (Ultraviyole) spektroskopisi ve FTIR (Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi) benzer amaç için kullanılmaktadır. Aralarındaki fark ise birinde Ultraviyole ve görünür ışık bölgeyi, diğerinde kızılötesini kapsamaktadır.

Ultraviyole Spektroskopisi;

UV-Vis spektrofotometresi, ultraviyole ve görünür ışık alanında kullanılan bir spektrofotometrik tekniktir. UV-vis spektroskopisi, numunenin kantitatif analizinin yapılmasında yaygın olarak kullanılır (Ateş 2018, Nandiyanto ve ark. 2023). Spektrofotometre düzeneği ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu veya küvet, dedektör ve okuyucudan oluşur (Şekil 3.7). İlk olarak ışık kaynağı tarafından sağlanan ışın demeti, monokromatör ile tek bir dalga boyuna dönüştürülür. Daha sonra ölçüm alınmak istenen ve küvette bulunan çözelti içine girer. Işın numuneden geçtikten sonra şiddeti dedektör tarafından tespit edilir ve okuyucuya elektrik sinyali şeklinde gönderilir (Nandiyanto ve ark. 2023). UV-Vis spektroskopisi, moleküllerin tek dalga boyundaki ışınları soğurulması prensibine dayanmaktadır. Buradaki soğurma daha çok

moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır (Efe 2022). İncelenecek çözeltinin yerleştirildiği küvet, genellikle sert plastikten ya da kuvarsdan yapılan özel dikdörtgen tüp şeklindedir. Bu küvetlerin UV-ışınını olumsuz etkilememesi için temiz ve yüzeylerinde çiziklerin olmaması gerekmektedir (Ateş 2018).



Şekil 3.7. UV-Vis spektrofotometresinin şematik gösterimi

Absorbsiyon süreci Lambert-Beer yasası ile açıklanmaktadır. Lambert-Beer yasasına göre; soğurma miktarı, çözeltinin konstrasyonuna ve ışın ışın yoluna (geçtiği çözelti kalınlığına ve küvet genişliğine) bağlıdır (Nandiyanto ve ark. 2023).

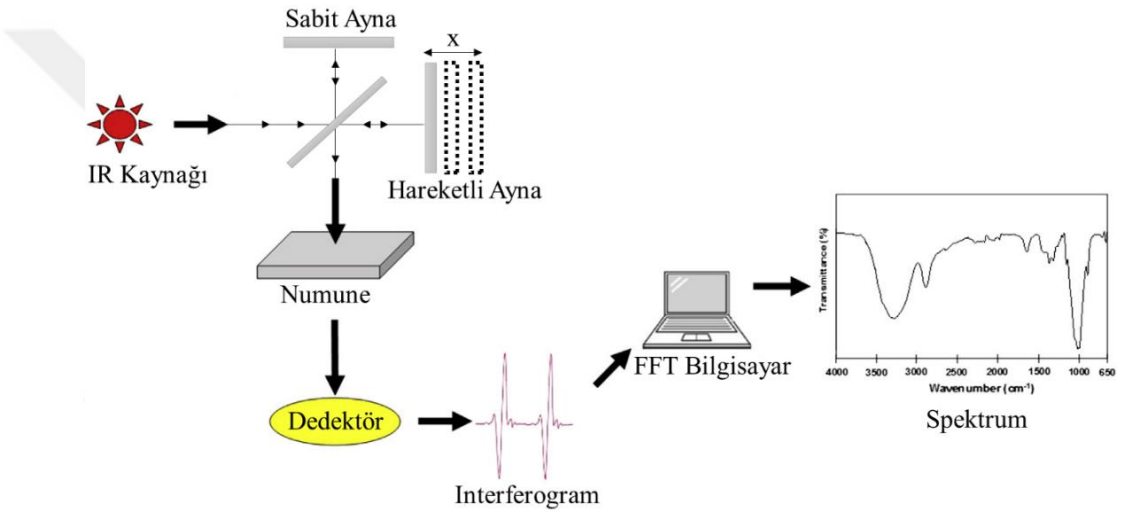
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c b \tag{3.7}$$

burada soğurma (A), geçirgenlik (T), gelen ışın şiddeti (I_0), geçen ışın şiddeti (I), absorpsiyon katsayısı (ε), çözelti konsantrasyonu (c), ışın yolu (b) şeklinde ifade etmektedir (Yıldız ve ark. 1997, Aldabib ve Edbeib 2020). ε sabiti çözelti konsantrasyondan ve yoldan bağımsızdır. Denklem (3.7)' e göre bir çözeltinin soğurma miktarı; ışığın çözelti içinde ilerdiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile doğru, geçen ışık şiddetiyle ise logaritmik ters orantılıdır (Aldabib ve Edbeib 2020).

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR);

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzemenin molekül veya bileşik yapısındaki bağların karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. FTIR, dipol momente sahip malzemelerin molekül içi bağlar üzerine gönderilen kızılötesi ışınlarının, bağların titreşim hareketleriyle soğurulmasına dayanır (Ateş 2018). IR bölgesi genellikle yakın IR (400-10 cm^{-1}), orta IR (4000-400 cm^{-1}) ve uzak IR (14.000-4000 cm^{-1}) olmak

üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır (Dutta 2017). Ancak bazı fonksiyonel grupların titreşim enerji durumundaki değişikliklere karşılık gelen geçiş enerjileri orta IR bölgesinde (4000-400 cm^{-1}) bulunur. Bu nedenle orta IR bölgesindeki absorpsiyon bandı molekül içinde belirli fonksiyonel grupların var olup olmadığını belirlemek için kullanılır (Mohamed ve ark. 2017, Erdoğan ve ark. 2017). FTIR spektrometresi basit olarak bir hareketli aynaya sahip Michelson interferometresidir. Bir ışın ayırıcı, sabit bir ayna ve ileri-geri hareket eden bir aynadan oluşur (Şekil 3.8). Burada bulunan aynalar ile optik yol farkına bağlı bir girişim sinyali üretilir ve dedektörler kullanılarak ölçülür (Aydoğan 2014, Mohamed ve ark. 2017).



Şekil 3.8. FTIR spektrofotometresinin bileşenleri ve şematik gösterimi

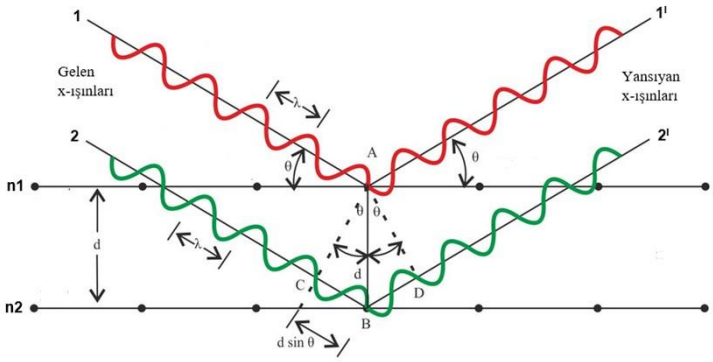
3.2.3. Yapısal ve Yüzey Karakterizasyon

Bir malzemede atomların düzeni, yapı içerisinde hangi konumlarda bulunduğu, homojen olmayan durumlar veya yapısal kusurlar malzeme karakterizasyonu ile belirlenebilir. Ancak çoğu durumda geleneksel cihazlar ile karakterizasyon yapmak malzeme özelliklerinin detaylandırılmasında yetersiz kalmaktadır. Örneğin, bir malzemenin kristal yapısı direkt olarak incelenmesi mümkün olsa bile, yapıların detaylı analizi ve yapısal parametrelerin tam olarak belirlenmesi X-ışını kırınım tekniğiyle sağlanmaktadır. Veya bir malzemenin yüzeyleri atomsal boyutlarda incelendiğinde, değişik boyutlarda oluşumları tespit edilebilmektedir (Goldstein ve ark. 1992, Aydoğan 2015).

X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi;

X-ışını spektroskopisiyle farklı ortamlardaki kristal olan veya olmayan malzemelerin fiziksel ve elektronik yapıları hakkında bilgi sağlanabilmektedir. Bir kristal malzeme de atomlar periyodik bir düzene sahiptir ve yapı analiziyle kırınım deseni elde edilmektedir. XRD tekniğinde, malzeme bir kolimatörden geçirilen 0.5-2 Å arasında dalga boyuna sahip bir X-ışını demetine maruz bırakılır. X-ışınlarının dalgaboyu hem atomlar arası mertebede olduğundan hem de malzemeye yapısal bir zarar vermediğinden malzemelerin yapısal karakterizasyonunda en yaygın kullanılan teknik XRD yöntemidir. X-ışını kırınım analizi, malzemenin kristal durumu (amorf, tek kristal veya polikristal olma), kristal bozukluğu, tercihli yönelimi, örgü değerleri, tane sınırları, mevcut faz durumları gibi birçok yapısal parametrenin bulunmasını mümkün kılmaktadır (Turton 2005, Dikici 2012).

Kristallerin X-ışını kırınım, 1912 yılında Max Van Laue tarafından keşfedilmiş ve W. L. Bragg tarafından tanımlanmıştır (Cullity 1978, Aydoğan 2015). Bragg, bir malzemenin kırınımına uğrayabilmesi için gerekli olan geometrik şartları ilk kez ortaya çıkarmış ve daha sonra yapısal parametrelerin belirlenmesinde Bragg yasası kullanılmaya başlamıştır (Köksal ve Köseoğlu 2015).



Şekil 3.9. Kristalde X-ışını kırınımı mekanizması

Şekil 3.9' de gösterildiği gibi, aralarında *d* kadar mesafe bulunan iki paralel düzleme λ dalga boyuna sahip bir X-ışını θ açısıyla gönderilse, X-ışını kristalden θ açısı yapacak şekilde yansır (Snell yasasına göre). (Dikici 1993). Bragg yasası [Denklem (3.8)], kristalden yansıyan ışınların kırınıma uğraması için yapıcı girişim oluşturması ve birbirini

kuvvetlendirmesi gerektiğini bunun da ancak aralarındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olmasıyla sağlanabildiğini ifade eder (Köksal ve Köseoğlu 2015).

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{3.8}$$

burada *d* kristal düzlemler arasındaki mesafeyi, θ numune yüzeyi ile gelen X-ışını demeti arasındaki açıyı (Bragg açısı), λ gelen X-ışınının dalga boyunu ve *n* ise tam sayı veya yansıma mertebesini göstermektedir (Hacıismailoğlu 2010). Bragg yasasının koşulları sağlandığında kırınım meydana gelir. Tek dalga boylu X-ışını, rastgele bir θ açısıyla kristale gönderilirse kırınım meydana gelmez. Bunun nedeni Bragg yasasının kristal için, λ ve θ üzerine bazı sınırlayıcı koşullar koymasıdır. Bragg yasasının gerçekleşmesi için ya λ' nın ya da θ' nın sürekli olarak değişmesi gerekir. Bu yüzden X-ışınları kırınımı analizinde; Laue yöntemi, döner kristal yöntemi ve toz (Debye-Scherrer) yöntemi olmak üzere üç farklı yöntem kullanılmaktadır (Cullity 1978, Aydoğan 2014). Bu yöntemler arasında malzemeye göre yapı analizine uygun kırınım tekniklerinin kullanılması gerekir. Ama malzemede özel bir durum yoksa ve polikristal yapıların belirlenmesinde genellikle toz (Debye-Scherrer) kırınım yöntemi en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde, λ sabit ve θ değişkendir ve kırınım deseni saçılma açısının fonksiyonu olarak saçılan X-ışını şiddetinde pikler halinde oluşur (Durlu 1992). XRD deseninde piklerin dar/geniş ya da sönük/keskin olması kristal durumunu hakkında bilgi verir. Eğer pikler dar ve keskin bir şekilde meydana gelmişse, bu kristalleşme düzeyinin iyi olduğunu göstermektedir (Bilgin 2003). XRD desenlerinde birden daha fazla kırınım pik olması malzemenin taneciklerinin farklı kristalografik yönelimlerine sahip olduğunu ve bu yapının polikristal olduğu anlamına gelir. Polikristal filmler tane sınırlarıyla çevrili, rastgele kristalografik yönelimlere sahiptir ve çok sayıda kristalden oluşur. Ancak, rastgele taneler az ya da çok miktarda aynı kristalografik yönelime sahip olabilirler. Bir polikristalin, çok sayıda kristalitinin aynı yönelime sahip olma durumu tercihli yönelim olarak isimlendirilir (Cullity 1978). Bir malzeme de birden fazla yönelim oluşursa, her bir yönelim için yapılanma katsayısı *TC* (Texture coefficient) hesaplanır ve yapılanma katsayısının büyük olduğu değer malzemenin tercihli yönelimini vermektedir. Yapılanma katsayısı (*TC*);

$$TC_{(hkl)} = \frac{{}^{I_{(hkl)}}/_{I_{0(hkl)}}}{{}^{1}/_{N}\left[\sum N^{\,{}^{I_{(hkl)}}/_{I_{0(hkl)}}}\right]} \tag{3.9}$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Burada $TC_{(hkl)}(hkl)$ yöneliminin yapılanma katsayısı, $I_{(hkl)}$ kırınıma uğrayan x-ışını şiddeti, $I_{0(hkl)}$ gelen X-ışını şiddeti ile N ifadesi malzemedeki tanecik yönelim sayısını ifade etmektedir (Vicenzo ve Cavallotti 2004). Bir malzeme için tanelerin büyüklüğünün, malzemenin sahip olduğu diğer özellikler üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Cullity 1978). Kristal bir malzemede tane büyüklüğü Scherrer bağıntısı olarak bilinen,

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.10}$$

ifade kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada D tane büyüklüğü, β maksimum şiddetli pikin yarı pik genişliği (radyan olarak) değeridir (Cullity 1978). XRD desenlerinde piklerin açı değerlerine karşılık iki kristal düzlem arasındaki mesafe (d) hesaplanır ve malzemenin örgü parametreleri, d ile ilişkilidir. Kristal düzlemleri arasındaki d_{hkl} mesafesi, hem (hkl) Miller indislerinin ve hem de (a, b, c, α, β, γ) örgü sabitlerinin bir fonksiyonudur. Kübik bir yapıya sahip olan malzemenin örgü sabitleri (a=b=c) şeklindedir ve örgü sabitlerinin hesaplanması için;

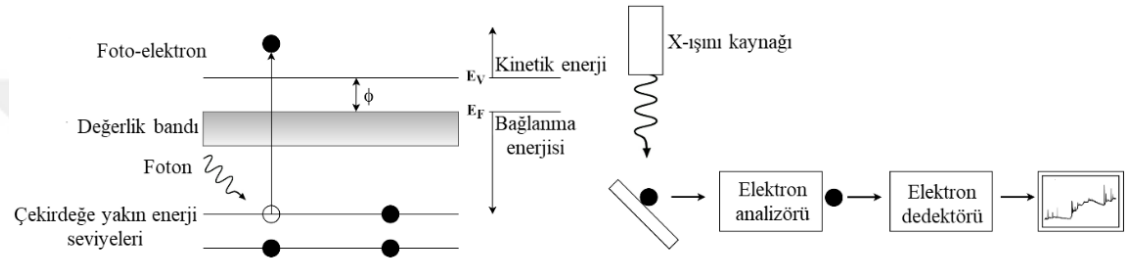
$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{3.11}$$

bağıntısı kullanılır (Cullity 1978, Köksal ve Köseoğlu 2015).

X-Işını Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS);

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen X-ışını fotoelektron spektroskopisi, fotoelektrik etkinin yüksek enerjili versiyonudur. Öncelikle numune yüzeyindeki element bileşimi ve elementlerin oksidasyon durumu hakkında bilgi elde edilmesinde kullanılmaktadır (Schroder 2016, Erdoğan ve ark. 2017). Şekil 3.10' da enerji-bant diyagramı ve XPS tekniğinin şematik hali gösterilmektedir (Güneş 2022). Bu teknikte düşük enerjili X-ışınlarıyla (enerjileri ~6 keV' den düşük) numunenin çekirdek seviyelerindeki elektronlar etkileşime girer, gönderilen X-ışını fotonlarının enerjileri bağlanma enerjisini aşarsa, elektronlar yörüngeden yayılabilir ve yayılan elektronların

kinetik enerjisi bir dedektör tarafından kaydedilir (Schroder 2016, Stevie ve Donley 2020). Ancak 1 ile 2 keV enerjiye sahip X-ışınları numuneden fotoelektronları çıkarabilmektedir (Schroder 2016). Böylece, XPS spektrumu sağlanmış olur. XPS' de fotoelektronların yoğunluğu kinetik enerjilerinin bir fonksiyonu olarak ölçülür (Erdoğan ve ark. 2017). Ayrıca, XPS' de düşük enerjili X-ışınlarının kullanılması nedeniyle, yayılan fotoelektronlar yüzeyden 0,5-5 nm derinlikte gerçekleşir ve numuneye zarar vermez. Bu yüzden XPS analizi, numune yüzeyine duyarlı bir analizdir (Aydoğan 2015, Güneş 2022).

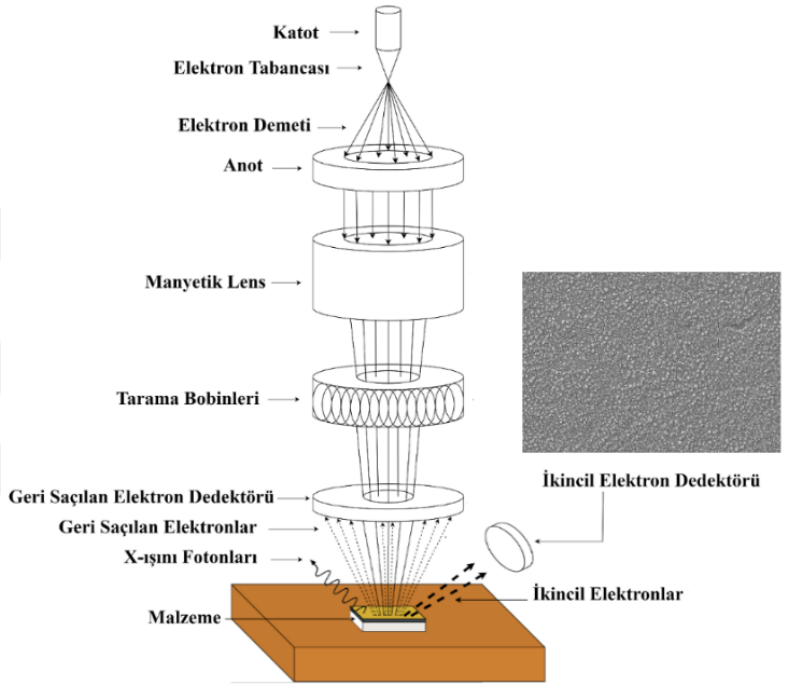


Şekil 3.10. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde elektronik süreci ve XPS ölçüm şeması (Güneş 2022)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX);

SEM, malzemelerin yüzey özelliklerini karakterize etmek için en yaygın olarak kullanılan araçlarından biridir (Ebnesajjad 2011). SEM cihazında yüzeyleri görüntülemek için ışık yerine elektronlar kullanılmakta, yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilebilmektedir (Schroder 2006). SEM ile malzeme yüzeyine belli bir büyüme oranından odaklanır ve görüntü alınır. Ayrıca, malzeme döndürülerek malzemenin ya da malzeme içindeki farklı ara tabakaların kesit görüntüleri elde edilebilmekte ve kalınlıkları hakkında bilgi sağlanabilmektedir (Aydoğan 2014). SEM cihazlarının birçoğunda enerji dağılımlı X-ışını dedektörleri bulunur. Bu sayede analizler sırasında yüzeyden odaklanılan bölgenin elemental bileşim analizi yapılabilmektedir (Schroder 2006, Güneş 2022). SEM basit haliyle Şekil 3.11' de gösterilmiştir. SEM prensip de yüksek enerjili elektron demetinin malzeme yüzeyine gönderilmesine ve yüzey-elektron demeti arasındaki fiziksel etkileşimlerle ortaya çıkan sinyal değişimleri ile malzemenin kimyasal bileşimi, yüzeyin haritasi, kristal yapısı gibi önemli bilgilerin elde edilmesi esasına dayanır (Aydoğan 2015). SEM cihazı; bir elektron tabancası, bir mercek sistemi, tarama bobinleri, bir

elektron toplayıcı ve bir katot ışın görüntüleme tüpünden meydana gelmektedir. Bu teknikte elektronlar, termoiyonik veya alan emisyonu yoluyla anot ve katot arasında 1-15 kV' luk gerilim ile hızlandırılmaktadır (Schroder 2006, Aydoğan 2014). Hızlandırılmış elektronlar ile numune arasında fiziksel etkileşimler sonucu oluşan ikincil elektronlar genellikle görüntülerin oluşmasında kullanılmaktadır. İkincil elektronlar birkaç Å' dan daha büyük olmayan derinlikten gelen elektronlardır (Aydoğan 2014, Ateş 2018).

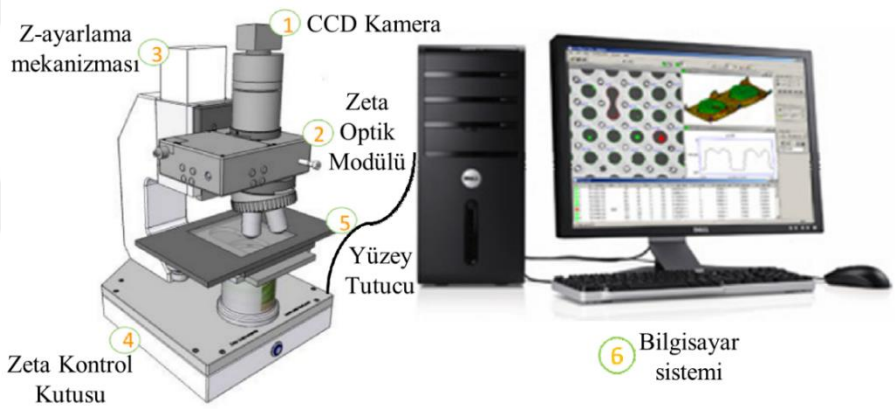


Şekil 3.11. SEM sisteminin şematik gösterimi (Güneş 2022)

Malzemelerin, SEM görüntülerinin net olarak elde edilmesi için elektron demetinin malzeme yüzeyini düzgün taraması gerekmektedir. SEM analizinde yüzeyin temiz ve iletken olması önemlidir. Bu yüzden, hemen hemen tüm numuneler SEM ölçümünden önce bir hazırlama prosedürü uygulanmaktadır (Erdoğan ve ark. 2017). Örneğin yüzden iletken olmayan yüzeylere ince bir iletken tabaka ile kaplamalanır. Bu işlem uygulanmazsa, yüzeyler SEM' de beyazımsı veya parlak görünebilmektedir. Biyolojik numunelerin bir çoğu ise kurutma işlemine maruz bırakılır (Ebnesajjad 2011, Aydoğan 2015, Güneş 2022). SEM cihazında incelenecek malzemenin kalınlığı önemli değildir ve ölçüm esnasında yüzeye herhangi bir zarar gelmemektedir.

Optik Profilometre;

Profilometre, malzeme yüzeyinin topografik verilerinin elde edilmesinde kullanılan tekniklerden biridir. Genel olarak temaslı ve temassız profilometre olarak iki tür bulunmaktadır. Temaslı profilometreler numunenin yüzeyine dokunulması gereken bir proba sahiptir. Bunların doğruluğu çok yüksek olmasına rağmen oldukça pahalıdır ve bazı durumlarda yüzeyi çizerek numuneye zarar verebilir. Temassız profilometrede birçok teknik bulunmaktadır (Wieloszyńska ve Strąkowski 2016). Bu yöntemler arasında optik profilometre, malzeme yüzeyine temas eden bir probunun olmamasından dolayı ölçüm sırasında numune üzerinde tahribata neden olmaz. Şekil 3.12 gösterildiği gibi, numune belirlenen dikey (veya Z) aralıkta taranır ve her Z konumunda, XY konumu ve Z yüksekliği kaydedilir. Bu sayede yüzeyin iki ve üç boyutlu profil görüntüleri elde edilir (Raval ve Burkul 2024).



Şekil 3.12. Optik profilometre sisteminin şematik gösterimi (Raval ve Burkul 2024)

Ortaya çıkan görüntüde, tüm yüzey net bir şekilde görülebilmektedir. Kalınlık değerlerinin belirlenmesi sırasında malzeme ve referans tabanın görüntüde yer alması gerekir. Malzemenin kenar taraflarından içe doğru hat üzerinden ölçüm yapılır ve kalınlık yükseklik farkına bakılarak bulunur.

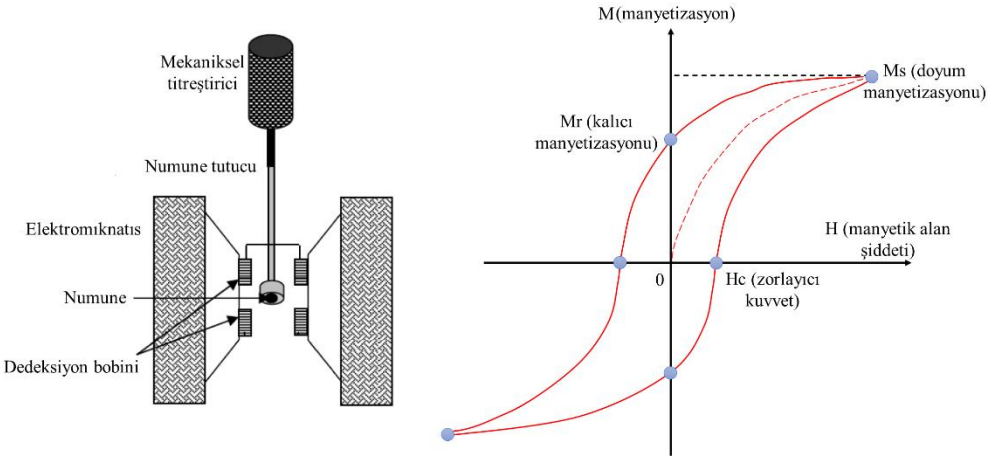
3.2.4. Manyetik Karakterizasyon

Titreşken numune manyetometresi (VSM);

Titreşken numune manyetometresi (VSM), belli bir frekans ile titreşen malzemenin uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği tepkiyi manyetik momente çevirerek ölçen bir

sistemdir. Birim kütle başına veya hacim başına manyetik moment, mıknatıslanma (M) olarak tanımlanır ve hesaplanır. Şekil 3.13' de VSM cihazının şematik yapısı verilmektedir (Hacıismailoğlu 2010). Uygulanan manyetik alana (H) karşı malzemenin gösterdiği mıknatıslanma değeri (M) grafikleri oluşturur. Bu eğriler malzemenin manyetik özellikleri hakkında detaylı bilgi sağlamasına yardımcı olur.

Tüm maddeler manyetik özellik göstermesine rağmen bazı maddelerde manyetik özellik daha baskındır. Bu fark maddelerin atomik manyetik momentinin etkileşim halinde olmasıyla oluşur. Malzemelerin manyetik davranışlarına göre diamanyetizma, paramanyetizma ve ferromanyetizma olarak ayrılır. Bunların arasında ferromanyetizma, ferrimanyetizma ve antiferromanyetizma olarak sınıflandırılabilir. Paramanyetizma ve diamanyetizma manyetik olarak düzensizdir. Ferromanyetizma kendiliğinde doğal manyetizasyona sahip olan Fe, Co ve Ni gibi malzemelerdir. Paramanyetik malzemelere kıyasla ferromanyetik malzemelerde çok güçlü atomik moment etkileşimi bulunur. Ferrimanyetizma ve antiferromanyetizma ise malzemeler belli bir kritik sıcaklık altında manyetik düzene sahiptir. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler genellikle manyetik malzemeler, diğer üç gruptaki malzemeler çok zayıf veya manyetik olmayan olarak bilinir. Ferromanyetik malzemeler, Şekil 3.13' deki gibi histerisis eğrisi çizer. Aslında bu eğri malzemenin manyetik yoğunluğu (M) ile mıknatıslanma kuvveti (H) arasındaki ilişkiyi vermektedir.



Şekil 3.13. VSM cihazının şematik hali ve örnek histerisis eğrisi (Hacıismailoğlu 2010)

Histeresis eğrisinde (Şekil 3.13) 0 noktası yani eksenlerin kesim noktası, mıknatıslanmanın olmadığı ya da malzeme üzerine hiçbir kuvvetin etkili olmadığı durumdur. Dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı numunenin manyetik momenti maksimum değere ulaşır. Bu noktaya doyum manyetizasyon (M_s) noktası denir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ölçülen manyetik momente de kalıcı manyetizasyon (M_r) denir. Manyetizasyon değerini sıfır yapabilmek için uygulanan ters yöndeki manyetik alana ise zorlayıcı alan (H_c) adı verilir (Aydoğan 2015). M-H eğrilerinden koersivite, doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon ve karelik derecesi kolaylıkla elde edilebilir (Hacıismailoğlu 2010). Ayrıca histeresis eğrisinin geniş veya dar olması, malzemenin mıktanıslık özelliği hakkında bilgi verebilir. Histeresis eğrisinin dar olması malzemenin yumuşak mıknatıslanma özelliğine sahip olduğunu gösterir. Bu durumda malzeme kolay mıknatıslanır ve zayıf kalıcı mıknatıslık özelliği gösterir. Histeresis eğrisinin geniş olması da, malzemenin sert mıknatıslanma özelliği olduğunu gösterir ve zor mıknatıslanır. (Serway ve Beichner 2009).

4. BULGULAR

Literatürde Cr' un direkt olarak krom klorür çözeltisinden elde edilmesinin zor olduğu ve Cr kaplamaların en önemli karakteristik özelliğinin elektrodepozisyon sırasında oluşan çatlaklar olduğu vurgulanmıştır. Bölüm 2' de elektrodepozisyon yönteminde katmanlı ya da fonksiyonel olarak yapılan kaplamalar ile korozyona sebep olan yüzey çatlakları ve yüzey homojensizlikleri minimum düzeye indirilebildiği belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında; ilk olarak Cr kaplamaların elde edilmesinde depozisyon sırasında çeşitli işlemler uygulanarak yüzey çatlaklarının boyutlarının mümkün olduğunca düşürülmesine veya bu çatlakların yok edilmesine ve korozyon direncini artırmaya yönelik çalışmalara ağırlıklı verildi, daha sonra da deneysel parametrelerin optimizasyonu sağlandı.

4.1. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr Kaplamalar

Cr^{3+} çözeltilerinden elde edilen kaplamaların ardışık iki indirgenme tepkimesi sonucu gerçekleştiği literatürde ortaya koyulmuştur (Baral ve ark. 2005, Bertero ve ark. 2019, Katori ve ark. 2023, Protsenko ve ark. 2023). İndirgenme $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ ve $Cr^{2+} \rightarrow Cr$ veya $Cr^{3+} \rightarrow Cr$ şeklinde meydana gelmektedir (Denklem (2.34)-(2.36) ifade edildi). Cr' un üretilmesi sırasında oluşan problemleri gözlemlemek ve üretim aşamalarını detaylı takip etmek amacıyla sadece Cr kaynağından ($CrCl_3.6H_2O$ tuzu) oluşan bir çözelti ile Cr depozisyonu gerçekleştirildi. 50 mL çözelti için 5 gr $CrCl_3.6H_2O$ kullanıldı. Kullanılmamış çözeltinin pH'ı 2,7 ± 0,1 olarak ölçüldü. Tüm deneylerde çözücü olarak ultra saf su (R = 18,2 MΩ, Elga Flex sistemi) kullanıldı. Elektrodepozisyon işlemi, 3 elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede bilgisayar kontrollü Versastat 4 potentiostat/galvanostat ile gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu olarak Ti, karşıt elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Tüm potansiyel değerleri SCE' ye göre ölçüldü. Kaplama öncesinde alttabakalar Bölüm 3' de verilen alttabaka hazırlama prosedüründen geçirildi. Cr kaplamaların elektrodepozisyonu için çözeltiye 5 sn ile 30 sn arasında değişen aralıkla -0,7 V potansiyel uygulandı. Daha sonra 50 nm' den 1000 nm' e değişen ara katman kalınlığı elde edilene kadar metalik Cr için -1,8 V potansiyel uygulandı. Bu şekilde ikili potansiyel döngüsü tasarlandı ve iki ayrı seri oluşturuldu. Cr kaplamaların üretilmesi sırasında, döngüler toplamda 2 μm kalınlığa sahip olacak şekilde tekrarlandı. Bazı kaplamalarda döngü değerini korumak için 2 μm

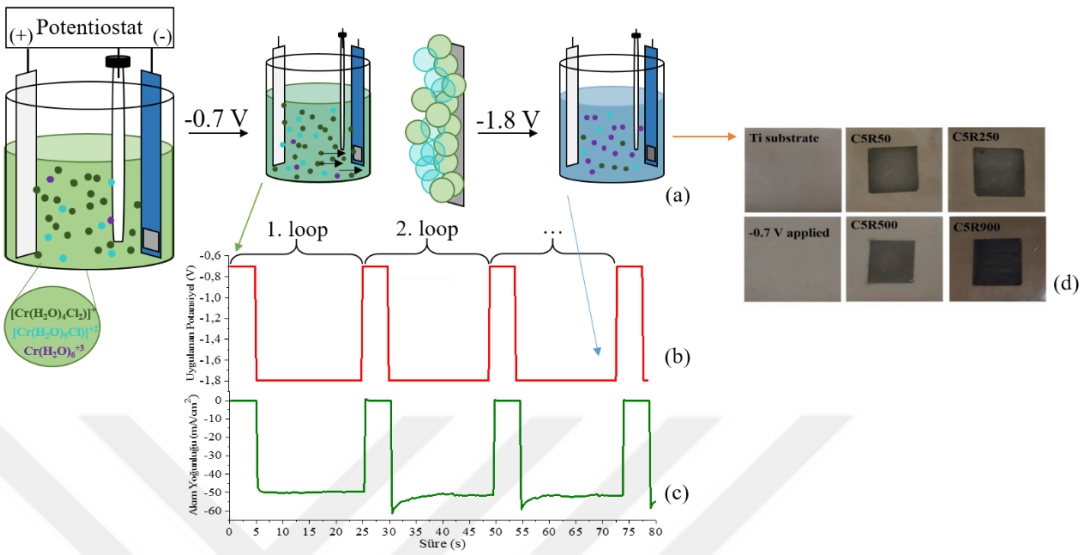
kalınlığına yakın değerlerde üretim yapıldı. Ek olarak kıyaslama yapmak için tek katmanlı (-1,8 V deposizyon potansiyeli, 2 μm kalınlık) kaplama da elde edildi. Burada kaplama kalınlığı nominal kalınlık (t) olarak adlandırıldı ve Denklem (2.4)' de verilen Faraday Yasası kullanılarak hesaplandı. Üretilen Cr kaplamaların daha sonraki analizler sırasında karışmasını engellemek amacıyla deneylerde kullanılan süre ve katman kalınlığına göre kodlar verildi. Ayrıca üretimden sonra bu iki seri hava ortamında kurumaya bırakıldı ve bu kaplamaların kodlarının devamına da yaşlanmış eklemeleri yapıldı. İkili potansiyel döngü parametreleri ve kaplama kodları Çizelge 4.1' de özetlendi.

Çizelge 4.1. Cr kaplamaların üretim parametreleri

Numune Adı	1		2		Nominal kalınlık (μm)
	1.potaniyel (V)	Uygulama süresi (s)	2.potaniyel (V)	Katman kalınlığı (nm)	
CR18	-	-	-1,8	-	2
C5R500	-0,7	5	-1,8	500	2
C10R500		10			
C15R500		15			
C30R500		30			
C5R50	-0,7	5	-1,8	50	2
C5R100				100	2
C5R250				250	2
C5R500 (tekr)				500	2
C5R750				750	2,25
C5R900				900	1,8
C5R1000				1000	2

Şekil 4.1(a)' da verilen şematik diyagramdaki gibi, Cr kaplamalar Cr^{3+} iyonları ($CrCl_3.6H_2O$ tuzu) içeren sulu çözeltiden elde edildi. Şekil 4.1(b)' de gösterildiği gibi sırasıyla Cr^{3+}'ün Cr^{2+}'e indirgenmesi için -0,7 V ve ardından metalik Cr'a indirgenmesi için -1,8 V potansiyel uygulandı. Elektrodepozisyonun ilk 80 sn' deki iki potansiyel değerine karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri Şekil 4.1(c)' de verilen grafikte gösterildi. Şekil 4.1(d)' de bazı Cr kaplamaların görüntülerinin yanında, elektrodepozisyondan önceki ve -0,7 V uyguladıktan sonraki Ti alttabakanın görüntüsü verildi. -0,7 V uygulanan alttabakanın yüzeyinde birikinti veya tutunma gözlenmedi. Literatürde korozyon çalışmaları için çoğunlukla Fe veya Cr içeren çelik alttabakalar

yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bizim çalışmamızda, büyütülen Cr' un elementel ve yapısal olarak belirlenmesi için Ti alttabaka bilinçli olarak kullanıldı.



Şekil 4.1. (a) Elektrodepozisyonun şematik diyagramı, (b) Cr kaplama sırasında kaydedilen potansiyel-zaman ve (c) C5R250 kodlu kaplamanın uygulanan potansiyele karşı akım yoğunluğu-zaman geçişleri, (d) Bazı Cr kaplamaların ve Ti alttabakanın görüntüleri

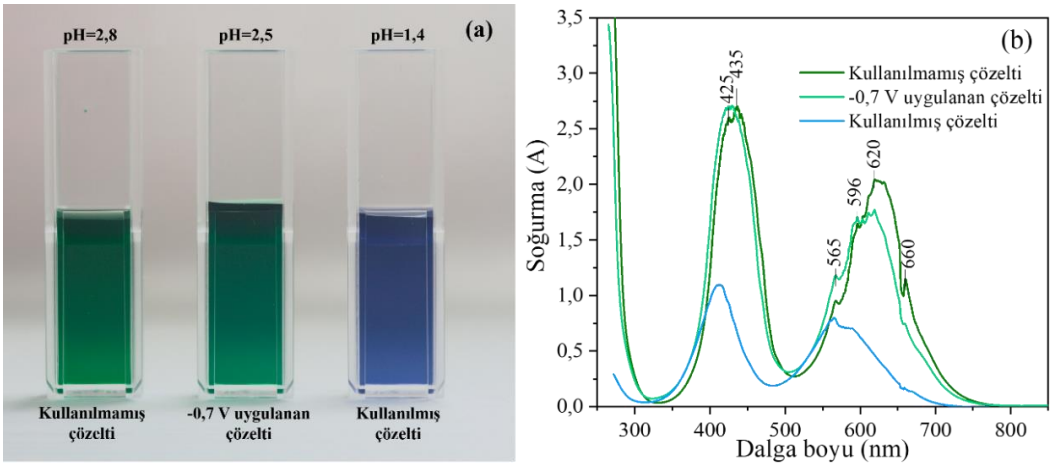
4.1.1. Cr Çözeltilerinin UV-Vis Spektroskopisi Sonuçları

Cr^{3+} iyonları içeren çözeltiler oda sıcaklığında Ocean marka optik flame spektrometresi ile 1 cm optik yol uzunluğuna sahip kuvars küvette gerçekleştirildi. Soğurma spektrumlarında net pikler elde etmek için Beer-Lambert Kanununa uyularak çözeltiler dört kez seyreltildi.

Şekil 4.2(a)' da kullanılmamış çözeltinin (pH 2,8); -0,7 V uygulanan çözeltinin (pH 2,5) ve kullanılmış çözeltinin (pH 1,4) görüntüleri gösterildi. Daha önceden klorür ligandlarının su molekülleriyle yer değiştirmesinden kaynaklı çözelti renginde soluklaşma olduğu belirtilmiştir (Magini 1980, Głód ve ark. 1996, Diaz-Moreno ve ark. 1996, Mandich 199). Bu durum Şekil 4.2(a)' da net olarak görüldü. Şekil 4.2(b)' de, bu çözeltilerin soğurma spektrumları verildi. Çözeltilerdeki renk farkı, ligand tipinden kaynaklanmaktadır. Bu ligandların varlığı ve soğurma pik pozisyonları UV-Vis spektroskopisi ile belirlendi (Del Pianta ve ark. 2018). Spektrumdan 425 nm ve 600 nm' de iki geniş soğurma bandı oluştuğu tespit edildi (Matsumoto ve ark. 2022). Literatürde

400-475 nm ve 575-650 nm arasındaki soğurma bantları sırasıyla, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ve $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ geçişlerine atfedilir (Johnson ve Reid 1985, Del Pianta ve ark. 2018). Birinci soğurma bandının, metal ve ligand arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklandığı, diğer bantın, metal iyonu içindeki d-d geçişlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Buradaki ikinci soğurma bandı kompleks renginden sorumludur (Elving ve Zemel 1957, Diaz-Moreno ve ark. 1996, Budiasih ve ark. 2013). Şekil 4.2(b)' de kullanılmamış çözeltinin spektrumuna bakıldığında, spektrumda ilk bantta 425 nm ve 435 nm' de sırasıyla $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ve $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ komplekslerine ait iki soğurma pikine; ikinci bantta ise 565 nm, 596 nm ve 620 nm' de sırasıyla $[Cr(H_2O)6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ve $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ komplekslerine ait üç soğurma pikine sahip olduğu görüldü (Survilienė ve ark. 2011). 660 nm' de belirgin omuz $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ kompleksinin varlığından kaynaklanmaktadır. UV-Vis ölçümlerinde, "kullanılmamış Cr çözeltisi"nin üç doğal Cr kompleksine sahip olduğu, ancak Cl ligandlı olan komplekslerin çözeltide baskın olduğu tespit edildi. "-0,7 V uygulanan çözelti"nin spektrumunda $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{2+}$ kompleksini temsil eden pikler daha belirgin hale gelmektedir. "Kullanılmış Cr çözeltisi"nin spektrumunda ise, soğurma değerlerinin keskin bir şekilde azaldığı ve $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksinin 412 nm ve 565 nm' de görünen piklerinin Cl içeren diğer iki kompleksin herhangi bir katkısı olmadan net bir şekilde oluştuğu görüldü.

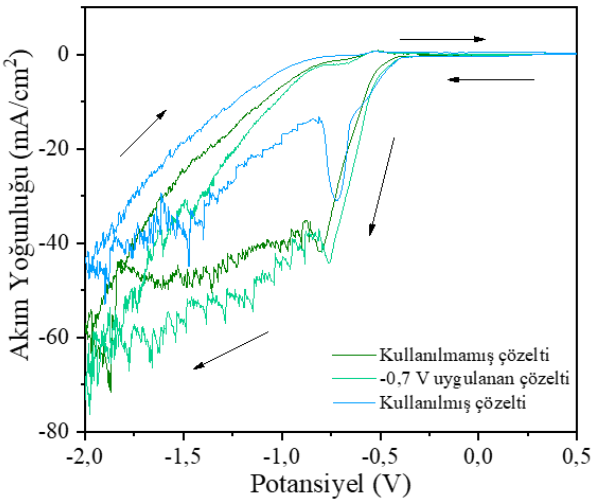
Öte yandan, her üç UV spektrumunda da Cr^{6+} iyonlarına ait herhangi bir pik tespit edilmedi. Buna ek olarak, deneysel süreçlerde Pt (KE) elektrot yüzeyinde istenmeyen bir birikinti veya kirlenme gözlenmedi. Literatürde Pt gibi inert bir anot kullanımı ile Cr^{3+}'ün Cr^{6+}'ya yükseltgenmesinin engellendiği bildirilmiştir (Polukarov ve ark. 2001, Lui 2014, Sjöberg 2016). Deneysel koşullarımızda, Cr^{3+} 'ün Cr^{6+} 'ya yükseltgenmesi Pt elektrot üzerinde güçlü bir şekilde kemisorbe olan ve oksijen içeren partiküller tarafından engellendiği anlaşılmaktadır (Pletcher ve Tait 1981, Danilov ve Velichenko 1993).



Şekil 4.2. (a) Kullanılmamış çözeltinin (pH 2,8), - 0,7 V uygulanan çözeltinin (pH 2,5) ve kullanılmış çözeltinin (pH 1,4) görüntüleri, (b) bu çözeltilerin soğurma spektrumları

4.1.2. Cr Çözeltilerinin CV Eğrileri ve Sonuçları

Cr çözeltileri için Cr^{3+} iyonlarının indirgenme ve yükseltgenme potansiyel aralıkları elektrodepozisyondan önce CV yöntemiyle belirlendi. Elektrodepozisyonda kullanılan hücreye benzer bir hücrede çalışıldı, sadece farklı olarak çapı 0,5 mm olan Pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Potansiyel taraması 50 mV/s tarama hızında olacak şekilde katot yönünde +0,5 V değerinden -2 V değerine kadar ve -2 V' da tarama yönü değiştirilerek anodik yönde -2 V değerinden +0,5 V değerine kadar 5 döngü alınarak yapıldı.



Şekil 4.3. Kullanılmamış, -0,7 V uygulanan ve kullanılmış Cr çözeltilerinin CV eğrileri

Şekil 4.3’ de, Cr çözeltilerinin CV eğrilerindeki ilk döngüsü gösterdi. Her ölçüm, şekil üzerinde oklarla gösterildiği gibi katodik yönde başlayarak gerçekleştirildi. Kullanılmamış çözelti için CV eğrisi incelendiğinde; 0 V ile yaklaşık -0,37 V arasında herhangi bir akım tespit edilmedi. Bu durum 0 V ile -0,37 V arasında herhangi bir reaksiyonunun olmadığını göstermektedir. -0,37 V’ dan sonra anodik akım artmaya başlamış ve bu noktadan itibaren hidrojen oluşumu gerçekleşmektedir. Katodik yönde -0,7 V civarında pik oluşmuş ve görülen bu pik Cr^{3+} (Cr^{III}) kompleksinin Denklem (4.1) ile Cr^{2+} (Cr^{II}) kompleksine indirgenmesine atfedilebilir (Del Pianta ve ark. 2018, Protsenko ve ark. 2018). Hidratlanmış metal iyonları Lewis asitleri gibi davranır. Bu nedenle, Denklem (4.2) aracılığıyla Cr^{II} kompleksinden su molekülü ayrışır ve hidrojen katyonu açığa çıkar. Bu olay deprotonasyonu veya dehidrojenasyonu olarak adlandırılır. Cr^{II} kompleksleri oldukça kararsızdır. Bu kompleksler elektrot yakınındaki pH ve Cl konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilir (Protsenko ve Danilov, 2009). -0,7 V' tan daha negatif potansiyel değerlerinde CV eğrilerinin çok gürültülü şekilde oluştuğu görüldü. Bu durum hem kararsız Cr^{II} komplekslerinden hem de Cr^{III}-hidroksit komplekslerinden kaynaklanabilir (Kuznetsov ve ark. 2001, Survilienė ve ark. 2011, Niu ve ark. 2014, Protsenko ve ark. 2018, Conde ve ark. 2020). Denklem (4.3)’ de belirtildiği gibi, metalik Cr’ a indirgeme nedeniyle akım daha negatif potansiyel değerlerinde hafif, -1,8 V potansiyel değerinde keskin bir şekilde artmaktadır (Niu ve ark. 2014, Protsenko ve ark. 2018, Del Pianta ve ark. 2018). Bu potansiyel değerinde yüzeyde kaplama oluşabilmesi için yeterli elektrokimyasal olarak aktif kompleksler elde edilir (Protsenko 2023). Bizim deneysel şartlarımızda Cr elektrodepozisyonu için -1,5 V, -1,8 V ve -2,0 V sabit potansiyellerde biriktirilen kaplamalar arasında -1,8 V depozisyon için seçildi. Bunun nedeni ise, Cr elektrodepozisyonunda -1,8 V’ tan daha pozitif potansiyellerde kaplama yapıldığında alttabaka üzerinde sadece belli bölgelerin kaplandığı; -1,8 V’ tan daha negatif potansiyellerde ise hidrojen kabarcıklarının belirgin hale geldiği görüldü. Ters yöndeki taramada, akım yaklaşık -0,6 V' a kadar azalarak devam etmekte, -0,5 V civarında düşük bir yükseltgenme piki oluşmaktadır. Daha sonra akım anodik sınıra kadar neredeyse sıfır olmakta ve sabit kalmaktadır. Bu aralıkta herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği anlaşılmaktadır (Zhao ve ark. 2020). Literatürde sunulan çalışmalara göre, Cr^{3+} indirgemesi için yaygın olarak kabul edilen mekanizma da bu şekildedir. Diğer çözeltilere bakıldığında, CV eğrileri kullanılmamış çözeltininkine benzer şekilde oluşsa

da, Cr^{3+} 'ün Cr^{2+} 'ye indirgenmesi daha pozitif potansiyellere kaydığı görüldü. -0,7 V uygulanan çözelti için, CV eğrilerinde indirgeme bölgesindeki akım kararsız Cr^{II} kompleksleri ve alttabaka yüzeyinin Cr^{III} hidroksit kompleksleri tarafından bloke edilmesi nedeniyle çok daha gürültülü oluşmaktadır. Kullanılan çözelti için -0,7 V civarında geniş ve belirgin bir pik gözlendi (Weaver ve Anson 1976). Ayrıca kullanılan çözeltinin akım değerleri, diğer iki çözeltidekine göre daha düşüktür. Kullanılan çözeltinin UV spektrumunda da sadece $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksini içerdiği bulundu. Bu kompleks, Denklem (4.4)' deki gibi köprülü bir Cr hidroksit kompleksine neden olur. Bu durum, yüzey adsorpsiyona veya elektrokimyasal kısıtlama meydana getirerek Cr birikmesine engel olmaktadır (Sutin 1966, Mandich 1997, El Rehimve ark. 2002):

$$[Cr^{III}(H_2O)_n Cl_m^-]^{3-m} + e^- \rightarrow [Cr^{II}(H_2O)_n Cl_m]_{ads} \quad (4.1)$$

$$[Cr^{II}(H_2O)_n Cl_m]_{ads} \leftrightarrow [Cr^{II}(H_2O)_{n-1} Cl_{m-1}^- (OH)^-]_{ads} + Cl^- + H^+ \quad (4.2)$$

$$[Cr^{II}(H_2O)_{n-1} Cl_{m-1}^- (OH)^-]_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cr^0 + Cl + nH_2O \quad (4.3)$$

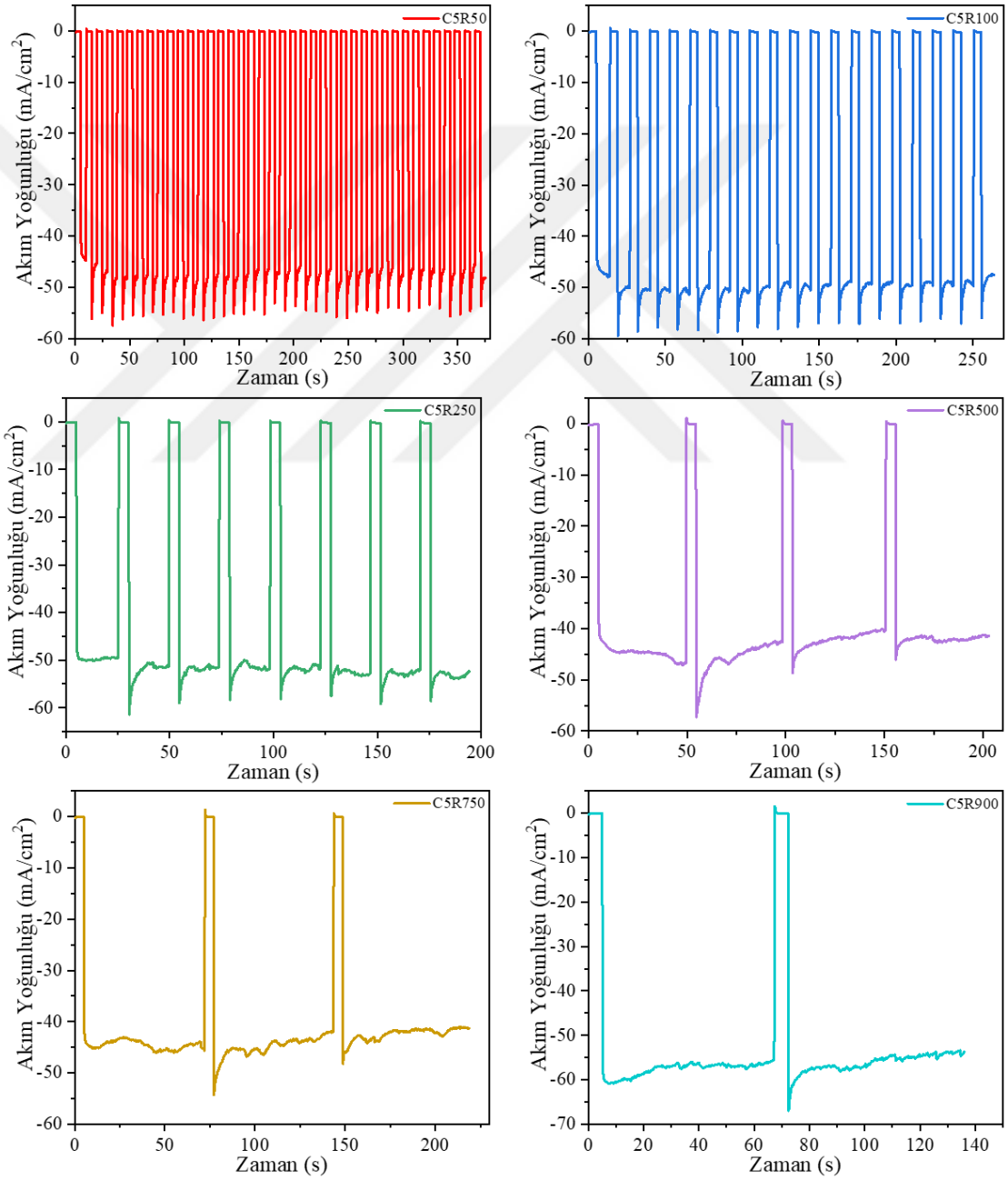
$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow 2[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} \leftrightarrow \left[(H_2O)_4 Cr \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} Cr(H_2O)_4\right] + 2H_2O \quad (4.4)$$

Burada (m; n) = (2; 4) veya (1; 5)' dır.

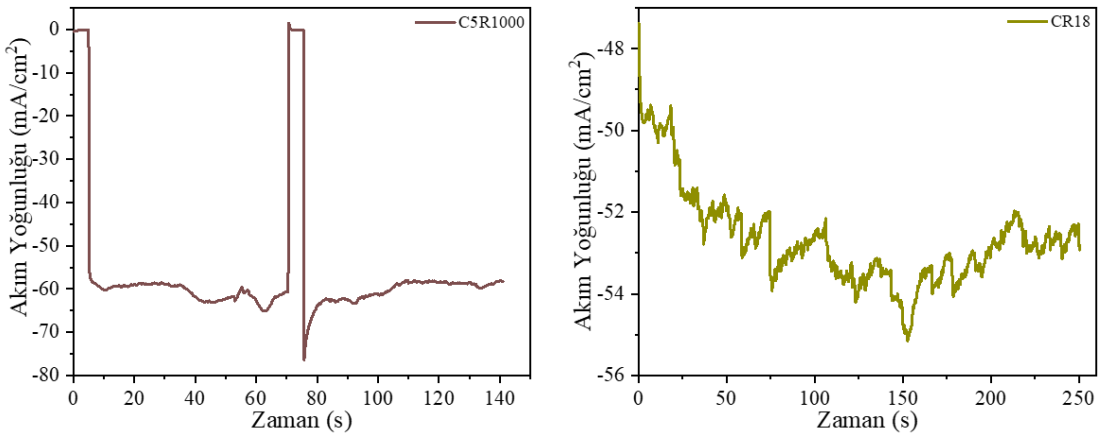
4.1.3. Cr Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri

Elektrodepozisyon yönteminde sabit potansiyel altında üretilen filmler için akım değerleri, sabit akım altında üretilen filmler için potansiyel değerleri zamana bağlı olarak kaydedilebilir. Kaydedilen bu akım/potansiyel-zaman geçişlerinden filmlerin büyüme süreçleri hakkında bilgi sağlanabilmektedir. Bu sebeple Cr' un elektrodepozisyonu sırasında ikili potansiyel döngüsü altında üretilen kaplamaların akım değerleri zamana bağlı olarak kaydedildi. Her kaplama için depozisyonda döngü sayısı istenilen katman kalınlığına göre ayarlandı. Bu döngü sayıları 2 ile 40 arasında değiştirildi ve sırasıyla 1000 nm ile 50 nm katman kalınlığında çalışıldı. Tüm Cr kaplamaların nominal kalınlığı 2 μm olarak hesaplandı. Sadece 900 nm ve 750 nm katman kalınlığında döngü bütünlüğünü korumak amacıyla nominal kalınlık sırasıyla 1,8 μm ve 2,25 μm olarak ayarlandı.

Şekil 4.4’ de Cr depozisyonu için -1,8 V uyguladığında her kaplamada akım yoğunluğunun hemen hemen yakın değerlerde olduğu görüldü. Toplam depozisyon süresi ise döngü sayısının artmasıyla artmaktadır. Deney sonrasında kaplama yüzeylerine bakıldığında, katman kalınlığı arttıkça yüzeylerin daha koyu bir renge sahip olduğu gözlemlendi. Literatürde yapılan bazı pulse akımı çalışmaların da, düşük görev döngüleri (duty cycle) ile tane boyutlarının daha ince hale geldiği ve daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğu belirtilmiştir (Demir 2021).



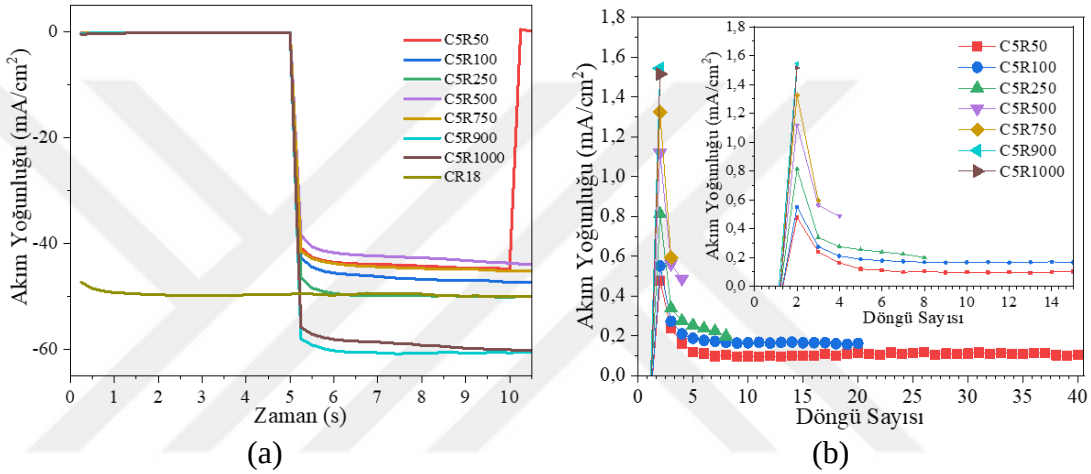
Şekil 4.4. Cr kaplamaların sırasıyla zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi



Şekil 4.4. Cr kaplamaların sırasıyla zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi (devam)

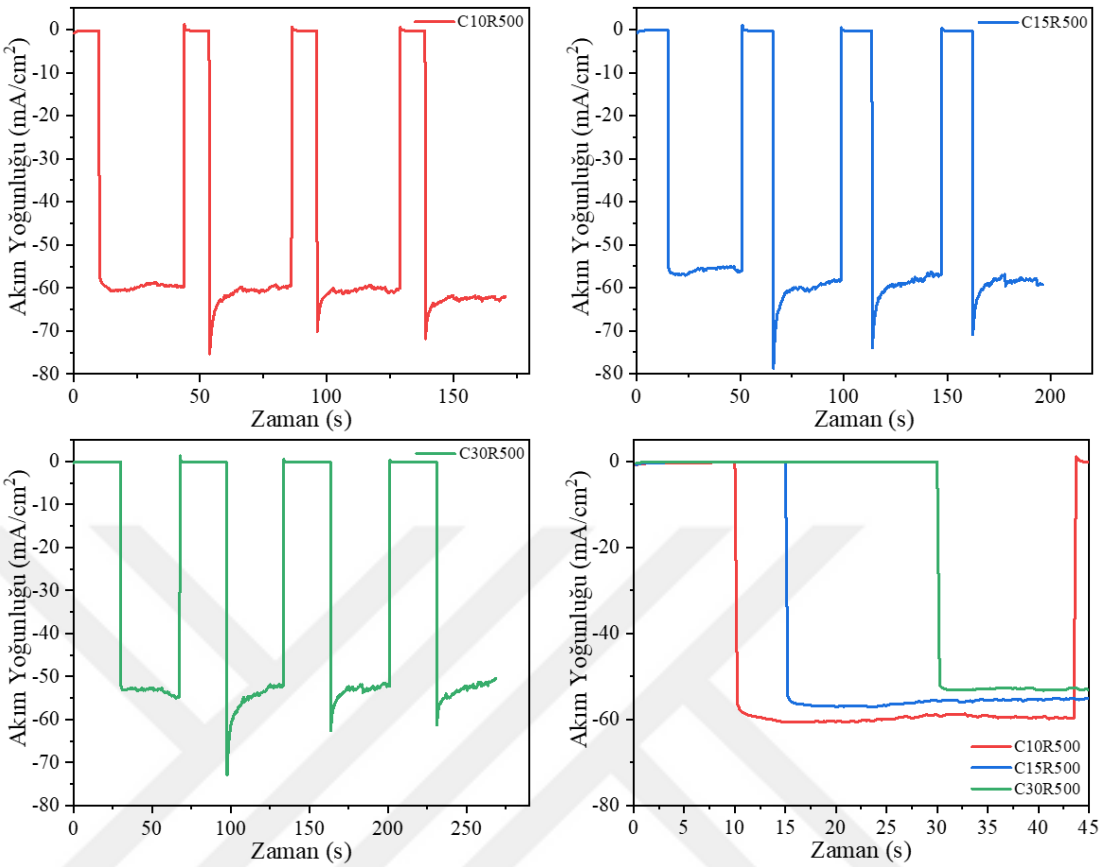
Şekil 4.5(a)' da tüm Cr kaplamaların 10 s boyunca zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi verildi. Şekil 4.5(a)' a bakıldığında, her kaplama için beklendiği gibi akım yoğunluğunun -0,7 V potansiyelinde düşük ve potansiyel -1,8 V' a yükseltildiğinde ise katodik olarak arttığı görüldü. İlk döngü için her iki potansiyel değerinde akım yoğunluğu hemen hemen sabittir. Ancak ikinci ve ardışık döngüler için -0,7 V' nin başlangıcında akım yoğunluğu pozitiftir. -1,8 V' ta ise akım yoğunluğu maksimuma çıkar, ardından biraz azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır (Şekil 4.4' de net olarak görünmektedir.). Şekil 4.5(b)' de, her kaplama için döngü sayısına bağlı olarak -0,7 V başlangıcında kaydedilen pozitif akım yoğunluğu değerleri gösterildi. Bu değerler Cr hidroksit komplekslerinin alttabaka yüzeyinde baskın olması nedeniyle ortaya çıkabilir (Denklem 4.2). Elektrodepozisyon sırasında potansiyel -0,7 V' a getirildiğinde, hidrojen oluşumu ve dolayısıyla elektrot çevresindeki pH değeri azalır ve bu da Cr hidroksitin oluşumunu yavaşlatabilir. Şekil 4.5(b)' de görüldüğü gibi, katman kalınlığı ne kadar ince olursa, akım değeri o kadar düşük olmaktadır. Katman kalınlığı arttıkça -1,8 V' luk potansiyel daha uzun süre uygulanır, ve bu da elektrot çevresinde daha fazla kompleks birikmesine neden olabilir. Bu durum kararsız, koyu renkli kaplamaların oluşmasına, çatlak oluşumunun kolaylaşmasına veya çatlak boyutunu artırmasına sebep olabilir. Burada hidratlanmış Cr kompleksleri katot ile reaksiyona girmek üzere elektrotla temasa geçebilirse, Cr depozisyonu oluşabilir. Ancak $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksi dolu d-orbital seviyeleri nedeniyle inert bir dış yörüngeye sahiptir ve bu yapı, Cr iyonunun elektrot yüzeyi ile doğrudan temasına izin vermez. Bu nedenle, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksinde suyun ayrışması

ve inertliğin kırılması gerekir. Cr' un indirgenebilmesi için daha fazla potansiyele ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu durum elektrot çevresindeki pH' ın artmasına neden olur. Ligandlar, Cr iyonu ile su arasındaki bağı uzatarak istenen inertlik sağlanabilmekte ve $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksini her türlü elektrokimyasal reaksiyona uygun hale getirilebilmektedir. Yayınlanmış verilerde bunun için çözeltiye ek kompleks yapıcılar dahil edilir. Bizim çalışmamızda Cr elektrodepzisyonu $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ve $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ kompleksleri sayesinde meydana gelmektedir (Johnson 1985, Abd El Rehim ve ark. 2002, Zeng ve ark. 2011).



Şekil 4.5. (a) Tüm Cr kaplamaların 10 s' lik akım yoğunluğu değişimi (b) Döngü sayısına göre akım yoğunluğu değişimi

Şekil 4.6' da, 2 µm kalınlığında Cr kaplamaların 10 s, 15 s ve 30 s boyunca -0,7 V potansiyel uyguladığı ve daha sonra -1,8 V sabit potansiyel ile 500 nm katman kalınlığında kaplama yapıldığı akım yoğunluğu-zaman grafikleri gösterildi. Benzer şekilde akım -0,7 V' da düşük, -1,8 V' da katodik olarak artmaktadır. İlk döngüde -0,7 V uygulama süresi 10 s' den 30 s' e uzatıldığı zaman -1,8 V potansiyelinde akım değerlerinde hafif bir düşüş söz konusudur. CV eğrilerinde -0,7 V civarında Cr^{3+} kompleksinin Cr^{2+} kompleksine indirgenmesine atfedilebilecek bir hareketlilik mevcuttur. -0,7 V potansiyel uygulama süresinde katotta veya çift katmanda tutunmuş ve reaksiyona girmemiş Cr^{2+} komplekslerinin bulunabileceği anlaşılmaktadır. Bu durumda, Cr^{3+}' ün indirgenmesi, elektrot yakınında kalan ara Cr^{2+} türlerinin oluşumu yoluyla gerçekleşir ve Cr^{2+} türleri elektrot yakınındaki pH ve Cl konsantrasyonundan etkilenebilir.



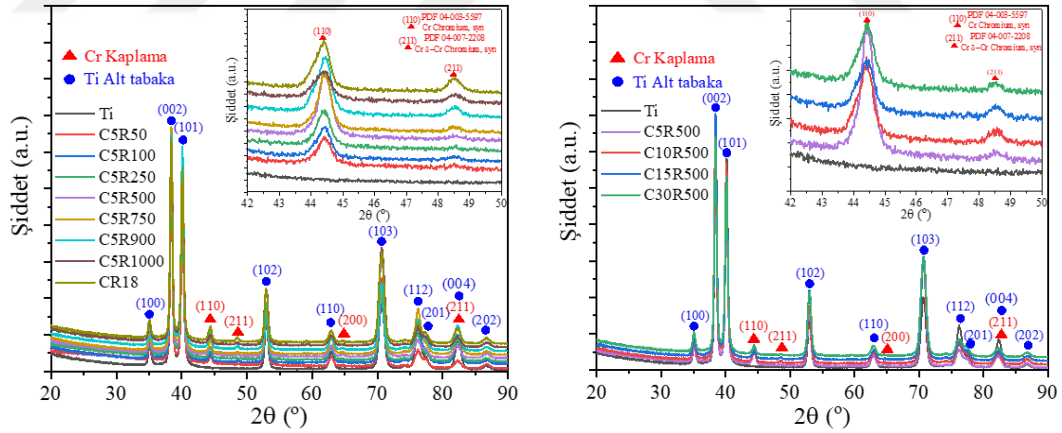
Şekil 4.6. 10 s, 15 s ve 30 s sürelerde -0,7 V uygulanarak üretilen ve tüm Cr kaplamaların 45 s' lik akım yoğunluğu değişimi

4.1.4. Cr Kaplamaların XRD Sonuçları

Çalışmamızın bu kısmında Cr kaplamaların XRD desenleri, Bruker AXS/Discovery D8 difraktometre cihazı ile λ=1,5405 Å dalga boylu CuKα ışını kullanılarak alındı. XRD analizlerinde toz metodu tercih edildi ve 0,02°' lik adımlar ile $20° \leq 2\theta \leq 90°$ sınır değerleri arasında ölçümler alındı. Cr kaplamaların XRD desenleri üzerinde çıkan, pikler ASTM (American Society for Testing Materials) kartları ile miller indisleri ve sahip oldukları kristal sistemleri tespit edildi.

Şekil 4.7' de (a) katman kalınlığına ve (b) zaman aralığına bağlı olarak XRD desenlerini gösterildi. XRD desenleri incelendiği zaman, Cr kaplamaların kırınım desenleri üzerinde farklı şiddet değerlerinde ve genişliklerinde birden fazla pikin var olduğu görüldü. Bu da Ti alttabakanın XRD desenleri üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır. Karşılaştırma

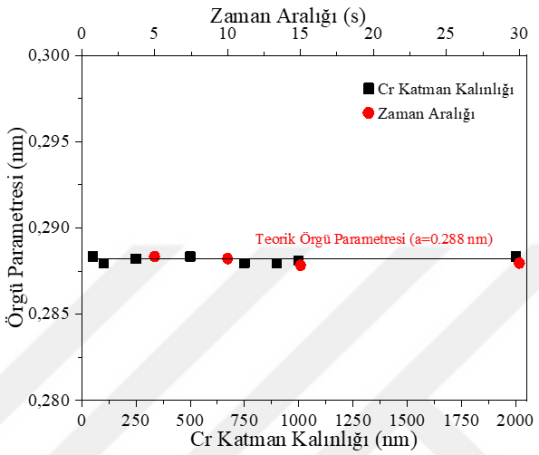
amacıyla Ti alttabakaya ve -1,8 V sabit potansiyelde biriktirilen Cr kaplamaya ait XRD desenleri de grafiklere eklendi. Grafikler içerisinde yer alan üçgen ve daire işaretleri sırasıyla Cr kaplamanın ve Ti alttabakanın tepe konumlarını temsil etmektedir. XRD desenleri incelendiği zaman tüm kaplamalar için, 44° ve 65°' de kırınım pikleri olduğu ve bu kırınım piklerinin sırasıyla cisim merkezli kübik (bcc) yapının {110} ve {200} kristal düzlemlerine karşılık geldiği görüldü. Bu pikin varlığı literatürle uyumludur. (Cullity 1978, Saravanan ve Mohan 2010, Liang ve ark. 2013, Quan ve ark. 2015, Liang ve ark. 2017). bcc-Cr'nin yaklaşık 82°' de {211} kristal düzlemi bulunur ancak Ti' nin de bu konumda bir piki bulunmaktadır. Dolayısıyla 82°' deki piklerin birbirlerinden ayrılması mümkün değildir. 500 nm' den daha kalın katmanlara sahip kaplamalar için δ-Cr fazının {211} kristal düzleminden kaynaklanan 48°' de zayıf bir tepe ortaya çıkmıştır. Bu ilave faz büyük ihtimalle, kaplamada bulunan ve herhangi bir oksit veya hidroksit fazı oluşturmayan Cl ve su katkı maddeleri nedeniyle Cr atomu pozisyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum kaplama kütle değişimi, optik profilometri, XPS ve FTIR ölçümleri ile açıklandı. 500 nm' den daha az katman kalınlıklarında 48°' deki tepe sönümlenmektedir.



Şekil 4.7. (a) Farklı katmanlarda, (b) 500 nm ara katman kalınlığında -0,7 V uygulama süresinin değişimine bağlı üretilen Cr kaplamaların XRD desenleri

Kaplamaların yapısal özellikleri bcc-Cr fazından incelendi. Her bir kaplamanın tane boyutu ve örgü parametresi Denklem (3.10) ve Denklem (3.11) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan tüm değerler Çizelge 4.2' de verildi. Hesaplanan değerlerin ASTM (Referans Kod: PDF 04-003-5597) ile iyi uyum sağladığı gözlendi. Ayrıca Şekil 4.8' de gösterildiği

gibi örgü parametreleri Cullity B.D. (1978) tarafından sunulan değerlere uyumludur. Cr kaplamaların yapılanma katsayısı *TC* Denklem (3.9) kullanılarak hesaplandı (Hacıismailoğlu ve Alper 2011). Tüm kaplamalar için $TC_{(110)}$ 1,4' ten fazladır, yani güçlü bir şekilde tüm kaplamalar (110) tercih edilen yönelime sahiptirler (Liang ve ark. 2013, Liang ve ark. 2017).



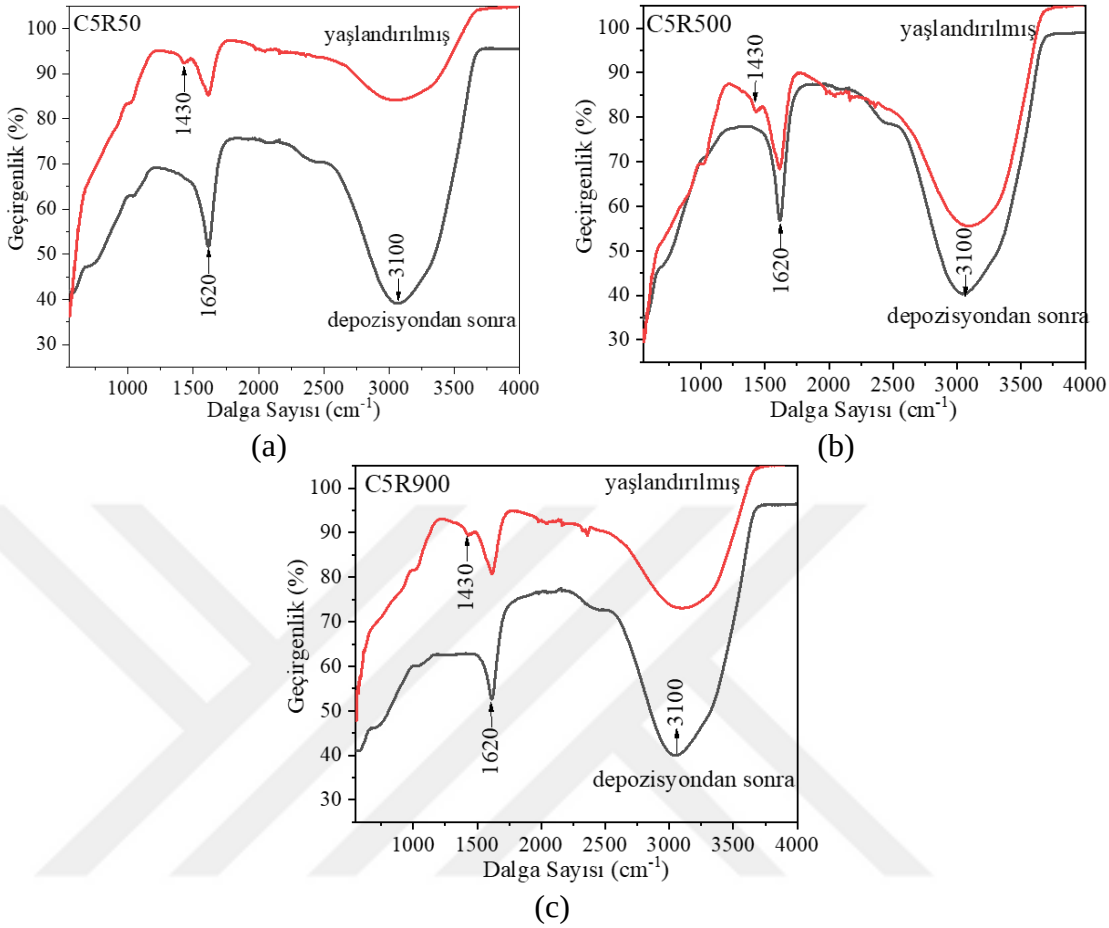
Şekil 4.8. Cr kaplamaların örgü parametrelerinin değişimi

Çizelge 4.2. Cr kaplamaların XRD desenlerinden elde edilen yapısal parametreler

	Hesaplanan Değerler						ASTM Kart Değerleri	
	2θ	**(hkl)**	**d (Å)**	**a (Å)**	**Tane Boyutu (Å)**	**TC**	**d (Å)**	**a (Å)**
C5R50	44.39	(110)	2.038	2.883	101	1.374		
C5R100	44.45	(110)	2.036	2.879	114	1.654		
C5R250	44.41	(110)	2.037	2.882	132	1.723		
C5R500	44.39	(110)	2.038	2.883	135	1.688		
C5R750	44.45	(110)	2.036	2.879	151	1.683		
C5R900	44.45	(110)	2.036	2.879	134	1.637	2.036	2.884
C5R1000	44.43	(110)	2.037	2.880	124	1.401		
CR18	44.39	(110)	2.038	2.883	157	1.537		
C10R500	44.42	(110)	2.038	2.882	142	1.370		
C15R500	44.48	(110)	2.035	2.878	123	1.506		
C30R500	44.46	(110)	2.036	2.880	117	1.599		

4.1.5. Cr Kaplamaların FTIR Sonuçları

Kimyasal bağlar Thermo Scientific marka Nicolet iS50 model FTIR ölçüm cihazı ile analiz edildi. Şekil 4.9' da 50 nm, 500 nm ve 900 nm katman kalınlığına ait hem elektrodepozisyondan sonraki gün hem de yaşlandırılmış Cr kaplamaların FTIR spektrumu verildi. Elektrodepozisyonda sonra kaplamalar hava ortamında kurumaya bırakılarak yaşlandırma yapıldı.

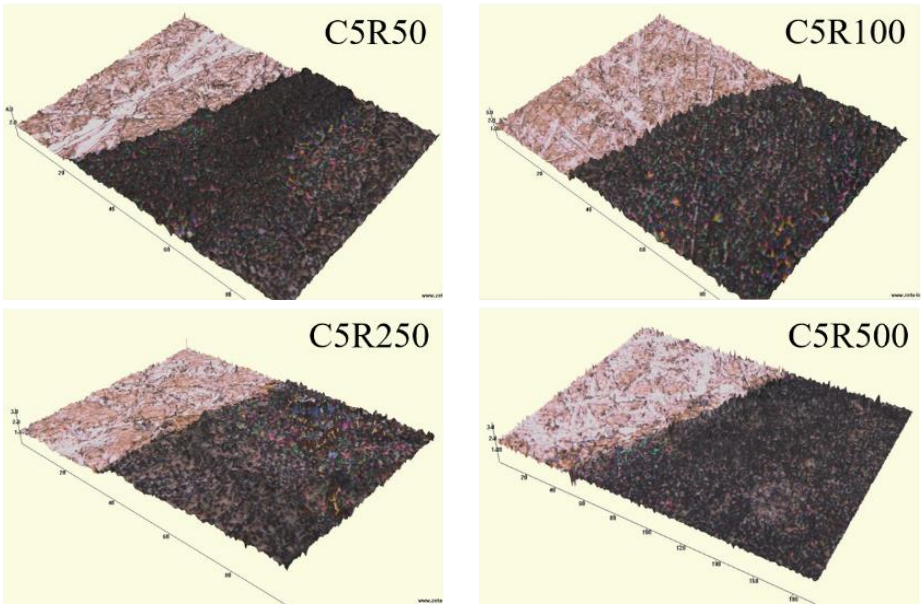


Şekil 4.9. (a) C5R50, (b) C5R500 ve (c) C5R900 kodlu Cr kaplamaların dalga sayısına göre geçirgenlik grafikleri

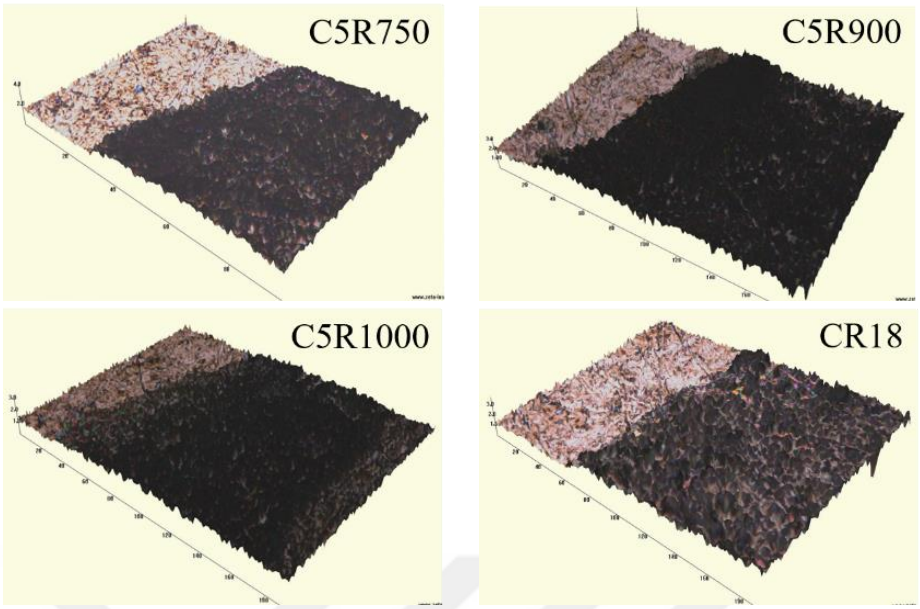
Yaklaşık olarak 1620 ve 3100 cm^{-1} civarında görülen pikler sırasıyla su molekülünden ve su moleküllerinin OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Jain ve ark. 2019). Bu durum, kaplamanın çatlaklarında sıkışmış su moleküllerine ve/veya hidratlı Cr komplekslerine atfedilebilir. Her üç yaşlandırılmış Cr kaplama için de piklerin T% değeri azalmakta, ancak yine de varlıklarını korumaktadır. Buna ek olarak, 1430 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik, açık havaya maruz kalma nedeniyle doğal oksit tabakasına atfedebilir. Başka herhangi bir güçlü oksit/hidroksit piki elde edilememesi XRD sonuçlarıyla tutarlıdır ve yapıdaki OH katkı maddelerinin kompleks formda olduğu ancak herhangi bir kristal fazda olmadığı anlamına gelmektedir. Kalınlık değişimi ile FTIR spektrumlarında önemli bir değişiklik gözlenmedi.

4.1.6. Cr Kaplamaların Optik Profilometre Sonuçları

Cr kaplamaların kenar kalınlığı Zeta instruments optik profilometre ile ölçüldü. Şekil 4.10' da Cr kaplamaların optik profilometre ile alınan 3 boyutlu görüntüleri, Şekil 4.11' de kalınlık ölçümünün alındığı yüzey görüntüleri verildi. 3 boyutlu görüntülerden, Cr kaplamaların yüzey homojenliği hakkında bilgi sağlanabilmektedir. Yüzeylerin kenar kısmından orta kısma doğru farklılığa sahip olduğu anlaşılabilmektedir. Bu durum elektrodepozisyon sırasında çalışma ve karşıt elektrot arasında oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır. Depozisyonda kenar kısımlarda kaplama daha fazla yoğunlaşır. Böyle durumlarda gözenek veya çatlaklarla kaplama kenarlarında oluşmaktadır. Yüzey morfolojilerindeki bu farklılık nedeniyle kalınlık ölçümünün aldığı kenar derinlikleri her kaplama için farklıdır. Ayrıca katman kalınlığının artmasıyla kaplamaların daha koyu yüzeylere sahip olduğu net görülmektedir. Bu da katman kalınlığı arttıkça -1,8 V' luk potansiyelin daha uzun süre uygulanmasından kaynaklanır. Cr kaplamaların homojen olmayan yüzeylere sahip olduğu literatürdeki çalışmalar ile vurgulanmaktadır. Bu yüzden depozisyondan hemen sonra ve belli zaman aralıklarında (yaşlandırılmış) kaplamaların kütleleri ölçüldü ve nominal kütle değerler ile karşılaştırıldı.

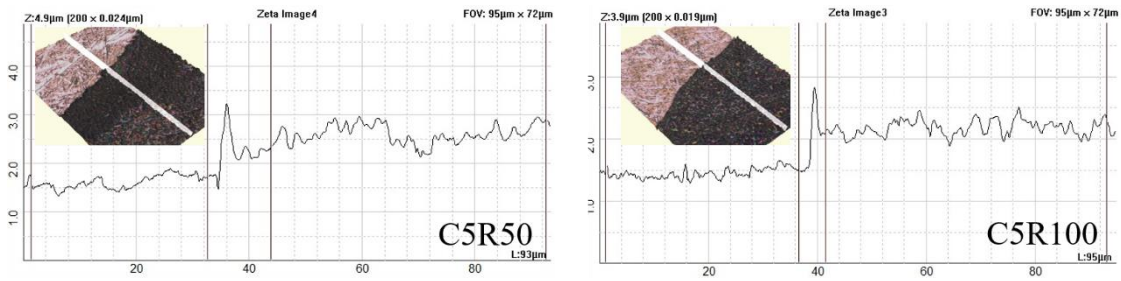


Şekil 4.10. Cr kaplamaların optik profilometre ile alınan 3 boyutlu görüntüleri

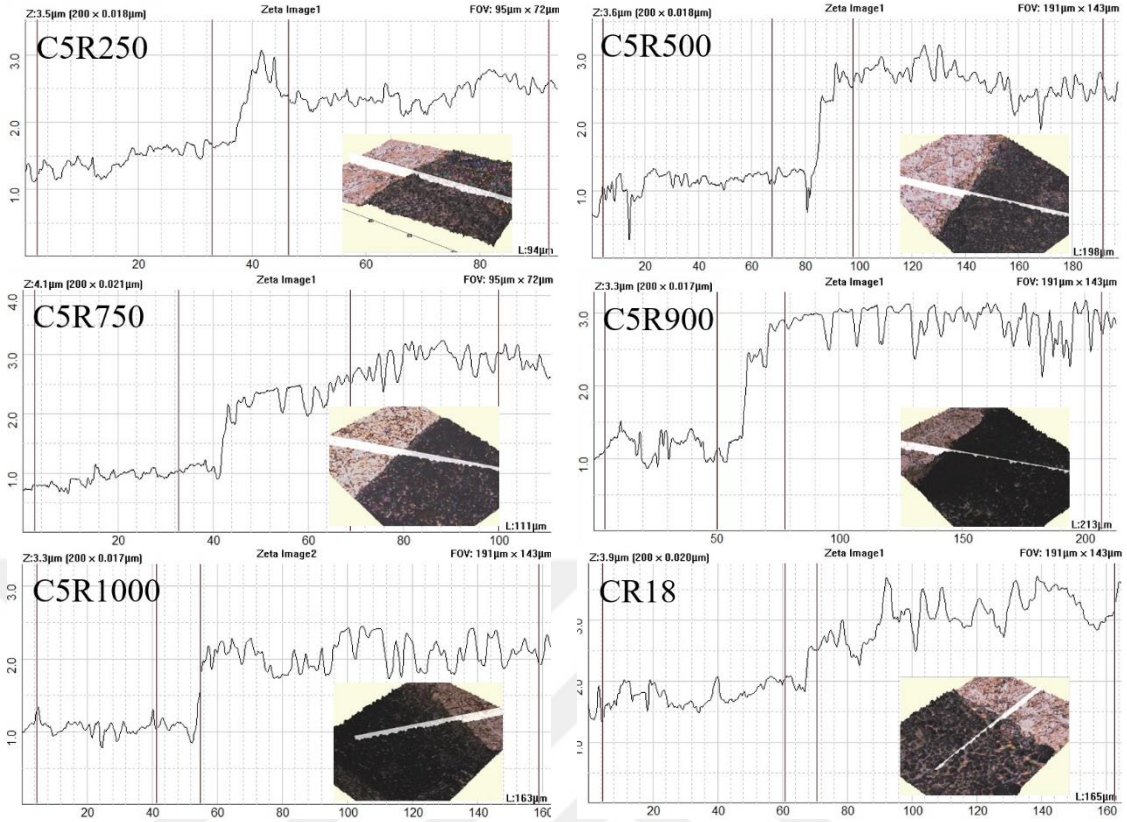


Şekil 4.10. Cr kaplamaların optik profilometre ile alınan 3 boyutlu görüntüleri (devam)

Optik profilometri ile kalınlık ölçümleri alttabaka yüzeyinden (açık kahverengi alan) kaplamanın iç kısmına (koyu kahverengi alan) kadar gerçekleştirildi. Şekil 4.11' de ek olarak gösterilmiş yüzey görüntüsü üzerindeki beyaz kalın çizgi ölçüm uzunluğunu temsil etmektedir. Daha homojen yüzeye sahip kaplamalarda optik profilometre ile daha iç noktalardan ölçüm yapılabilmektedir. Ancak ölçüm uzunluğu kaplamanın orta kısmına ulaşamamaktadır. Bu sebeple Çizelge 4.3’ de belirtilen ve optik profilometre ile elde edilen kalınlık değeri "kenar kalınlığı" olarak adlandırıldı. Kenar kalınlığı, katman kalınlığının bir fonksiyonu olarak artma eğilimi göstermektedir. Kenar kalınlık ölçümlerinden, kenar çatlaklarında su moleküllerinin veya hidratlı Cr komplekslerinin bulunabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11. Cr kaplamaların kalınlık ölçümünün alındığı yüzey görüntüleri



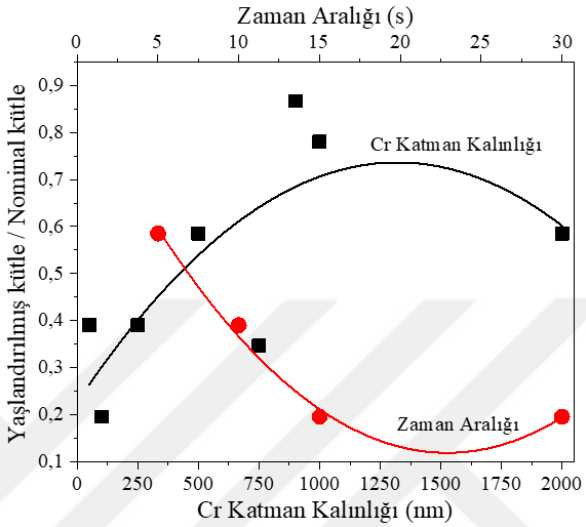
Şekil 4.11. Cr kaplamaların kalınlık ölçümünün alındığı yüzey görüntüleri (devam)

Çizelge 4.3. Cr kaplamaların optik profilometre ölçümleri

	Optik Profilometre		
	Ölçüm Uzunluğu (µm)	**Kenar Kalınlığı (µm)**	**Nominal Kalınlık (µm)**
C5R50	48.69	0.981	2
C5R100	51.59	0.734	
C5R250	45.75	0.966	
C5R500	93.57	1.503	
C5R750	31.13	1.980	2.25
C5R900	128.69	1.713	1.8
C5R1000	103.91	1.018	2
CR18	91.71	1.311	2

Şekil 4.12’ de, zaman aralığına ve katman kalınlığına bağlı olarak yaşlandırılmış kütlenin nominal kütleye oranı gösterildi. Nominal kütle daha önce belirtildiği gibi Faraday Yasası dikkatte alınarak, kaplamanın %100 akım verimiyle biriktirilen metalik Cr' dan oluştuğu ve başka hiçbir katkı maddesi içermediği varsayılarak hesaplandı. Yüzeyde oluşan doğal oksit tabakası da göz ardı edildi. Ancak bu varsayım teorik olarak mümkün olmakla birlikte özellikle Cr’ un elektrodepozisyonu sırasında eşlik eden hidrojen çıkışı ve çatlak

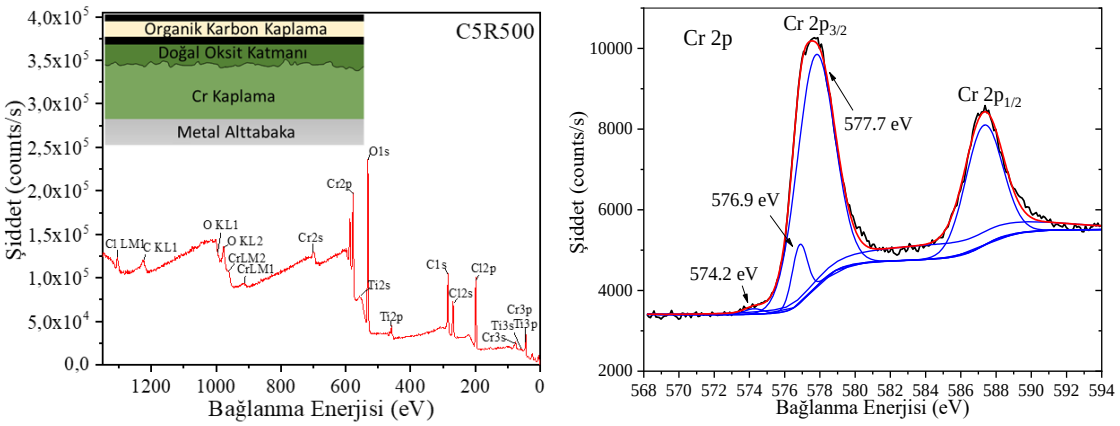
oluşumunun akım verimliliğini kuvvetli şekilde etkilediği de bilinmektedir. Bu sebeple deneylerden hemen sonra ve belli aralıklarda (kaplamalar kütlesi değişmeyene kadar) kaplamaların kütleleri tartıldı ve nominal kütle ile kıyaslandı. Şekil 4.12' de görüldüğü gibi yaşlandırılmış kütlenin nominal kütleye oranı uyumludur.



Şekil 4.12. Yaşlanmış ve nominal kütlenin oranının katman kalınlığa ve zaman aralığına göre değişimi

4.1.7. Cr Kaplamaların XPS Sonuçları

Cr kaplamaları oluşturan elementlerin etkileşim ve yükseltgenme durumlarını araştırmak için XPS analizi yapıldı. XPS analiz için, 1486.7 eV uyarma enerjili AlK_{α} anoda sahip Thermo Scientific K-Alpha marka XPS cihazı kullanıldı. XPS analizinde, 500 nm, 750 nm, 900 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen kaplamalara ait genel yüzey spektrumları alındı. Ayrıca kaplama bileşimini oluşturan ilgili Cr2p çekirdek seviyesi spektrumları tespit edildi. Ölçülen XPS spektrumlarından tespit edilebilen pikler Gauss eğrilerinin spektrumlara yerleştirilmesi ile gerçekleştirildi. Analizlerde Shirley metodu taban çizgisi olarak kullanıldı.



Şekil 4.13. C5R500 kodlu kaplamanın (a) yüzey spektrumu, (b) Cr2p çekirdek seviyesi spektrumu

Çizelge 4.4. Cr kaplamaların XPS analizleri sonucu atomik oranları

	XPS atomik (%)					
	Cr	**O**	**Cl**	**C**	**Ti**	**Si**
C5R500	9,62	41,1	14,9	32,2	2,11	-
C5R750	8,38	39,4	13,7	33,5	1,54	3,47
C5R900	9,07	41,0	15	31,6	-	3,26
CR18	9,89	39,6	16,1	30,7	0,99	2,74

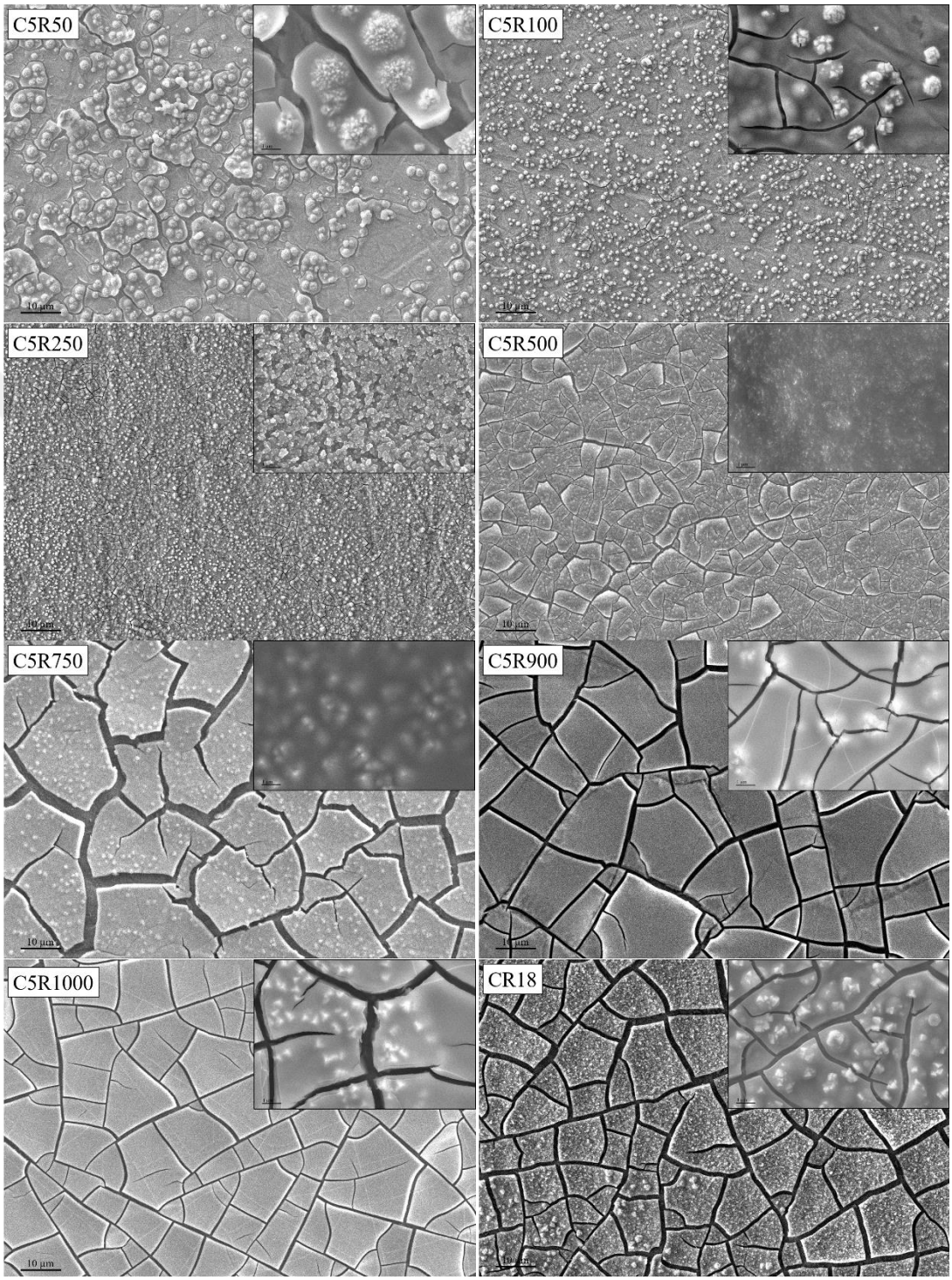
C5R500 kodlu kaplamaya ait genel yüzey spektrum ve Cr2p çekirdek seviyesi spektrumu Şekil 4.13 ile verildi. Kaplamaların XPS spektrumları incelendiğinde, beklenildiği üzere Cr, kaplamanın içinde hapsolmuş katkı maddeleri nedeniyle Cl, doğal oksit tabakası nedeniyle O, üst tabakadaki organik kirlenme nedeniyle C ve alttabaka nedeniyle Ti atomlarına ait piklere rastlandı. Çizelge 4.4' de XPS analizi sonucu elde edilen atom oranı değerleri verildi. Bu değerler ölçümü alınan kaplamalar için birbirinden çok farklı olmamakla birlikte sadece C5R500 kodlu kaplama haricinde diğer kaplamalarda Si atomuna ait pik oluşmuştur. Bu pik alttabakanın temizlenmesi sırasında kullanılan zımpara kağıdının kalıntısı olabilir. Cr2p çekirdek seviyesi spektrumunda, $Cr2p_{3/2}$ için 574,2 eV' deki pik metalik Cr' yi temsil eder; 576,9 ve 577,7 eV' deki pik oksijen, su veya Cl' ye bağlı Cr^{3+}' ye atfedebilir (Biesinger ve ark. 2004). Tüm kaplamalar için de benzer tepe noktaları elde edildi. Metalik Cr yüzeyde %1' den azdır ve ölçülen kaplamalar için katman kalınlığından etkilenmez. Sonuç olarak bu değerlere göre, kaplamanın yüzeyi Şekil 4.13(a)' da ek olarak çizilen şemaya çok benzemektedir (McCafferty ve Wightman 1998). Cr tabakası görünüşe göre su ve Cl katkıları içermektedir.

4.1.8. Cr Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları

Kaplamaların yüzey görüntüleri Carl Zeiss/Gemini 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırıldı. Görüntüler, 10,00 kV hızlanma voltajında, 8,7 mm çalışma mesafesinde, ikincil elektronlar tarafından farklı büyütmelerde alındı. Kimyasal bileşim, SEM' e entegre edilmiş bir Thermofisher Scientific/Flash Smart marka enerji dağılımlı X-ışını spektroskopu (EDX) ile belirlendi.

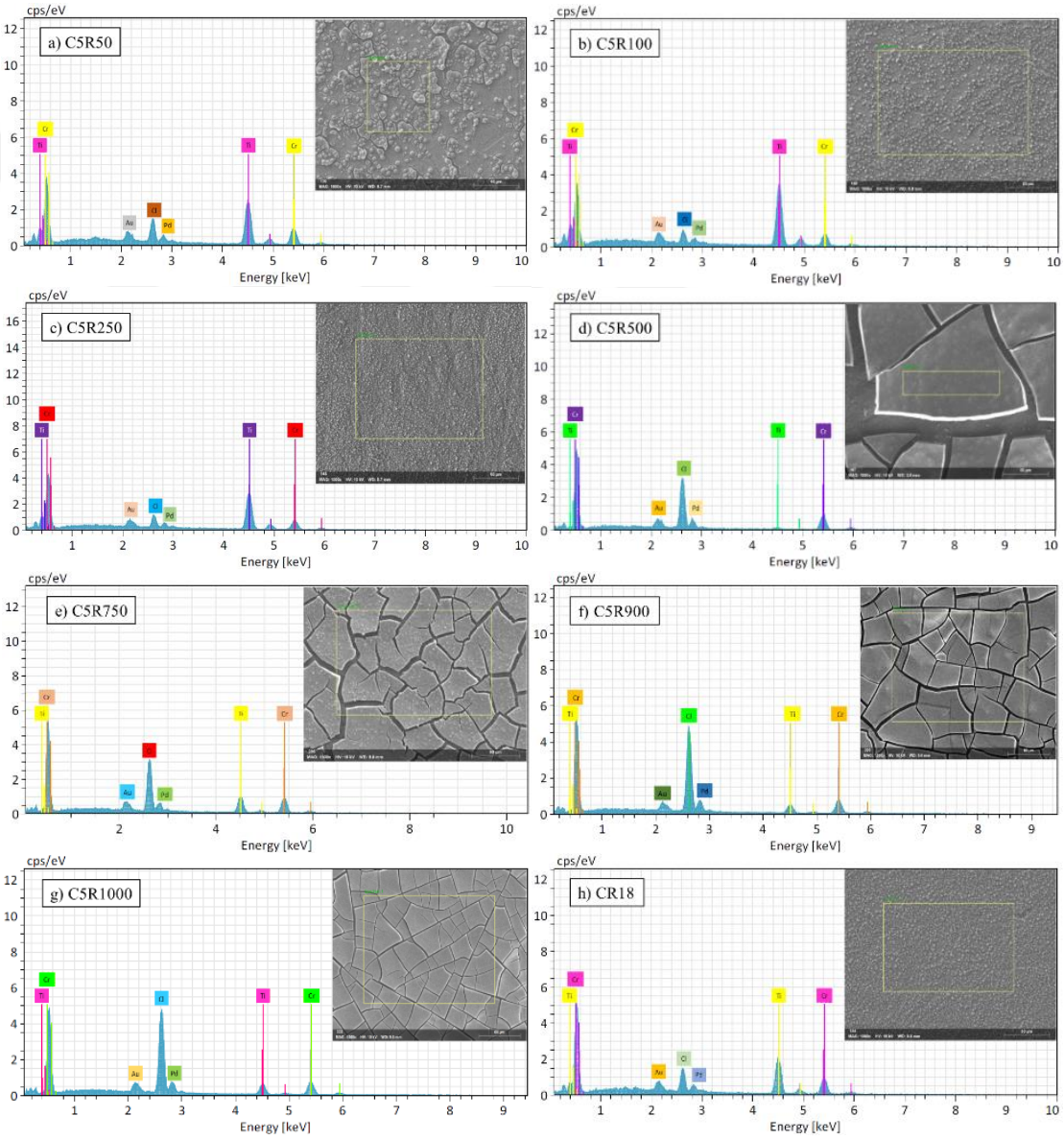
Şekil 4.14' de, katman kalınlığına bağlı ve -1,8 V sabit potansiyelde depozit edilmiş Cr kaplamaların SEM görüntüleri verildi. Tüm görüntüler 1 kX büyütme oranındadır. Görüntü içerisinde ayrıca 10 kX büyütme oranında yüzey görüntüleri eklendi. Cr' un elektrodepozisyonu sırasında katot yüzeyinden yoğun hidrojen çıkışı meydana geldiği bilinmektedir. Hidrojen inhibitör etkisi yaratarak kristal büyümesini engeller ve yüzeyde çatlaklı bir yapı oluşmasına neden olur. Birçok çalışmada Cr' un varlığı nedeniyle kaplama yüzeyinde bu durum vurgulanmaktadır (Ilmaz ve ark. 2013, Niu ve ark. 2019, Büker ve ark. 2022, Protsenko ve ark. 2018, Kumar ve ark. 2015). Şekil 4.14' a bakıldığında; 500 nm' ye kadar katman kalınlığına sahip kaplamaların, kristal düzlem köşeleri olan üçgenlerden oluşan kümelere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Katman kalınlığı artıkça kümelerin boyutu azalmakta ve yüzey daha homojen görülmektedir. 500 nm' den daha kalın katmanlara sahip kaplamalarda belirgin çatlaklar ortaya çıkmaktadır. 10 kX büyüme oranındaki görüntülere göre, kümeler arasında da bazı küçük çatlaklar oluşmaktadır ve katman kalınlığı 900 nm' ye kadar arttıkça bunların boyutu azalmaktadır. 900 nm' den daha kalın katmanlara sahip kaplamaların yüzeyindeki çatlaklar, -1,8 V sabit potansiyelde biriktirilen kaplamanın yüzeyindeki çatlaklara benzer şekilde oluşmaktadır. XRD desenlerinden hesaplanan tane boyutu kaplamalar arasında birbirinden çok farklı olmamasına rağmen, morfolojideki belirlenen bu farklılık depozisyonda hidroksit Cr komplekslerinin adsorpsiyonu veya potansiyel uygulama sırasında yüzey derinliğine hapsolmuş Cl atomlarından kaynaklanabilir (Protsenko ve ark. 2009, Ilmaz ve ark. 2014, Quan ve He 2015, Kumar ve Kennady 2015, Niu ve ark. 2020, Büker ve ark. 2022). Sık aralıklarda -0,7 V uygulanması çatlak oluşumunu engellemekte ve homojenliği korumaktadır. -0,7 V uygulama aralığı uzadıkça iç gerilimden dolayı çatlaklar daha

belirgin hale gelmektedir (Saravanan ve Mohan 2010, Huang ve ark. 2013, Ilmaz ve ark. 2014, Liang ve ark. 2017, Mahdavi ve ark. 2018, Büker ve ark. 2022, Xu ve ark. 2023).



Şekil 4.14. Cr kaplamaların SEM görüntüleri

Şekil 4.15’ de, 50 nm ile 1000 nm arasında katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen Cr kaplamaların EDX spektrumlarını gösterildi. Ölçümler, spektrumun üzerine eklenen bölgelerden yapıldı. Cr ve Ti pikleri sırasıyla kaplama ve alttabakadan kaynaklıdır. Pd ve Au, standart bir prosedür olarak ölçümden önce kaplanan üst katmandan kaynaklanmaktadır. Cl, kaplamanın içinde sıkışıp kalan iyonları (veya atomları) temsil etmektedir. Yüzeydeki Cl içeriği EDX spektrumlarına göre katman kalınlığı arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.15. Cr kaplamaların EDX spektrumları

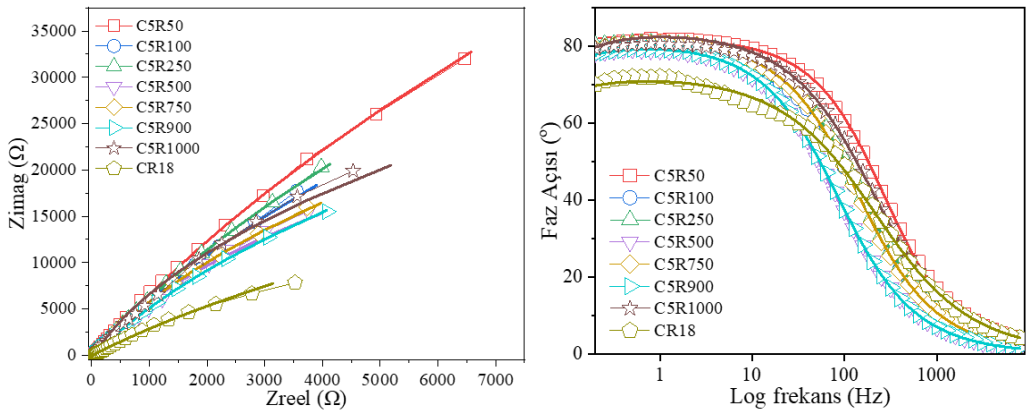
4.1.9. Cr Kaplamaların EIS Sonuçları

EIS yöntemi, kaplamanın korozyon davranışını karakterize etmek için kullanıldı. Tafel ekstrapolasyon yönteminden farklı olarak EIS yönteminde, elektrot/çözelti arayüzünde gerçekleşen tepkimeler, bir eşdeğer devreye benzetilir korozyon mekanizması incelenir. OCP, EIS ve Tafel ölçümleri %3,5 NaCl çözeltisi içeren ve depozisyonda kullanılan elektrokimyasal hücreye benzer bir hücrede gerçekleştirildi. Ancak biriktirilen Cr kaplamalar, çalışma elektrotu olarak kullanıldı. OCP ölçümleri korozyon testlerinin başında belirlendi ve potansiyel sabit hale gelinceye kadar ölçüldü. Bu süre yaklaşık olarak 4000 s kadar sürdü. EIS ölçümleri OCP' göre 10^{-1} ile 10^{4} Hz frekans aralığında 10 mV AC genliğiyle Nyquist ve Bode diyagramları şekilde kaydedildi. Nyquist grafiklerine uygun devre simüle edilmesi için ZSimpWin yazılımı kullanıldı.

EIS ölçümlerinde OCP önemlidir. Çünkü EIS elektrot-çözelti arasındaki yük transfer özelliklerini incelemek için kullanılır ve elektrotun gerçek davranışı denge konumunda çıkarılmalıdır. Genel olarak OCP, metal yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun sonucudur ve termodinamiğin kararlılığını yansıtır. OCP dışındaki potansiyellerde EIS, elektrot-çözelti sisteminin gerçek özelliklerini sağlamayabilir. OCP değerleri ve sonrasında alınan elektrokimyasal parametreler Çizelge 4.5’ de verildi. OCP, kalınlık artışına bağlı olarak negatif yönde artma eğilimindedir. Yüksek negatif değerler, kaplamanın Cl iyonları tarafından aşındırılmasına ve elektronların geride bırakılmasına bağlanabilir.

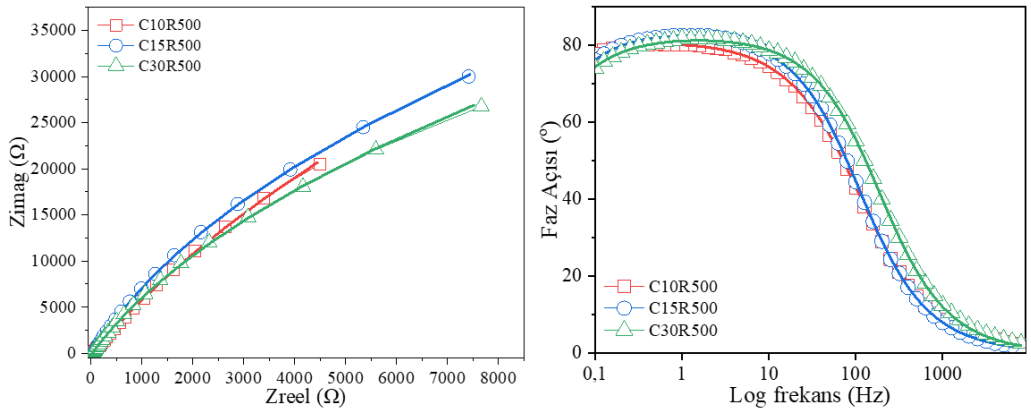
Şekil 4.16’ da, sırasıyla (a-b) 50 nm’ den 1000 nm’ e kadar değişen katman kalınlıklarında ve (c-d) 10 s ile 30 s arasında -0,7 V uygulandığı Cr kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri gösterildi. Grafikler üzerinde düz çizgi deneysel sonuçları, noktalar ise simüle edilmiş sonuçları temsil etmektedir. Nyquist grafiklerinde yüksek frekanslar aralığında belirgin bir döngü davranışı elde edilemedi. Bu durumun nedeni, elektrodun yakın konumlarında korozyona uğrayan türlerin birikmesi ve bunun da yüksek yük transfer direncine sebep olmasıdır. Bode grafiklerinde, 80° civarındaki faz açısı kaplamaların baskın çift katman kapasitansa sahip olduğunu gösterdi. Cr kaplamalar için simülasyon iki eşdeğer devre üzerinden yapıldı. Bu devreden biri kapasitör yerine sabit bir faz elemanı içeren Randles devresi, diğeri ise Randles devresine seri bağlı Warburg elemanı

adı verilen spesifik bir elektrokimyasal difüzyon elemanına sahip devredir. Burada R_s ve R_{ct} çözelti direncini ve elektrot reaksiyonlarının yük transfer direncini temsil eder (Protsenko ve ark. 2021). Q, sabit faz elemanınıdır ve bağlı olduğu n değeri Q' nun kapasitör gibi davranma derecesini verir. Eğer n değeri 1' e yakınsa, Q çift katmanlı kapasitansı belirtir (Xu ve ark. 2020). Çizelge 4.5' de, 500 nm' e kadar katman kalınlığı arttıkça yüzeyde yük birikmesi nedeniyle Q değeri artarken, yük hareketinin kolaylığı nedeniyle R_{ct} azalır. 500 nm' den daha kalın katmanlara sahip kaplamaların R_{ct} neredeyse sabit kalmakta, Q değeri ise bir miktar azalmaktadır. Q' a bağlı n değeri yaklaşık 0,91' dir ve bu da kaplama yüzeylerinin çift katman kapasitansa yakın bir davranışa sahip olduğu göstermektedir. Çizelge 4.5' de 50 nm katman kalınlığında W elemanı elde edilmemiştir. Bunun nedeni SEM' de görülen çok küçük çatlakların kütle transferini ortadan kaldırmasından kaynaklanabilir. Bu durum düşük korozyon oranını gösterir ve tafel ölçümleriyle uyumludur. 50 nm' den daha kalın katmanlarda W elemanı devreye dahil olmaktadır. Katman kalınlığı arttıkça, kütle transferinin hızlanması nedeniyle W değeri azalma eğilimindedir. Bu nedenle, 500 nm' den daha ince katmanlara sahip kaplamaların bozulmaya karşı daha güçlü dirence sahip olduğu söylenebilir. Çizelge 4.5' de, zaman aralığı uzadıkça OCP değerlerinin daha pozitif değere kaydığı ve Q' nın azaldığı görülmektedir. R_{ct} ve W değerlerinde ise doğrusal bir değişimi bulunmamaktadır ve 30 s' lik uygulama da W devre elemanı devreye dahil olmamaktadır.

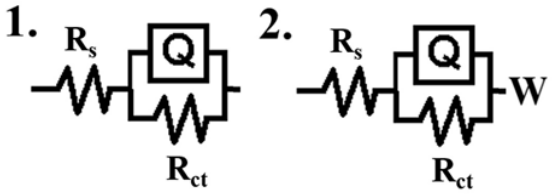


(a) (b)

Şekil 4.16. Cr kaplamaların (a-c) Nyquist, (b-d) Bode grafikleri ve (e) eşdeğer devresi



(c) (d)



(e)

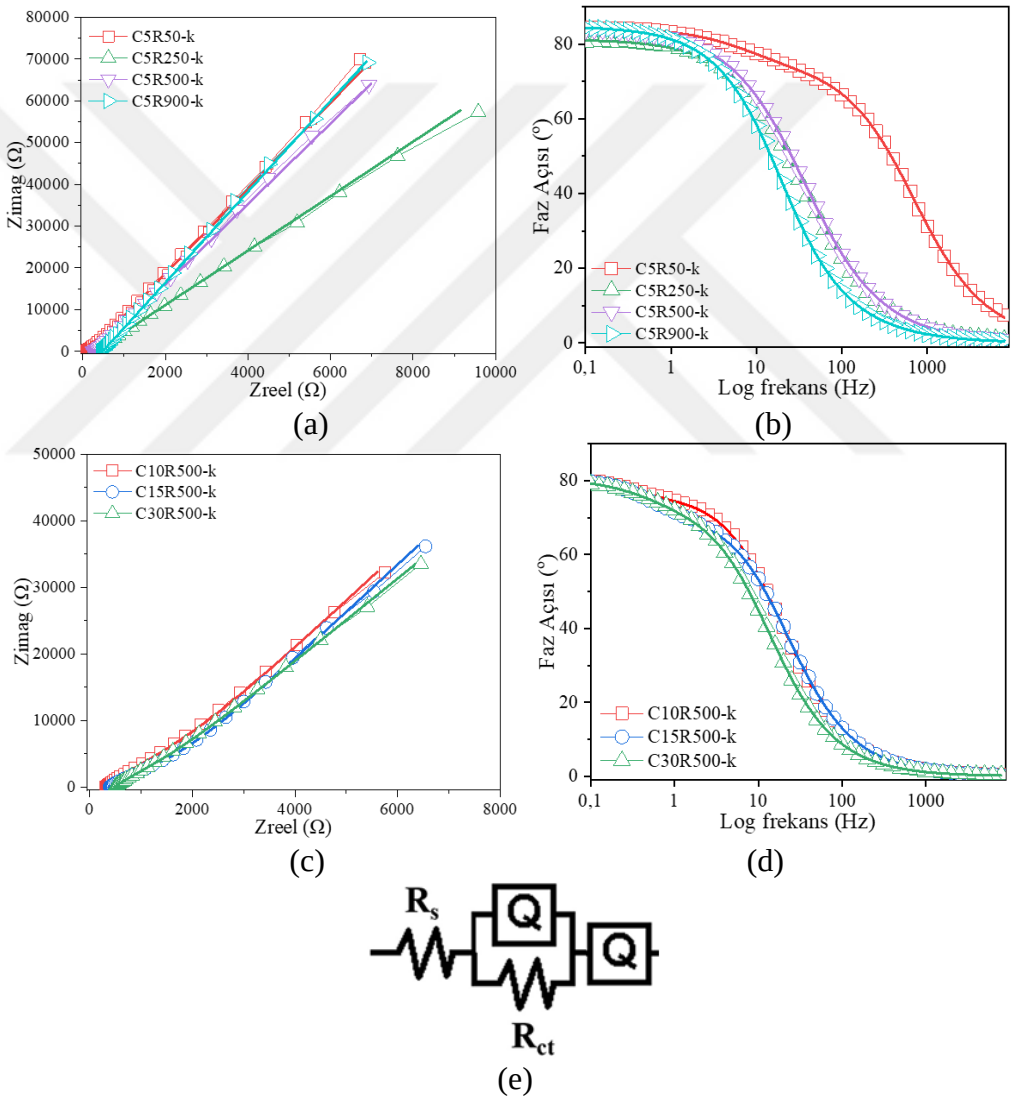
Şekil 4.16. Cr kaplamaların (a-c) Nyquist, (b-d) Bode grafikleri ve (e) eşdeğer devresi (devam)

Çizelge 4.5. Cr kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

	E_{oc} (mV)	R_s (Ω)	Q (µF)	n	R_{ct} (kΩ)	W ($\Omega.s^{-0.5}$)
C5R50	-328,7	24,79	45,30	0,91	542,5	-
C5R100	-299,3	25,20	81,12	0,91	284,7	130,7
C5R250	-374,4	25,94	72,45	0,91	365,7	106,0
C5R500	-403,6	32,69	96,32	0,94	108,7	177,3
C5R750	-493,6	21,91	89,69	0,91	154,5	97,3
C5R900	-495,9	36,72	92,99	0,91	158,4	87,6
C5R1000	-466,8	16,95	72,34	0,94	137,0	207,9
CR18	-363,1	17,04	174,3	0,82	88,24	159,1
C10R500	-239,5	36,53	71,79	0,91	319,6	108,5
C15R500	-340,1	44,72	48,64	0,94	222,0	77,7
C30R500	-287,0	28,12	53,31	0,92	195,6	-

Yaşlandırılmış Cr kaplamalarda OCP değeri pozitif değere yaklaşmaktadır (Çizelge 4.6). Şekil 4.17' da, sırasıyla (a-b) 50 nm' den 900 nm' e kadar değişen katman kalınlıklarında, (c-d) 10 s ile 30 s arasında -0,7 V uygulanarak elde edilmiş ve yaşlandırılmış Cr kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri gösterilmektedir. Benzer şekilde, Nyquist grafiklerinde yüksek frekanslarda belirgin bir döngü davranışı elde edilemedi, Bode grafiklerinde, 80° civarında faz açısı görüldü. Yaşlandırılmış kaplamalar için bu durum

kapasitif davranışa katkıda bulunabilecek oksit tabakası oluşması ve yüzeyin bozulmasının bir sonucu olabilir. 50 nm katman kalınlığına sahip Cr kaplamaları dışında diğer kaplamaların R_s direnci 10 kat daha yüksektir. Ayrıca Q değeri artarken, n ve R_{ct} değerleri azalır. Yaşlandırılmış Cr kaplamalarda simüle edilen devre de ise W devre elemanı kaybolmuş ve yerini birbirine yakın olan Q_c almıştır. Q_c' e bağlı n değeri 0,9' dan daha yüksek değere sahiptir. Cr kaplamalara kıyasla oluşan bu değişim açık havaya maruz kalmadan dolayı üst oksit tabakanın oluşması, suyun buharlaşması veya komplekslerin içsel değişimlerinde meydana gelebilir.



Şekil 4.17. Yaşlandırılmış Cr kaplamaların (a-c) Nyquist, (b-d) Bode grafikleri ve (e) eşdeğer devresi

Çizelge 4.6. Yaşlandırılmış Cr kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

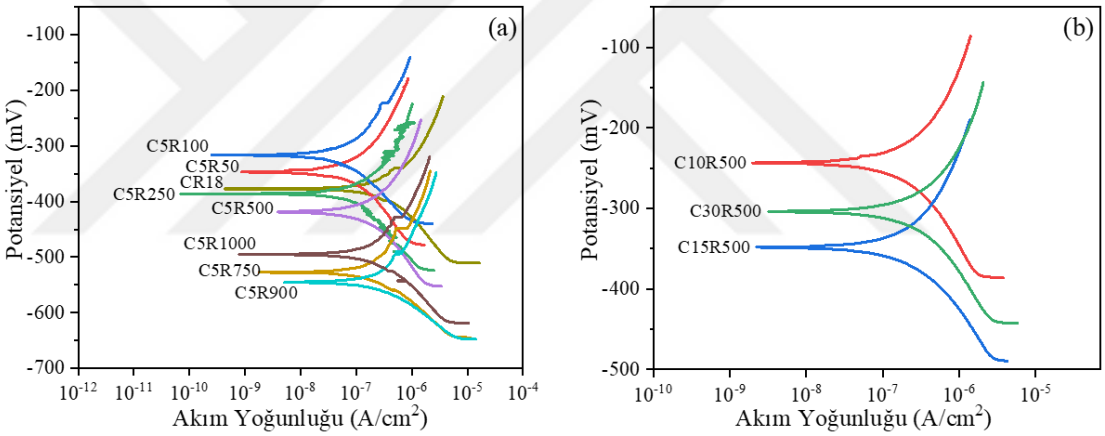
	E_{oc} (mV)	R_s (Ω)	Q (µF)	n	R_{ct} (kΩ)	Q_c (µF)	n
C5R50-k	9,759	26,38	203,3	0,74	0,162	22,45	0,94
C5R250-k	-15,75	266,2	283,7	0,74	0,032	26,07	0,90
C5R500-k	-17,30	240,7	511,3	0,62	0,108	23,97	0,93
C5R900-k	33,08	438,7	402,1	0,70	0,049	22,24	0,94
C10R500-k	-209,4	311,6	297,7	0,87	0,964	47,10	0,91
C15R500-k	-222,7	383,4	148,1	0,85	1,032	41,87	0,91
C30R500-k	-232,8	493,0	338,5	0,87	0,556	44,97	0,90

4.1.10. Cr Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri)

Tafel ölçümleri, oda sıcaklığında % 3,5' lik NaCl çözeltisi içerisinde OCP ve EIS ölçümlerinden sonra alındı. Tüm eğriler anodik ve katodik yönlerde potansiyel 0,5 mV/s tarama hızıyla OCP' e göre 0,15 V gerçekleşti. Korozyon akım yoğunluğu (I_{korr}) ve korozyon potansiyeli (E_{korr}), anodik ve katodik bölgelerin Tafel eğimlerinin kesişim noktasından belirlendi. Polarizasyon direnci (R_p) ise I_{korr} ve E_{korr} değerleri kullanılarak hesaplandı. Bu değerler Çizelge 4.7' 'de özetlendi.

Tüm eğriler, -0,8 V ile -0,1 V arasında aktif pasif davranış göstermektedir. Bu aktif ve pasif davranış, tüm kaplamalar için benzer oluşmaktadır. Ancak her biri muhtemelen elektrot yüzeyindeki hidrojenin adsorpsiyonunun bir sonucu olarak yüksek akımda sabit bir değer bölgesine sahiptir. Çizelge 4.7' e bakıldığında, E_{korr} değeri katman kalınlığı arttıkça ve -0,7 V uygulama süresi uzattıkça daha negatif değerlere yaklaşmaktadır. Aslında korozyon potansiyeli, metallerin korozyon eğilimi hakkında bilgi verirken, korozyon hızı hakkında net bilgi sağlayamaz. Cr kaplamalardaki bu durum ise istenmeyen bir durum olup, yüksek korozyon eğilimini işaret etmektedir. C5R900 kodlu kaplamanın en negatif korozyon potansiyeline sahip olduğu bulundu. -1,8 V potansiyel ile biriktirilen kaplamaya ait değerler karşılaştırıldığında, E_{korr} değerleri 100 nm' den daha ince katman ve zaman aralığı 5 sn' den daha uzun olan kaplamalara göre daha pozitiftir. Ancak I_{korr} katman kalınlığı arttıkça artar ama zaman aralığında doğrusal bir değişim göstermez. Aslında bir malzemenin korozyon hızı, elektrot ve çözelti arasında aktarılan elektron hızıyla orantılıdır. Gerçek korozyon hızının belirlenmesinde korozyon akım değeri daha önemli rol oynamaktadır. Genel olarak, korozyon hızı, korozyon akımı yoğunluğu (I_{korr})

ile orantılıdır. Kısaca tüm Cr kaplamaların, -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen kaplamalara kıyasla daha yüksek korozyon potansiyeline sahip olduğunu söylenebiliriz. Ancak korozyon akım yoğunluklarına baktığımızda katmanlı kaplamaların korozyon akım yoğunluklarının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda akım yoğunluğunun daha küçük değerlere sahip olması kaplamanın korozyon oranının daha iyi olduğunu göstermektedir. Filmlerin korozyon performansı temelde film bileşimene ve mikro yapıya bağlıdır. Bazı araştırmacılar, yüzey çatlaklarının varlığının korozyon direncinin düşmesine sebep olacağını bildirmiştir. Yüksek korozyon hızı, çatlağın şekline ve alttabakanın açığa çıkmasına bağlanabilir. (Huang ve ark. 2006; Niu ve ark. 2019; Dan ve ark. 2020). Sonuç olarak, 500 nm' den ince katmanlara sahip ve yüzeylerinde küçük çatlaklar bulunan kaplamaların R_p değerleri daha yüksek, korozyon oranları ise daha düşük olmaktadır.

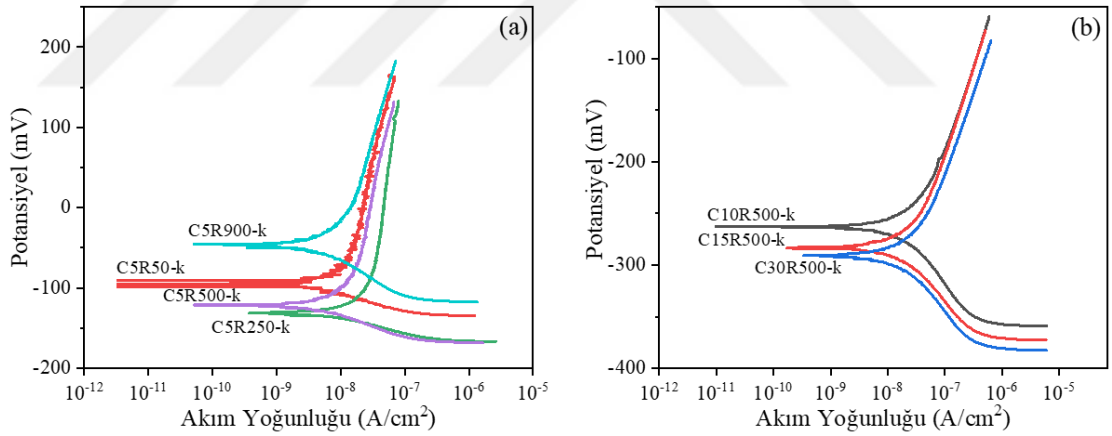


Şekil 4.18. Cr kaplamaların tafel eğrileri

Çizelge 4.7. Cr kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri

	E_{oc} (mV)	E_{korr} (mV)	I_{korr} (µA/cm^2)	R_p (kΩ/cm^2)
C5R50	-328,7	-359,9	0,123	291,2
C5R100	-299,3	-333,7	0,094	308,7
C5R250	-374,4	-395,6	0,099	261,8
C5R500	-403,6	-424,7	0,211	158,6
C5R750	-493,6	-523,6	0,230	116,0
C5R900	-495,9	-552,9	0,358	67,48
C5R1000	-466,8	-497,3	0,317	96,36
CR18	-363,1	-378,3	0,396	70,72
C10R500	-239,5	-246,5	0,144	203,3
C15R500	-340,1	-315,5	0,312	127,2
C30R500	-287,0	-305,5	0,310	107,4

Cr kaplamalara ek olarak yaşlandırılmış Cr kaplamalarında tafel ölçümleri alındı. Bu eğriler Şekil 4.19' de ve bu eğrilere ait veriler Çizelge 4.8' de gösterildi. Farklı katman kalınlıklarına sahip yaşlandırılmış kaplamaların E_{korr} değerleri, diğer Cr kaplamalara göre daha pozitif değerlerde olup, zaman aralığına göre biraz değişmektedir. İki seri içinde I_{korr} değeri keskin bir şekilde azaltığı, bu durum Cr kaplamalarda yaşlanma yapılması ile korozyon oranın azaltıldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca R_p değerlerine bakıldığında, Cr kaplamalara kıyasla oldukça yüksektir. Cr kaplamaların yaşlandırılması kaplama yüzeyindeki oksit katmanının kalınlaşmasına sebep olmaktadır. Yaşlandırma ile çatlaklar arasındaki su buharlaşmaktadır. Bu da kaplama atomlarının difüzyonuna ve dolayısıyla çatlakların boyutunun küçülmesi gibi içsel yapıda değişikliğe neden olabilmektedir. Bütün bunlar genel olarak anodik polarizasyon bölgesinde pasivasyonu kolaylaştırır. Sonuç olarak, üst oksit katman ve sıkışan komplekslerdeki değişikliklerin Cr kaplamaların korozyon davranışı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.19. Yaşlandırılmış Cr kaplamaların tafel eğrileri

Çizelge 4.8. Yaşlandırılmış Cr kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri

	E_{oc} (mV)	E_{korr} (mV)	I_{korr} (µA/cm^2)	R_p (kΩ/cm^2)
C5R50-k	9,759	-105,3	0,007	1157
C5R250-k	-15,75	-144,7	0,027	320,8
C5R500-k	-17,30	-136,8	0,013	904,5
C5R900-k	33,08	-62,8	0,009	1959
C10R500-k	-209,4	-278,1	0,029	764,1
C15R500-k	-222,7	-295,6	0,025	823,3
C30R500-k	-232,8	-301,5	0,023	858,3

4.2. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr-Ni Kaplamalar

Cr bazlı çalışmaların çoğu Ni ve Fe gibi demir grubu metalleri ile birlikte yapılmaktadır. Ancak Cr^{3+} iyonunun indirgenme potansiyeli Ni^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarına göre çok daha negatif olması kaplamaların birlikte elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Farklı elektrodepozisyon prosedürlerinin kullanıldığı Cr-bazlı kaplamaların büyütülmesini konu alan çalışmalar literatürde sıklıkla yer almaktadır. Bölüm 2' de verildiği gibi, depozisyon modunun Cr-bazlı kaplamaların üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. Daha önceki serimizde, Cr kaplamaların üretiminde ikili potansiyel döngüsünün kullanılması ile yüzeylerdeki çatlakların boyutları küçültülmüş ve korozyona karşı direnç kazandırılmıştır.

Cr-bazlı serimizde, çözelti içerisinde Cr kaynağı olarak krom klorür ($CrCl_3.6H_2O$), Ni kaynağı olarak Nikel klorür ($NiCl_2.6H_2O$) ve tampon olarak borik asit (H_3BO_3) kullanıldı. Kullanılmamış çözeltinin pH'ı 2,4 ± 0,1 olarak ölçüldü. Tüm deneylerde çözücü olarak ultra saf su kullanıldı. Literatürde Cr ve Ni bazlı çözeltilerde borik asitin yaygın kullanıldığı ve katot tabakasında pH kontrolünü sağladığı görülmüştür. Cr kaplamalarda yapılan deneysel prosedür bu seride tekrarlandı ve Ti plaka üzerinde 0,36 cm^2' lik alan depozisyon alanı olarak kullanıldı. Bu seride kaplama çözeltisine 5 sn boyunca -0,7 V potansiyel uygulandı. Daha sonra 50 nm' den 1000 nm' e kadar değişen katman kalınlığında depozisyon işlemi için -1,8 V potansiyel uygulandı. Cr kaplamalarda olduğu gibi döngüler toplamda kaplama kalınlığı 2 μm oluncaya kadar devam ettirildi. İkili potansiyel döngüsü kullanılarak üretilen kaplamaları kıyaslamak için -1,8 V sabit potansiyelde tek kaplama elde edildi. Katman ve kaplama kalınlığı Denklem (2.4)' de verilen Faraday Yasasından hesaplandı. Cr-Ni kaplamaların depozisyon parametreleri ve kaplama kodları Çizelge 4.9' da verildi. Bu çalışmaya ek olarak formik asitin (CH_2O_2) de dahil olduğu çözeltiden bir seri oluşturuldu. Pianta ve ark., 2018 yılında yaptıkları çalışmada, Cr ve formik asitin ligand kompleks olarak etkin olduğunu bildirilmişlerdir. Ayrıca bir önceki seride katmanlı Cr kaplamaların sabit potansiyel ile üretilen kaplamalara kıyasla korozyona daha dayanaklı olduğu görülmüştür. Cr-Ni kaplamaların oluşumu üzerinde çözelti içeriği, potansiyel değeri ve etkin prossesi belirlemek amacıyla -1,3 V, -1,5 V ve -1,8 V sabit potansiyellerde ve 500 nm katman kalınlığında Cr-Ni

kaplamalar oluşturuldu ve aralarında kıyaslama yapıldı. Kullanılan deney parametreleri sırasıyla Çizelge 4.10' da verildi.

Çizelge 4.9. Farklı katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların depozisyon parametreleri

Çözelti İçeriği	Madde Miktarı (50 mL)	1		2		Nominal kalınlık (µm)	Numune Kodu
		1.potansiyel (V)	Uygulama süresi (s)	2.potansiyel (V)	Katman kalınlığı (nm)		
		-	-	-1,8	-	2	CN18
$CrCl_3.6H_2O$	5 g	-0,7	5	-1,8	50	2	C5N50
$NiCl_2.6H_2O$	3 g				250	2	C5N250
H_3BO_3	1,5				500	2	C5N500
					750	2,25	C5N750
					1000	2	C5N1000

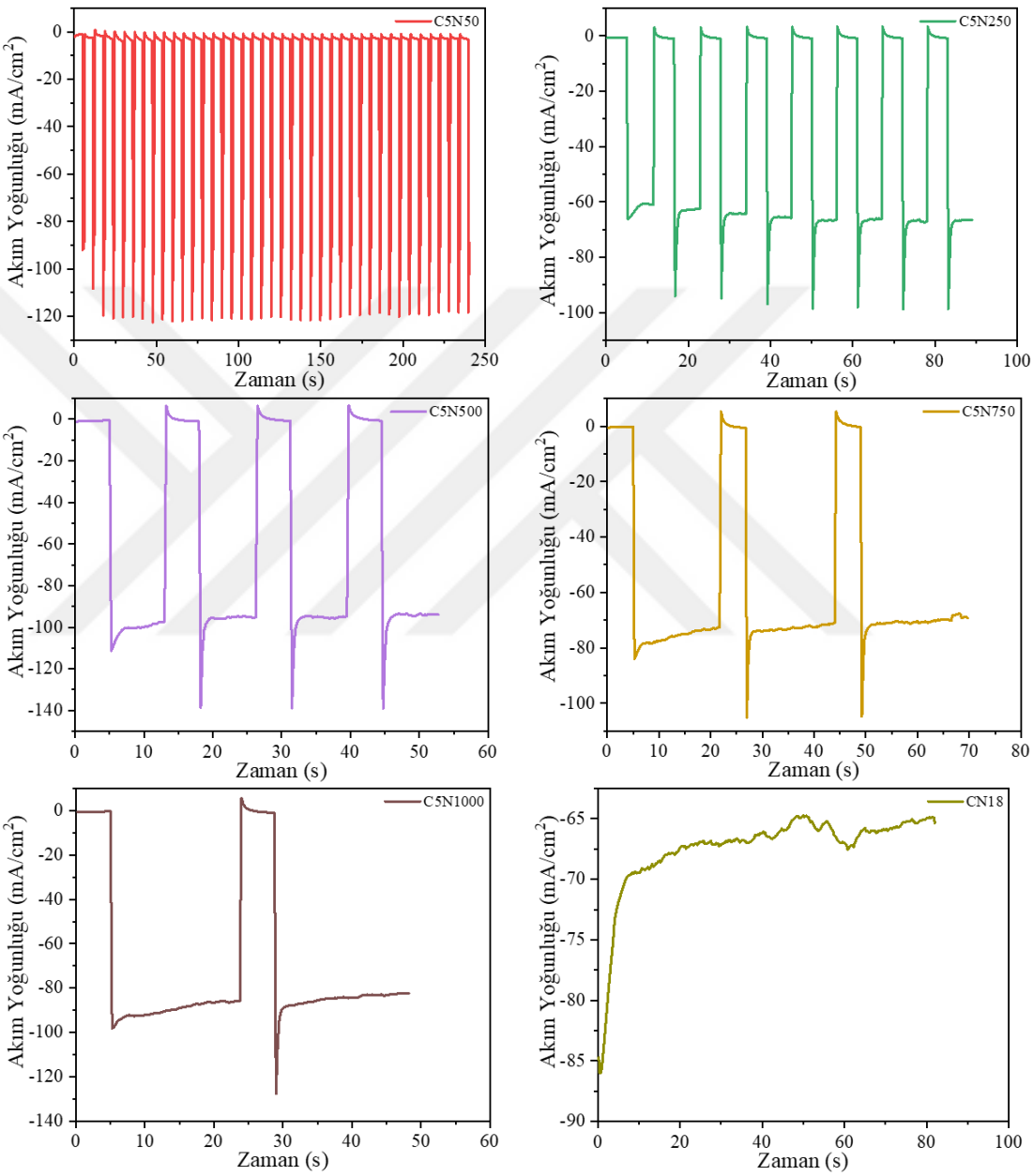
Çizelge 4.10. Farklı çözelti kullanılarak üretilen Cr-Ni kaplamaların depozisyon parametreleri

Çözelti İçeriği	Madde Miktarı (50 mL)	1		2		Numune Kodu
		1.potansiyel (V)	Uygulama süresi (s)	2.potansiyel (V)	Katman kalınlığı (nm)	
$CrCl_3.6H_2O$	5 g	-	-	-1,3	-	CNBF13
$NiCl_2.6H_2O$	3 g			-1,5	-	CNBF15
H_3BO_3	1,5 g			-1,8	-	CNBF18
CH_2O_2 (98%)	0,3 mL	-0,7	5	-1,8	500	C5N07B500F
$CrCl_3.6H_2O$	5 g	-	-	-1,3	-	CNF13
$NiCl_2.6H_2O$	3 g			-1,5	-	CNF15
CH_2O_2 (98%)	0,3 mL			-1,8	-	CNF18
		-0,7	5	-1,8	500	C5N07F500

4.2.1. Cr-Ni Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri

Şekil 4.20' de kaydedilen zamana bağlı akım yoğunluğu grafikleri verildi. İlk potansiyel değeri (-0,7 V) 5 s uygulandı ve daha sonra ikinci potansiyel değeri uygulanarak (-1,8 V) farklı kaplama kalınlıklarında depozisyon yapıldı. Her kaplama için bu grafiklerin Cr kaplamalardaki grafiklere benzer şekilde oluştuğu (akım yoğunluğu -0,7 V düşük ve -1,8 V' da arttığı) görüldü. İlk döngü için -0,7 V potansiyel değerinde akım yoğunluğu hemen hemen sabittir. Ancak potansiyel -1,8 V' a yükseltiğinde akım yoğunluğu maksimuma çıkar, daha sonra biraz azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır. İkinci ve ardışık döngüler için -0,7 V' nin başlangıcında akım yoğunluğu pozitiftir ve -1,8 V' ta akım yoğunluğu birinci döngüdekine benzer oluşmaktadır. Kaplamaların akım yoğunluğu-zaman

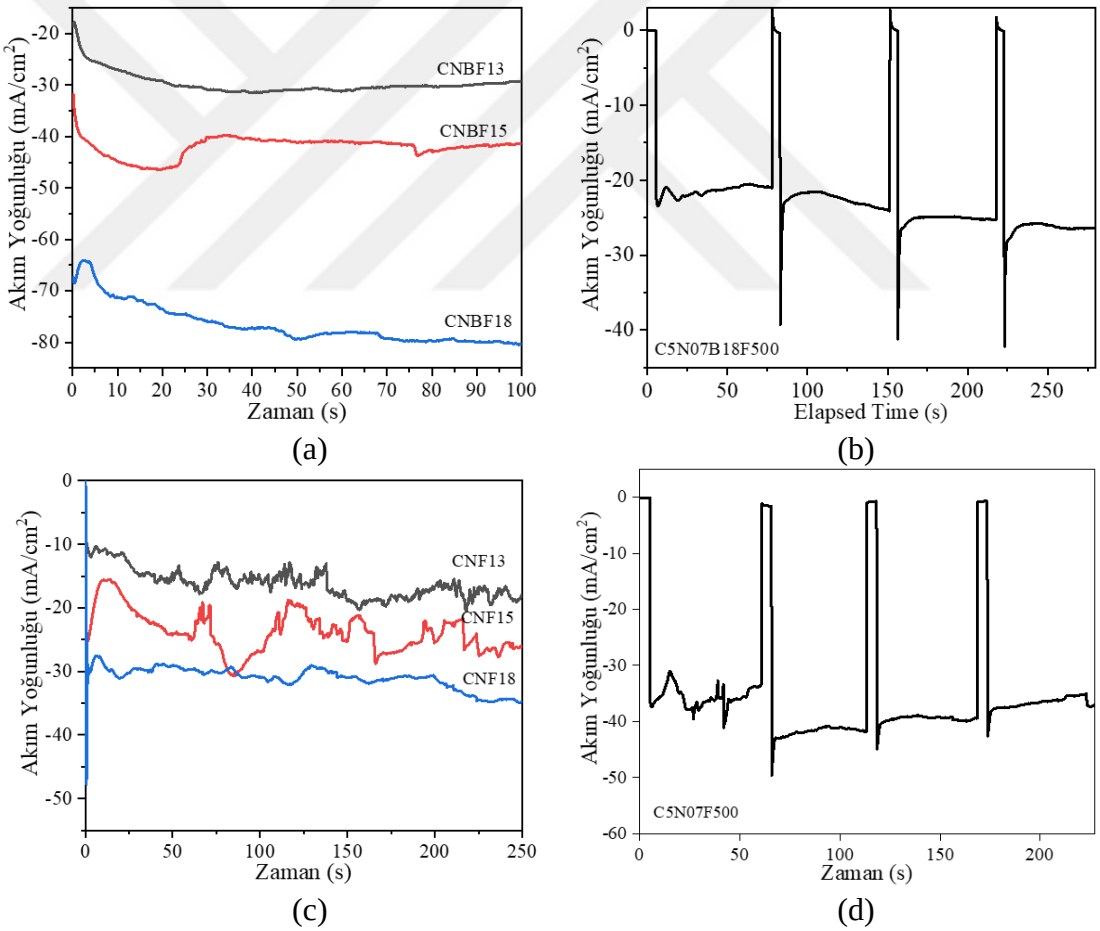
geçişlerinden katman kalınlığının artmasıyla deposizyonun daha kısa sürelerde oluştuğu görülmektedir. Bunun nedeni daha ince katman kalınlığında -0,7 V uygulama süresinin sıklaşmasıdır. Deney sonrasında kaplama yüzeylerine bakıldığında, katman kalınlığı arttıkça yüzeylerin daha parlak ve daha koyu bir dağılıma sahip olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.20. 50 nm ile 1000 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyelde üretilen Cr-Ni kaplamaların akım yoğunluğu-zaman geçişleri

Şekil 4.21' de sırasıyla (a-b) borik ve formik asitin, (c-d) sadece formik asitin dahil olduğu çözeltilerden elde edilen Cr-Ni kaplamalarıniçin akım yoğunluğu-zaman geçişleri

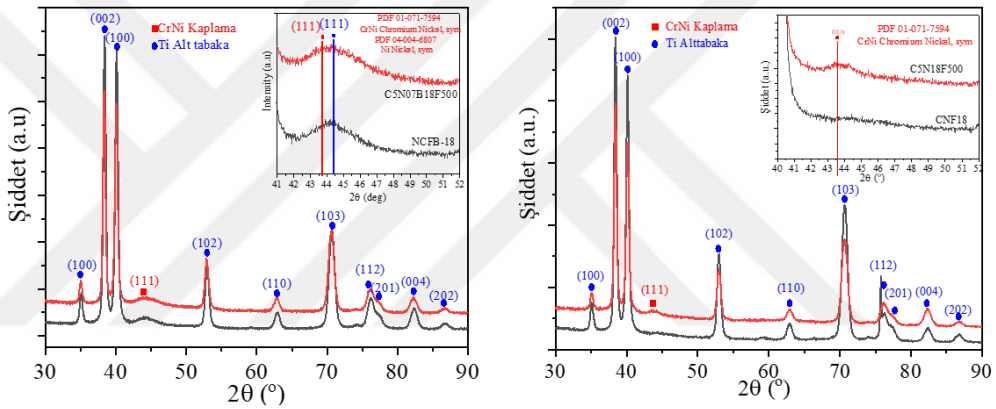
verildi. Bu seride Cr-Ni kaplamaların oluşması için -1,3 V, -1,5 V ve -1,8 V sabit potansiyellerde (a ve c) ve 5 sn boyunca -0,7 V uygularak -1,8 V' da 500 nm katman kalınlığında depozisyon (b ve d) yapıldı. Şekil 4.21 (a)' da, potansiyelin artmasıyla akım yoğunluğu değerinin yaklaşık -25 mA/cm^2' den -75 mA/cm^2 civarına arttığı görüldü. Depozisyon sürenin ise potansiyelin artmasıyla azaldığı ve yaklaşık olarak -1,8 V potansiyelinde 100 sn olduğu belirlendi. 500 nm katmanlı kaplamanın ise, -1,8 V potansiyel uygulandığı sırada akım değerinin başlangıçtaki geçişin ardından -25 mA/cm^2 civarında olduğu gözlendi. Şekil 4.21 (c)' de potansiyelin -1,3 V' dan -1,8 V' a arttığında akımda katodik olarak artmaktadır. Ancak bu artış Şekil 4.21 (a) verilen kadar keskin değildir. Tüm kaplamalar için akım yoğunluğunun hemen hemen yakın değişimlere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. (a-b) borik ve formik asitin, (c-d) sadece formik asitin dahil olduğu çözeltilerden elde edilen Cr-Ni kaplamaların akım yoğunluğu değişimi

4.2.2. Cr-Ni Kaplamaların XRD Sonuçları

Şekil 4.22' de formik ve borik asit içeren çözeltilerden elde edilen Cr-Ni kaplamaların XRD kırınım desenleri verildi. Sadece Cr çözeltisinden elde edilen kaplamalarda yaklaşık 44° ve 65°' de sırasıyla (110) ve (200) kristal düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri tespit edildi. Ancak Cr-Ni kaplamalarda Cr piklerinin neredeyse kaybolduğu, yalnızca 2θ=44.36º civarında geniş bir pikin elde edildiği görüldü. Bu pik hem Cr hem de Ni varlığından kaynaklanmaktadır. Yüzey merkezli kübik yapıya sahip Ni'in 2θ=44, 52 ve 76º civarında pikleri bulunmaktadır. Bu pikler baskın olan Ti alttbakanın pikleri ile yakın konumda olduğundan net pikler elde edilemedi. Bu durum, çalışmamızdaki tüm Cr-Ni ince filmler için geçerlidir. Ancak alaşım oluşumu EDX ölçümleri ile doğrulanmaktadır.

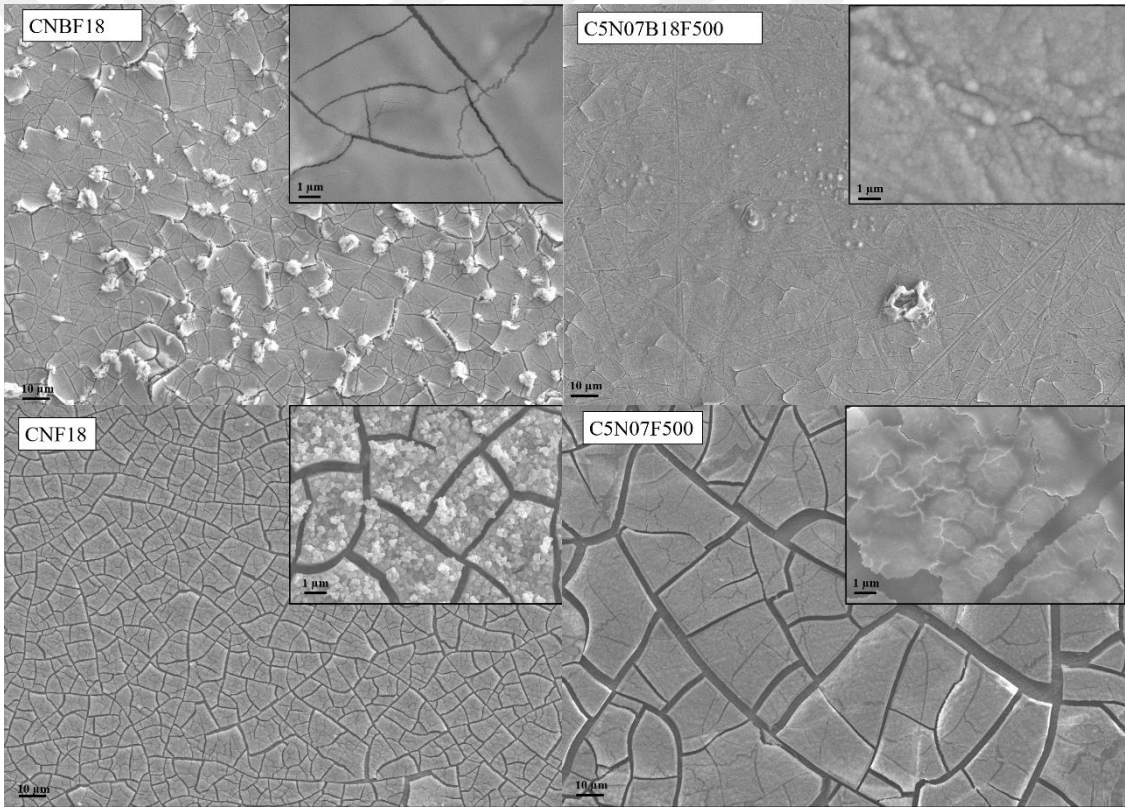


Şekil 4.22. (a) Formik ve borik asit (b) formik asit ilaveli Cr-Ni kaplamaların XRD kırınım desenleri

4.2.3. Cr-Ni Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları

Şekil 4.23' de, katman kalınlığına bağlı ve -1,8 V sabit potansiyelde biriktirilmiş Cr-Ni kaplamaların SEM görüntüleri verilmektedir. Tüm görüntüler 1 kX büyütme oranında olup, görüntü içerisinde 10 kX büyütme oranında yüzey görüntüleri eklendi. SEM analizleri öncesinde kaplama yüzeyleri üzerinden daha net görüntü alınabilmesi adına Au-Pd kaplaması yapıldı. Şekil 4.23' da, yüzeyde çatlak oluşumunun devam ettiği ve Ti plakaların üstlerinde Cr-Ni kaplamanın oluştuğu belirlendi. Ayrıca görüntülerde Cr-Ni kaplamaların yüzey çatlaklarının borik asit ile azaltıldığı ve daha homojen bir kaplama haline geldiği anlaşılmaktadır. Borik asit ilaveli olan kaplamaların kalınlığının film ortalarında inceldiği ve kenarların da daha çatlaklı bir yapıya sahip olduğu görüldü.

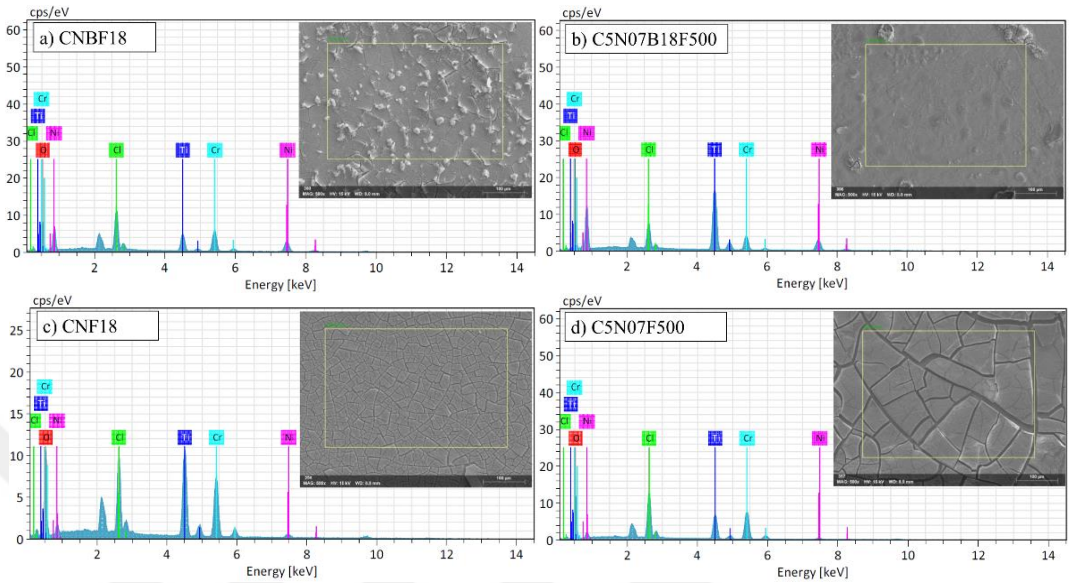
Yapılan EDX analizinde (Şekil 4.24) de her iki çözeltiden elde edilen Cr-Ni kaplama yapısında Ni ve Cr varlığı doğrulanmıştır. Ancak borik asitli filmlerin kenar kısmında Cr oranın fazla olduğu, orta kısmında ise Ni oranın fazla olduğu görüldü. Çatlak oluşumunun Cr' dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Cr'un varlığı kaplamalarda çatlak oluşmasına neden olur. Bu durum korozyon olayına zemin oluşturmaktadır. Genel olarak çatlakların oluştuğu bölgeler, Cr birikintisinin daha yüksek olduğu bölgelerdir. Literatürde, özellikle Cr zengini kaplama bölgelerinde nano ölçekte çatlak morfolojisine sahip yapıda olduğunu vurgulanmaktadır (Huang ve ark., 2009). Borik ve formik asitin birlikte kullanıldığı çözeltide ikili döngü potansiyeli ile üretilen kaplamanın çatlak boyutlarının önemli ölçüde düşürüldüğü SEM görüntüler ile ispatlanmıştır.



Şekil 4.23. CNBF18, C5N07B18F500, CNF18 ve C5N07F500 kodlu kaplamaların SEM görüntüleri

Şekil 4.24 da, EDX spektrumların gösterilmektedir. Spektrumun üzerine belirtilen bölgelerden elemental analiz yapıldı. Cr ve Ti pikleri sırasıyla kaplama ve alttabakadan kaynaklıdır. Pd ve Au üst katmandan kaynaklanmaktadır. EDX analizinde en dikkat

çeken kısmı ise borik asit ilavesi ile kaplamaların Cr ve Cl miktarıdır. Kaplama kırılgan bir halde olsa bile içerisinde Cr miktarı yüksektir.

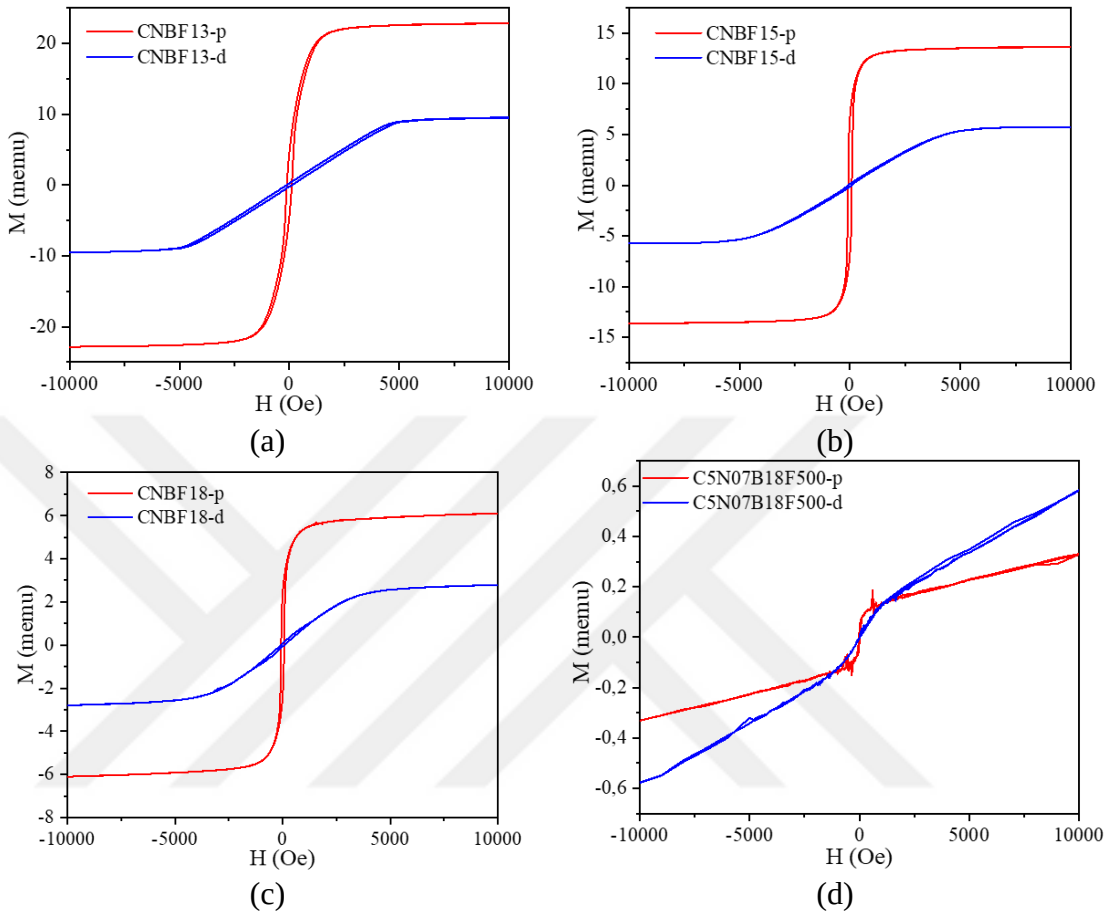


Şekil 4.24. CNBF18, C5N07B18F500, CNF18 ve C5N07F500 kodlu kaplamaların EDX spektrumları

4.2.4. Cr-Ni Kaplamaların VSM Sonuçları

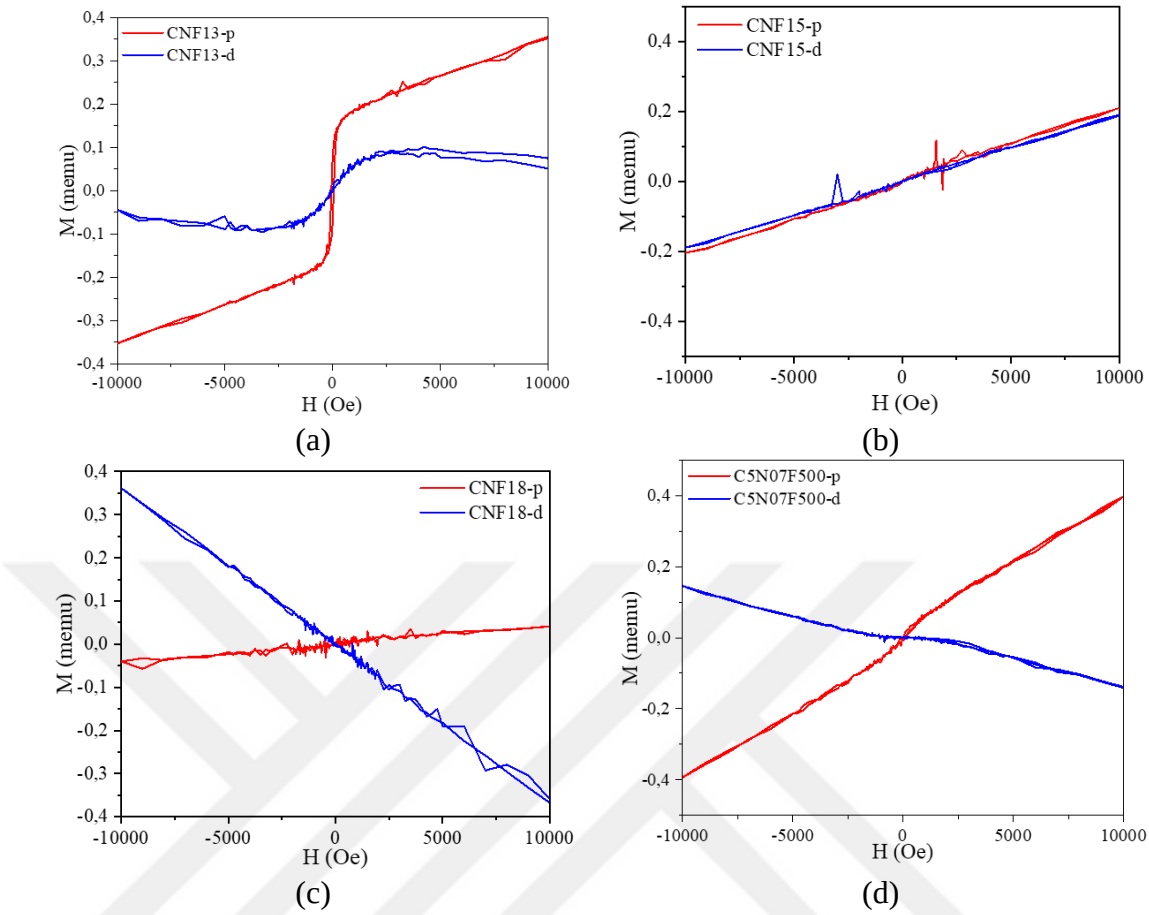
Cr-Ni kaplamaların manyetik özellikleri, MicroSense firması tarafından üretilen VSM cihazı ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Şekil 4.25' de formik ve borik asit içeren çözeltilerden elde edilen Cr-Ni kaplamaların VSM ile ölçülen uygulanan dış manyetik alana karşılık mıknatıslanma grafikleri verildi. Şekil 4.25' de verilen Cr-Ni tek katmanlı filmlerin yüksek (-1,8 V) potansiyellerde bile ferromanyetik özellik sergilediği görüldü. Bu durum, çözeltiye borik asitin eklenmesinden kaynaklıdır. Borik asitin Ni lehine davranarak depozisyonunu kolaylaştırmasına atfedilebilir. Histerisiz eğrilerinden yola çıkarak, yüksek potansiyel değerine doğru manyetik moment değerinin düştüğü görülmektedir. Aslında yüksek potansiyeller borik asitin olmadığı çözeltilerde Cr depolabilebiliyorken, borik asitin çözeltiye girmesiyle Ni depolaması daha baskın hale gelmektedir. Şekil 4.25 bakıldığında, formik ve borik ilaveli çözeltiler ile üretilen Cr-Ni katmanlı filmlerin 5 s süresinde ve -1,8 V potansiyelde ferromanyetik özelliğe sahip olduğu görüldü. Bu durumun, katmanlı kaplamaların oluşturulmasında kullanılan iki farklı potansiyel değerinden kaynaklandığını düşünülmektedir. Filmlerin manyetik

özellik ölçümlerinden yola çıkarak Şekil 4.25' de; tek katmanlı Cr-Ni kaplamalarda Ni'in, katmanlı kaplamalarda az da olsa Ni ile birlikte Cr'un var olduğundan söz edebiliriz.



Şekil 4.25. (a) -1,3 V, (b) -1,5 V, (c) -1,8 V potansiyel ile ve (d) 500 nm katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların histerisis eğrileri

Şekil 4.26' de sadece formik asiti içeren çözeltilerden elde edilen Cr-Ni kaplamaların VSM ile ölçülen uygulanan dış manyetik alana karşılık mıknatıslanma grafikleri verilmektedir. Şekil 4.26' a bakıldığında düşük potansiyellerde kaplamaların ferromanyetik özellik sergilediği görülmektedir. Bu durumdan Ni gibi ferromanyentik özelliğe sahip bir malzemenin düşük potansiyel değerlerinde depozisyonda baskın olduğu söylenebilir. Depozisyon potansiyel değerinin artmasıyla histerisiz eğrilerinde oldukça önemli bir değişim meydana gelmektedir. Bu Cr' un yapıya dahil olmasından kaynaklanabilir.

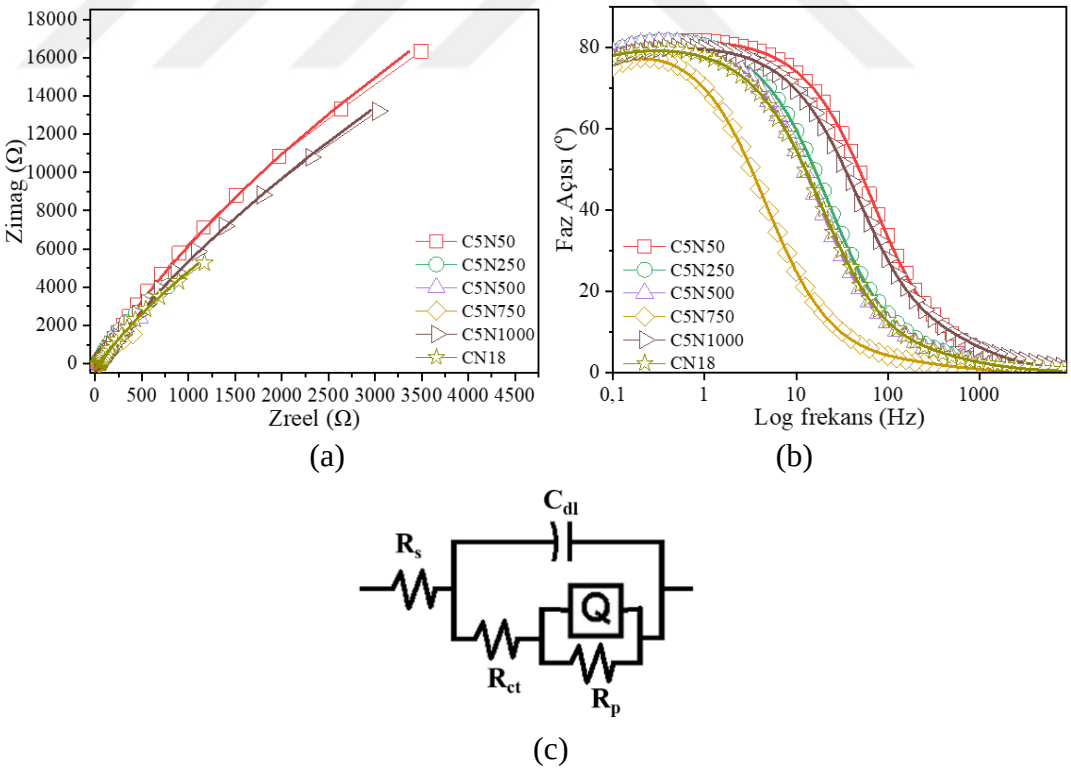


Şekil 4.26. (a) -1,3 V, (b) -1,5 V, (c) -1,8 V potansiyel ile ve (d) 500 nm katman kalınlığında üretilen Cr-Ni kaplamaların histerisis eğrileri

4.2.5. Cr-Ni Kaplamaların EIS Sonuçları

Cr-Ni kaplamaların OCP değerleri Cr kaplamalarda olduğu gibi korozyon testlerinin başında alındı. Şekil 4.27' de, sırasıyla Cr-Ni için Nyquist ve Bode grafikleri gösterildi. Nyquist grafiklerine uyan eşdeğer devreden alınan elektrokimyasal parametreler ve OPC değerleri Çizelge 4.11' de listelendi. Programda en temel devre modeli olan Randles devresi eşdeğer bir devre oluşturmanın başlangıç noktası olarak seçildi, ancak $R_s(C_{dl}(R_{ct}(Q_pR_p)))$ devresi ile simüle edilebilecek deneysel veriler tanımlandı. Burada çözelti direnci (R_s), elektrot reaksiyonlarının yük transfer direnci (R_{ct}), ikili tabaka kapasitansı (C_{dl}), kaplama kapasitansı (Q_p) ve direnci (R_p) değerlerini temsil etmektedir (Şekil 4.27 (c)). Çizelgede görüldüğü üzere C5N750 kodlu kaplama en yüksek C_{dl} değerine sahiptir. C_{dl} değeri yüzeyin şekli ile alakalıdır ve yüzeye bağlı olarak değişmektedir. Düz olmayan bir yapı daha yüksek temas alanına işaret eder. C_{dl} değerinin

yüksek olması çatlak yoğunluğunun fazla olması anlamı gelebilir. 750 nm' dan daha az kalınlıklarda C_{dl} değeri azalma eğilimindedir. Bu durum ince katman kalınlıklarında yüzeyde çatlak sorunun azaltalabildiğini gösterebilir. Bu sonuçlar Cr kaplamalardaki sonuçlarla benzer olup tafel eğrileri ile hesaplanan veriler ile desteklenmektedir. Ara yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonlar, yük transfer reaksiyonları (R_{ct}) olarak tanımlanmaktadır. Elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük aktarımı genellikle elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Analizlerde R_{ct} değerinde doğrusal olmayan bir değişimi görülmektedir. R_{ct} değerindeki azalmasının sebebi, iyon difüzyon sürecinin artması ve kaplama yüzeyinde koruyucu tabaka oluşmamasından kaynaklabilir. R_{ct} değerindeki azalış aynı zamanda korozyon hızındaki artışa karşılık gelmektedir. Elde edilen empedans sonuçları, Tafel sonuçlarıyla uyumludur. R_p değeri ise en yüksek C5R50 kodlu kaplamada görülmektedir. Çizelge 4.11' de, katman kalınlığının artmasıyla OCP değerlerinde negatif potansiyele doğru artış görüldü. Bu durumda katman kalınlığının artması, kaplamaların korozif çözelti içerisinde korozyona uğrama eğilimi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

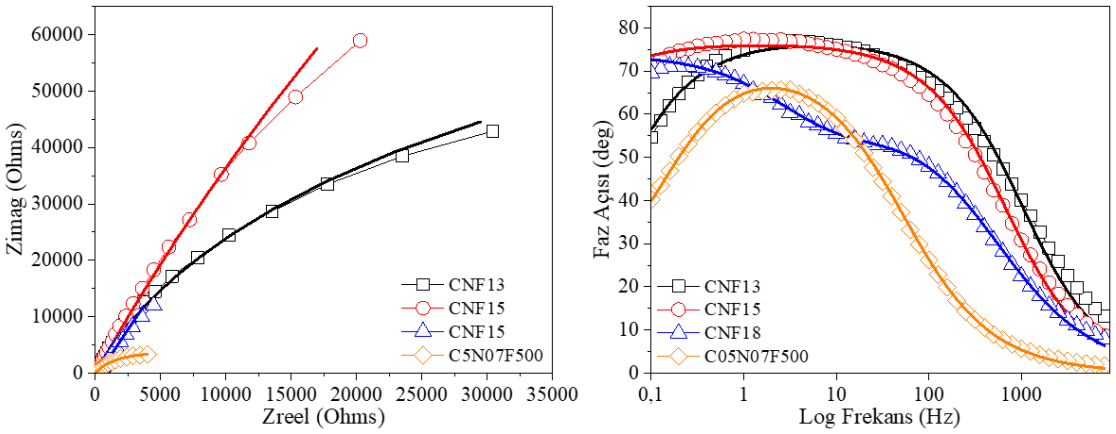


Şekil 4.27. Cr-Ni kaplamaların (a) Nyquist, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer devresi

Çizelge 4.11. Cr-Ni kaplamaların EIS parametreleri

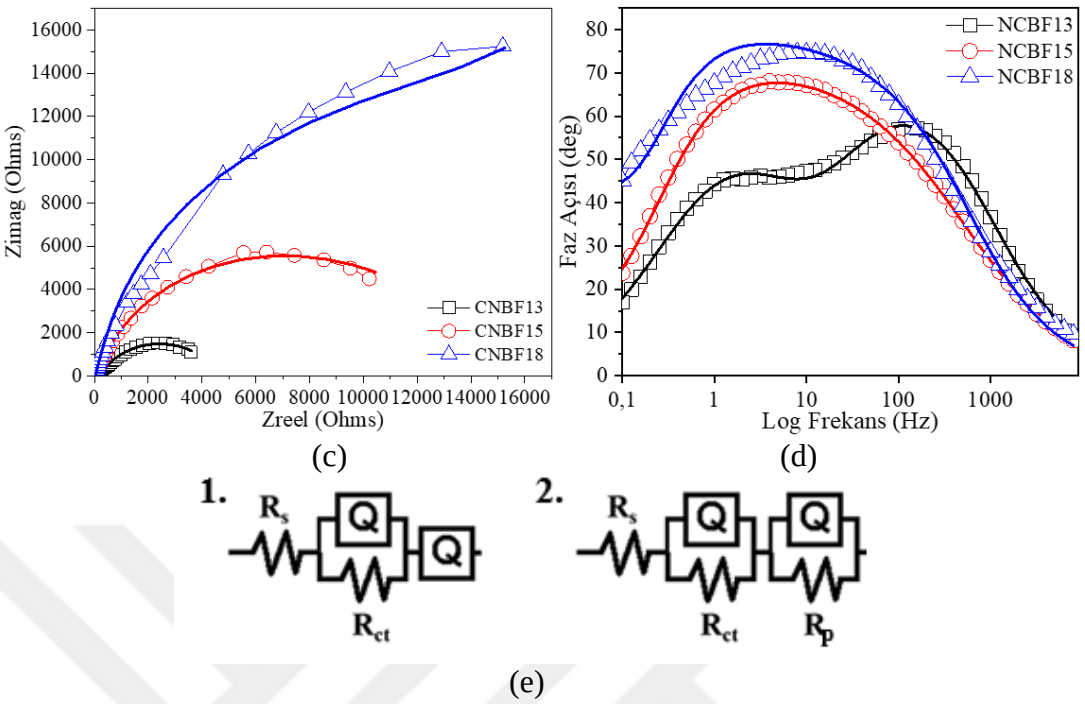
	E_{oc} (mV)	R_s (Ω)	C_{dl} (µF)	R_{ct} (Ω)	Q (µF)	n	R_p (kΩ)
C5N50	-236,5	38,63	23,95	5,87	67,23	0,88	245,3
C5N250	-364,7	25,34	93,68	4,30	279,4	0,90	66,15
C5N500	-387,9	18,85	190,9	4,75	437,7	0,89	38,23
C5N750	-492,3	43,83	251,4	4,86	708,3	0,90	24,69
C5N1000	-472,5	72,53	142,2	6,93	453,9	0,87	85,18
CN18	-343,5	44,02	71,92	7,69	211,8	0,87	114,4

Şekil 4.28 sırasıyla borik ve formik asitin içeren çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri gösterilmektedir. Şekil 4.28 ve Çizelge 4.12' de CNF18 kodlu kaplamanın en yüksek Q değerine sahip olduğu görüldü. Yüksek potansiyellerde Cr-Ni kaplamaların çatlaklı bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ancak seri içerinde Cr miktarının en fazla olduğu kaplamalar NCF18 kodlu kaplamadır. Çatlak sebebi, Cr miktarının diğer kaplamalar göre fazla olmasından kaynaklanabilir. Bu sonuçlar histerisiz ve tafel eğrileri ile desteklenmektedir. Ayrıca pH değeri kaplamalarda iç stresi etkilemektedir. -1,8 V potansiyel değerinde Cr miktarının yüksek olduğu analiz verileriyle belirlendi. Ancak Ni depozisyonu için -1,8 V yüksek bir potansiyel değeridir. Bu durumda, Ni ve Cr'un depozisyon olması sırasında hidrojen oluşumunu desteklemekte ve katot yüzeyine yakın yerlerde pH değerinin artmasına sebep olmaktadır. Literatürde pH değerinin artışı ile korozyon direnci artışı arasında doğrusal bir davranış olmadığı kabul edilse de, pH değerinin kaplamaların özellikleri üzerinde etkin olduğu düşünülmektedir (Mohamed ve Golden 2016, Schlesinger ve Paunovic 2010).



(a) (b)

Şekil 4.28. Borik ve formik asitin (a-b), formik asitin (c-d) dahil olduğu çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri, (e) eşdeğer devresi



Şekil 4.28. Borik ve formik asitin (a-b), formik asitin (c-d) dahil olduğu çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların Nyquist ve Bode grafikleri, (e) eşdeğer devresi (devam)

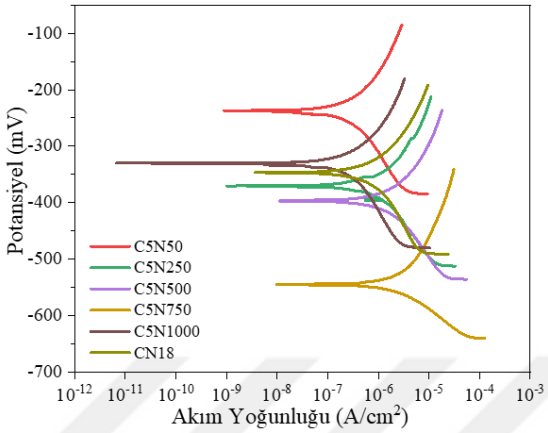
Çizelge 4.12. Farklı çözeltilerde üretilen Cr-Ni kaplamaların EIS parametreleri

	E_{oc} (mV)	R_s (Ω)	Q (µF)	n	R_{ct} (kΩ)	Q_c (µF)	n	R_p (kΩ)
CNBF13	-278,8	22,52	23,88	0,86	147,6	-	-	
CNBF15	-255,8	33,51	24,42	0,85	113,0	-	-	
CNBF18	-265,9	29,35	235,0	0,70	20,48	119,5	0,82	
C5N07B500F	-195,0	46,11	211,0	0,86	6,11	127,9	0,75	
CNF13	-214,3	18,33	142,4	0,769	4,31	51,2	0,86	0,26
CNF15	-217,1	25,46	360,8	0,601	6,65	63,9	0,90	10,22
CNF18	-411,3	19,48	54,13	0,990	13,27	128,3	0,75	-

4.2.6. Cr-Ni Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri)

Şekil 4.29' da Cr-Ni kaplamaların Tafel eğrileri gösterilmektedir. Tafel Ekstrapolasyon yöntemiyle I_{korr} ve E_{korr} değerleri elde edilip Çizelge 4.13' de gösterildi. Bu değerlerden yola çıkılarak kaplamaların korozyon dayanıklılığı veya korozyona uğrama hızı hakkında yorum yapıldı. Tüm eğriler, -700 mV ile -100 mV arasında aktif pasif davranış göstermektedir. Bu aktif ve pasif mekanizma, tüm elektrodepozitler için benzer oluşmaktadır. C5N50 kodlu kaplamanın en pozitif korozyon potansiyeline sahip olduğu görüldü. Bu durumda kaplamaların katman kalınlığının azalmasıyla daha az korozyona

uğrama eğilimine sahip olduğu söylenebilir. Ancak değerlendirme yapılırken korozyon akımı yoğunluğuna (I_{korr}) bakıldığında, C5N50 kodlu kaplama diğer kaplamalara kıyasla en düşük korozyon akım yoğunluğuna ve en düşük korozyon hızına sahiptir.



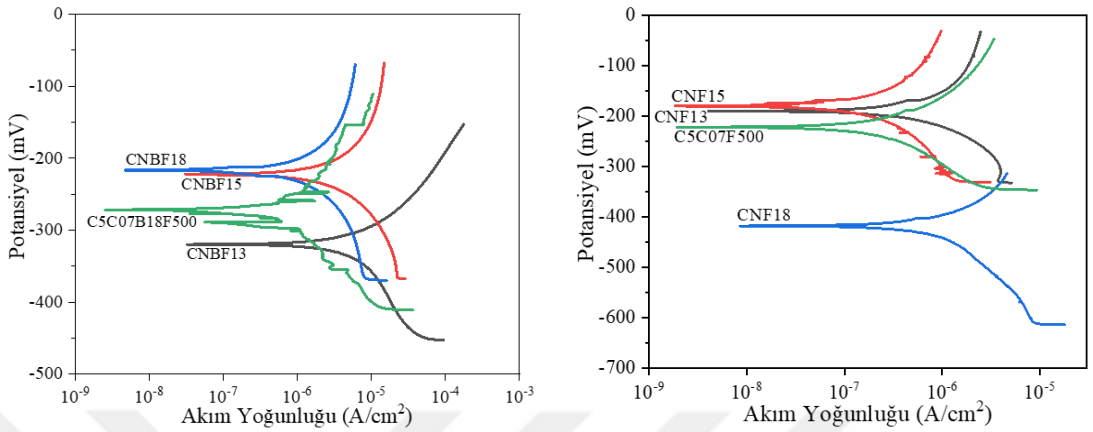
Şekil 4.29. Cr-Ni kaplamaların tafel eğrileri

Çizelge 4.13. Cr-Ni kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri

	E_{oc} (mV)	E_{korr} (mV)	I_{korr} (µA/cm^2)	R_p (kΩ/cm^2)
C5N50	-236,5	-236,5	0,285	99,40
C5N250	-364,7	-370,0	0,907	27,90
C5N500	-387,9	-399,5	1,697	16,28
C5N750	-492,3	-549,2	2,590	7,785
C5N1000	-472,5	-458,2	1,276	19,53
CN18	-343,5	-350,3	0,864	36,69

Şekil 4.30' de borik ve formik asitin içeren çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların tafel eğrileri verildi. CNF13 ve CNF15 kodlu kaplamalara göre korozyon potansiyel değerinin aniden arttığı görülmektedir. Bunun temel sebebinin artan depozisyon potansiyel değeri ile birlikte depozit edilen Ni miktarının artışı gösterilebilir (Huang ve ark. 2014, Huang ve ark. 2009). Cr-Ni kaplamalarda hem formik ve borik asit ilavesi hemde depozisyon potansiyelinin artması kaplamaların korozyona karşı direnci arttırtığı belirlendi. Bunun ana nedeni korozyona karşı inert bir fiziksel bariyer tabakası oluşturmuş olmasına atfedilebilir. Çizelge 4.14' e göre, borik asit ilaveli tüm kaplamaların daha az korozyon direncine sahip olduğu belirlendi. Bunun nedeninin, Cr metalinin varlığının artmasıyla kaplamada çatlakların arttırmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Surviliene ve ark. 2013). Birçok araştırmacı, çalışmalarında, depoziyon potensiyelini ve katkı

elementinin, gelişmiş kaplama ve nihai özellikler için uygun olmadığını bildirmişlerdir (Jeyaraj ve ark. 2018).



Şekil 4.30. Borik ve formik asitin (a), formik asitin (b) dahil olduğu çözeltilerden üretilen Cr-Ni kaplamaların tafel eğrileri

Çizelge 4.14. Farklı çözeltilerde üretilen Cr-Ni kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri

	E_{oc} (mV)	E_{korr} (mV)	I_{korr} (µA/cm²)	R_p (kΩ/cm²)
CNBF13	-278,8	-346,8	9,030	3,8
CNBF15	-255,8	-222,8	5,946	9,3
CNBF18	-265,9	-210,3	3,231	29,6
CNF13	-214,3	-187,6	0,319	18,1
CNF15	-217,1	-193,9	0,872	48,3
CNF18	-411,3	-418,0	0,908	33,8
C5N07F500	-195,0	-224,3	0,251	96,8

4.3. Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilen Cr-Ni-Fe Kaplamalar

Daha önceki seride, Cr-Ni kaplamaların çatlak oluşumunu önlemeye yönelik depozisyon parametrelerinin tayin edilmesi ile ilgili çalışmalarda yapıldı. Deneylerde çözelti içinde Ni kaynağı olarak nikel klorür ($NiCl_2.6H_2O$) ve Cr kaynağı olarak krom klorür ($CrCl_3.6H_2O$), tampon maddesi olarak borik asit (H_3BO_3) ve kompleks ajan olarak formik asit (CH_2O_2) kullanıldı. Çalışmalarda, depozisyon potansiyelinin ve çözelti içeriğinin kaplama yüzeylerinde etkili olduğu belirlendi. Sonuçlarda Cr ve Cr-bazlı kaplamaların kullanılan alttabakaya kıyasla yüksek korozyon direncine sahip olduğu tespit edildi. İncelenen litaretür çalışmalarında, Fe-Ni-Cr kaplamalar farklı yöntemlerle üretilebildiği, ancak kaplamaların uygun kimyasal ve mekanik özelliklerle hazırlanması için en

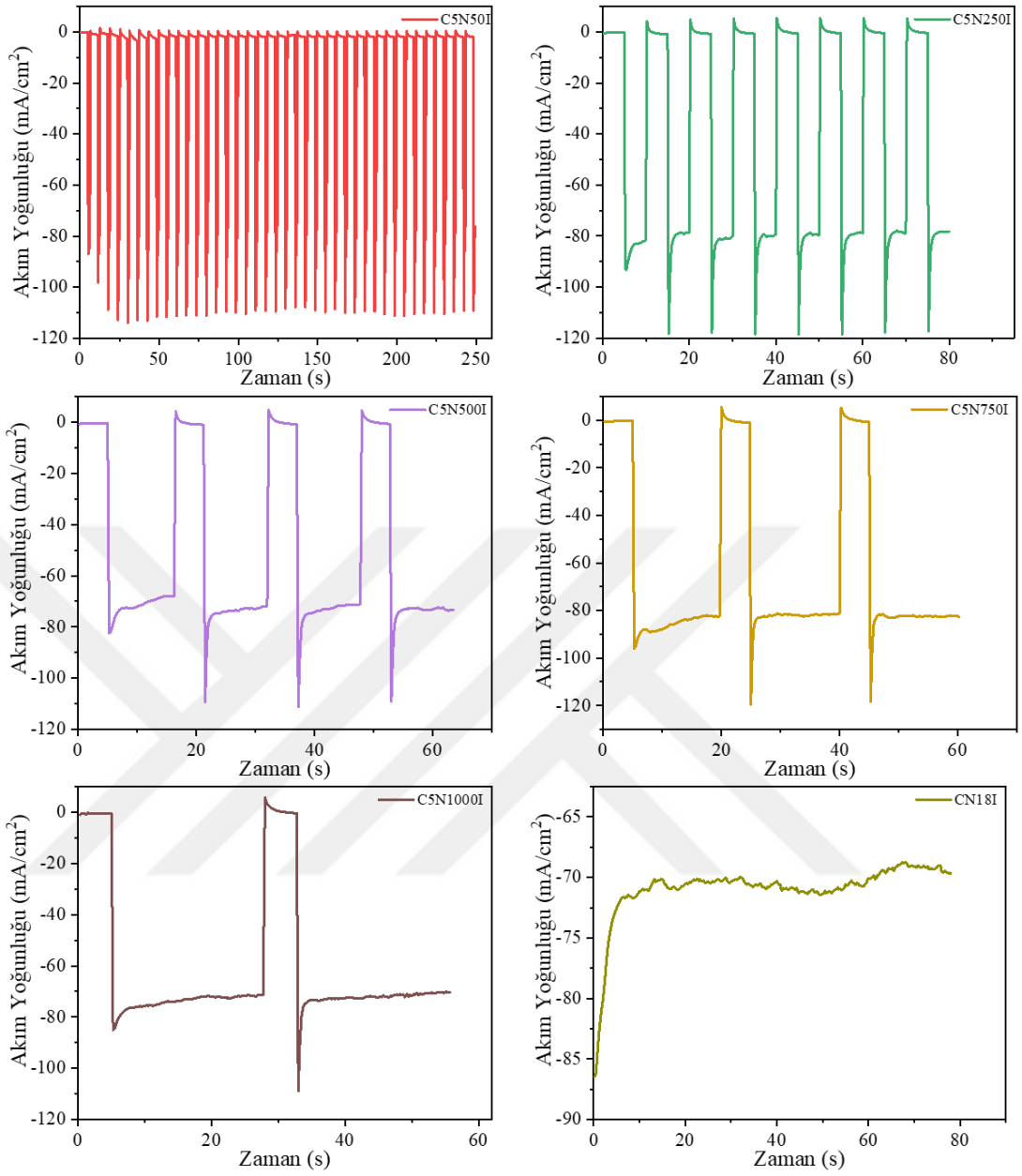
kullanışlı tekniğin elektrodepozisyon yöntem olduğu vurgulanmaktadır. Buna ek olarak Fe içeren kaplamaların mekanik özelliklerinin düşük olduğu bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda Cr kaplamalarında kullanılan deneysel prosedür ile Cr-Ni-Fe kaplamalar üretildi. Kaplama çözeltisi içerisinde ek olarak Fe kaynağı demir klorür ($FeCl_2.4H_2O$) ilave edildi. Diğer kimyasal malzemeler sabit tutuldu. Buradaki deneyler de Ti plaka üzerinde kaplama alanı 0,36 cm^2 olacak şekilde yapıldı. Deneysel parametreler Çizelge 4.15' de verildi.

Çizelge 4.15. Cr-Ni-Fe kaplamaların depozisyon parametreleri

Çözelti İçeriği	Madde Miktarı (g) (50 mL)	1		2		Nominal kalınlık (µm)	Numune Kodu
		1.potansiyel (V)	Uygulama süresi (s)	2.potansiyel (V)	Katman kalınlığı (nm)		
		-	-	-1,8	-	2	CN18I
$CrCl_3.6H_2O$	5				50	2	C5N50I
$NiCl_2.6H_2O$	3				250	2	C5N250I
H_3BO_3	1,5	-0,7	5	-1,8	500	2	C5N500I
$FeCl_2.4H_2O$	0,098				750	2,25	C5N750I
					1000	2	C5N1000I

4.3.1. Cr-Ni-Fe Kaplamaların Akım Yoğunluğu-Zaman Geçişleri

Şekil 4.31' da Cr-Ni-Fe kaplamaların üretilmesi sırasında kaydedilen akım yoğunluğu zaman grafikleri gösterilmektedir. Diğer kaplamaların elektrodepozisyonunda kullanılan potansiyel değerleri Cr-Ni-Fe kaplamaların depozisyonunda da kullanıldı. Her kaplama 2 µm olacak şekilde döngü sayısı ayarlandı. Çözelti içersine Fe kaynağının eklenmesinin akım yoğunluğunda artışa sebep olduğu görülmektedir. Cr-Ni-Fe kaplamaların depozisyonu ise 50 nm' lik katman haricinde hemen hemen yakın sürelerde oluşmaktadır. Her kaplama için beklendiği gibi akımın -0,7 V potansiyelinde düşük olduğu, potansiyelin -1,8 V' a yükseltildiğinde ise arttığı görülmektedir. İlk döngü -0,7 V' da akım hemen hemen sabittir. Ancak -1,8 V' da yükseltiğinde akımda ani bir artış daha sonra azalarak sabit değere ulaşır. İkinci ve ardışık döngüler için -0,7 V' nin başlangıcında akım yoğunluğu pozitiftir. -1,8 V' ta ise akım yoğunluğu ilk döngüdeki maksimum değerinde daha yükseğe çıkar ve devam eden döngülerde bu şekilde ilerler.

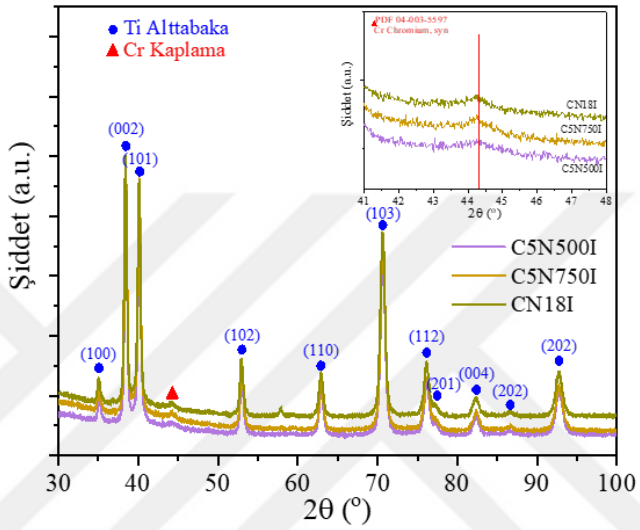


Şekil 4.31. 50 nm ile 1000 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyelde üretilen Cr-Ni-Fe kaplamaların akım yoğunluğu-zaman geçişleri

4.3.2. Cr-Ni-Fe Kaplamaların XRD Sonuçları

Cr-Ni-Fe kaplamaların (500 nm ile 750 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen) XRD desenleri Şekil 4.32' de verilmektedir. XRD grafikleri incelendiği zaman, Cr-Ni kaplamaların kırınım desenleri üzerinde farklı şiddet değerlerinde ve genişliklerinde birden fazla pikin var olduğu görülmektedir. Bu da Ti alttabakanın XRD desenleri üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır. Cr piklerinin oluştuğu 2θ değerine

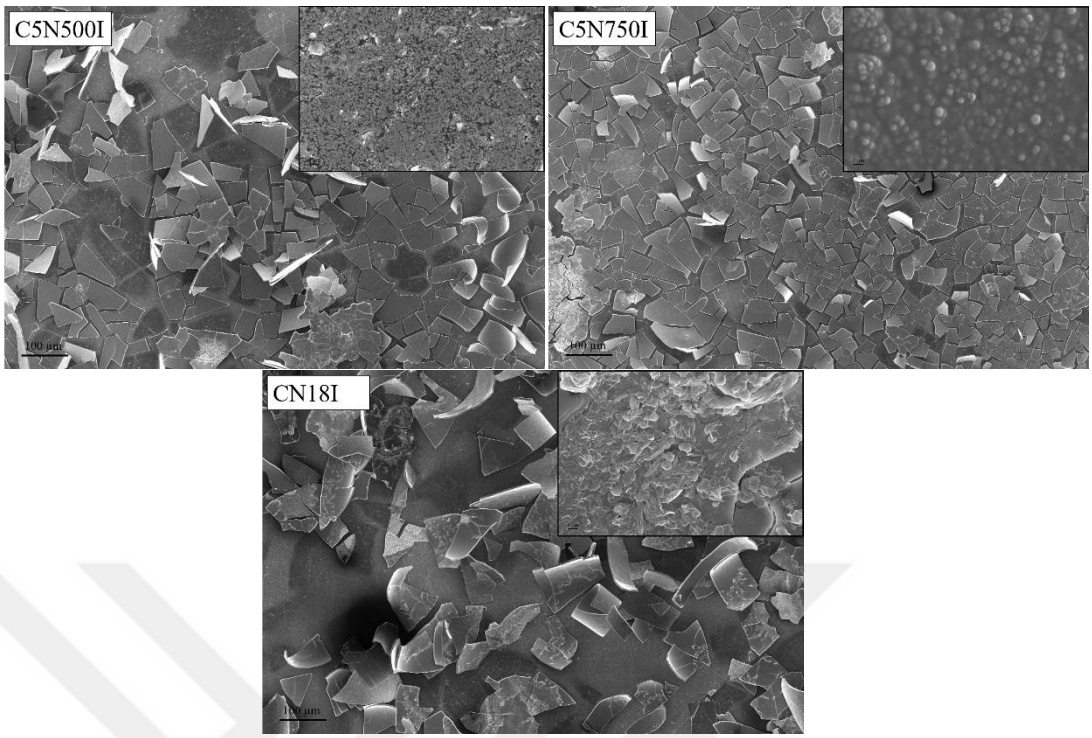
karşılık gelen yaklaşık 44° derecede oldukça sönük pik tespit edilmiştir. Bu pik hem Cr hem de Ni varlığından kaynaklanmaktadır. Yüzey merkezli kübik yapıya sahip Ni ve Fe'in yaklaşık olarak 2θ=44, 52 ve 76º civarında pikleri bulunmaktadır. Bu pikler baskın olan Ti alttbakanın pikleri ile yakın konumda olduğundan net pikler elde edilememektedir. Bu durum, çalışmamızdaki Cr, Ni ve Fe içerdiği EDX ölçümleri ile doğrulanmaktadır.



Şekil 4.32. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların XRD desenleri

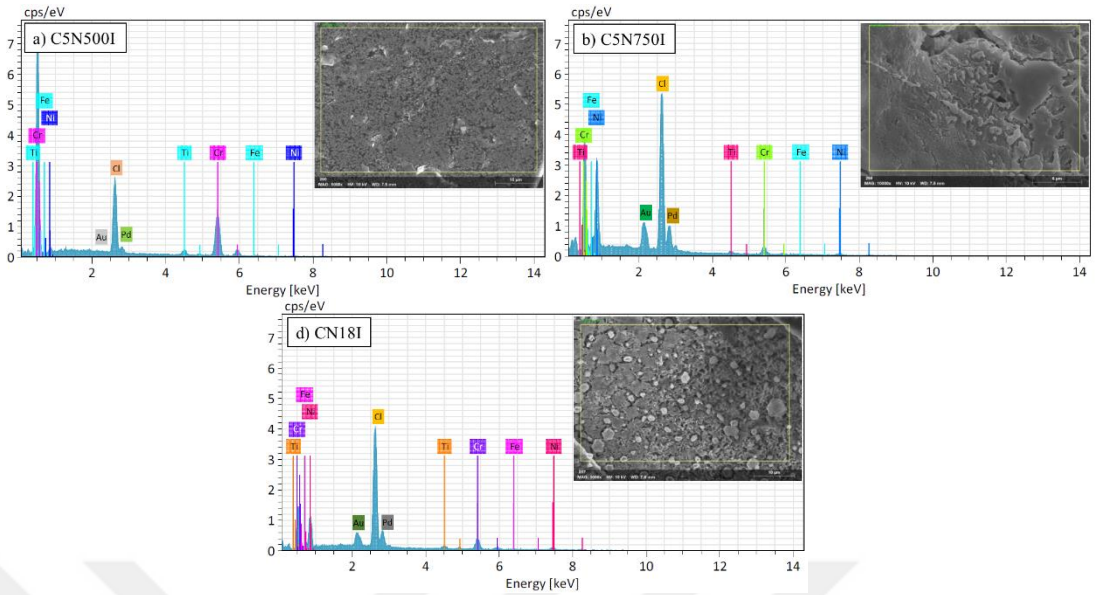
4.3.3. Cr-Ni-Fe Kaplamaların SEM Görüntüleri ve EDX Sonuçları

500 nm, 750 nm ve -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen Cr-Ni-Fe kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.33' da verildi. Tüm görüntüler genel alan görüntüsü 100 X büyütme oranında olup, görüntü içerisinde 2,500 kX büyütme oranında yüzey görüntüleri eklendi. SEM analizleri öncesinde kaplama yüzeyleri üzerinden daha net görüntü alınabilmesi adına Au-Pd kaplaması yapıldı. Cr-Ni-Fe kaplamaların yüzeylerinde en dikkat çekeci nokta, çatlak ağların yoğunluğu ve kaplamanın pullu olmasıdır. SEM görüntülerinde, çanak şeklinde oluşumlar görüldü. Bunun nedeni SEM analizinde önce Au-Pd kaplaması ile yüzeye tutunmamış yüzeylerin kıvrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.33. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların SEM görüntüleri

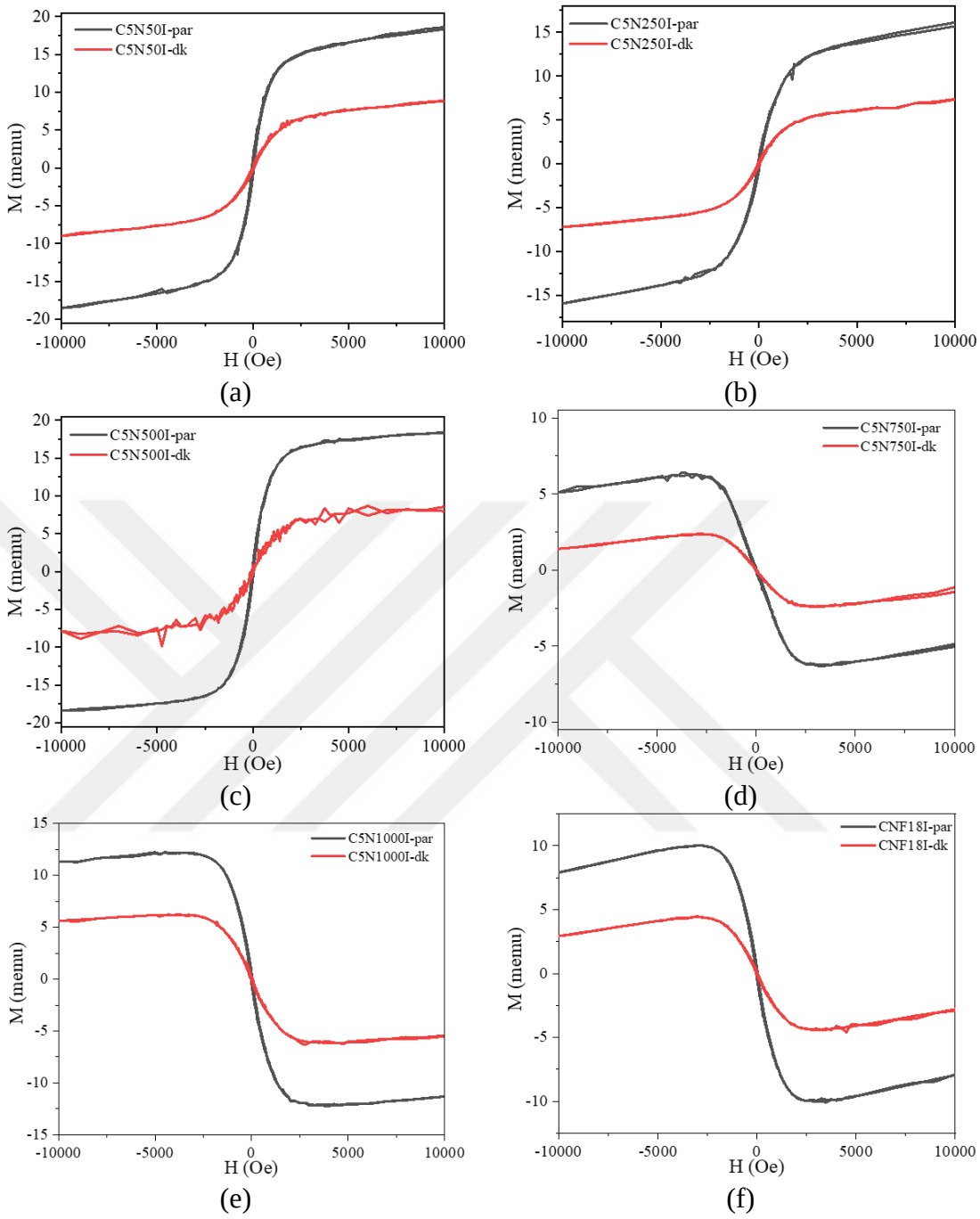
Şekil 4.34' de, 500 nm ile 750 nm katman kalınlığında ve -1,8 V sabit potansiyel ile üretilen Cr-Ni-Fe kaplamaların EDX spektrumlarını gösterilmektedir. Ölçümler, spektrumun üzerine eklenen bölgelerden yapıldı. Cr, Ni, Fe ve Ti pikleri sırasıyla kaplama ve alttabakadan kaynaklıdır. Cr, Ni ve Fe elementi beklenildiği gibi kimyasal oranının katman kalınlığına göre yapıda değiştiği belirlendi. Pd ve Au, standart bir prosedür olarak ölçümden önce kaplanan üst katmandan kaynaklanmaktadır. Burada Cr kaplamalarda olduğu gibi Cl pik tespit edildi. Katman kalınlı artıkça Cl pikinin şiddeti de artmaktadır. Bu durum kaplamanın çatlaklarına sıkışıp kalan iyonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.34. C5N500I, C5N750I ve CN18I kodlu Cr-Ni-Fe kaplamaların EDX spektrumları

4.3.4. Cr Kaplamaların VSM Sonuçları

Şekil 4.35' de Cr-Ni-Fe kaplamaların uygulanan manyetik alana (H) karşı malzemenin gösterdiği mıknatıslanma kuvveti (M) grafikleri eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.35' e bakıldığında düşük katman kalınlığında kaplamaların ferromanyetik özellik sergilediği görülmektedir. Ni ve Fe ferromanyetik, Cr antiferromanyetik özelliğe sahiptir. Bu durum, Ni ve Fe gibi ferromanyentik özelliğe sahip bir kaplama depozisyonunda baskın olduğu söylenebilir. Ayrıca çözeltilerde tampon maddesi olarak borik asit bulunmaktadır. Borik asitin Ni depozisyonunda etkin davranarak depozisyonunu kolaylaştırmasına atfedilebilir. Histerisiz eğrilerinden yola çıkarak, büyük katman kalınlığı değerine doğru manyetik moment değerinin düştüğü ve histerisiz eğrisinin değişimi görülmektedir. Aslında daha düşük katman kalınlıklarında Ni depolabilebiliyorken, katman kalınlığı arttıkça Cr depolaması daha baskın hale gelmektedir. EDX spektrumlarda kaplamalar için Ni, Fe ve Cr varlığı doğrulanmaktadır.

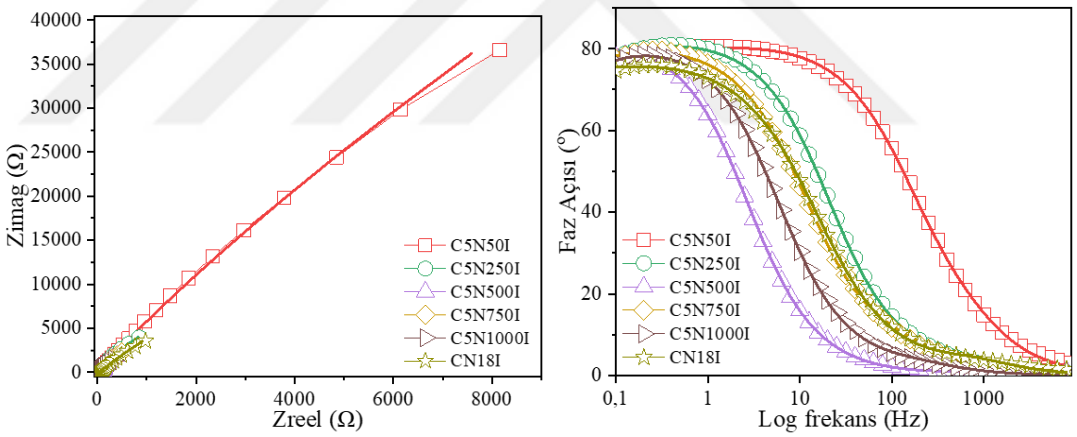


Şekil 4.35. Cr-Ni-Fe kaplamaların (a) C5N50I, (b) C5N250I, (c) C5N500I, (d) C5N750I, (e) C5N1000I ve (f) CN18I manyetik alana (M) mıknatıslanma kuvveti (H) grafikleri

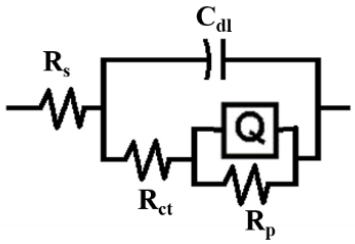
4.3.5. Cr-Ni-Fe Kaplamaların EIS Sonuçları

Cr ve Cr-Ni kaplamalarında olduğu gibi açık devre potansiyel (OCP) değerleri korozyon testlerinin başında %3,5 NaCl içerisinde 1 saat bekletilerek alındı. Elektrokimyasal

parametreler ile birlikte Çizelge 4.16' da sunulmaktadır. OCP, kalınlık artışına bağlı olarak negatif yönde artma eğilimindedir. Bu durum kaplamanın korozif çözelti içerisinde Cl iyonları tarafından aşındırılmasına bağlanabilir. Şekil 4.36' de, sırasıyla Cr-Ni-Fe kaplamaları için Nyquist ve Bode grafikleri gösterilmektedir. 80° civarındaki ölçülen faz açısı kaplamaların kapasitansa sahip olduğunu ifade eder. Cr-Ni kaplamalarda olduğu gibi $R_s(C_{dl}(R_{ct}(Q_pR_p)))$ devresi deneysel veriler tanımlandı. Çizelge 4.16' da benzer şekilde C5N750I kodlu kaplama en yüksek C_{dl} değerine sahiptir. 750 nm kalınlığından daha az kalınlığa sahip kaplamaların C_{dl} değerinde azalma görülmektedir. Bu durumda Cr-Ni kaplamalarda da görülmüş ve bu şekilde ince katmanlı oluşturulan yüzeyde çatlaklarının azalabileceği anlaşılmaktadır. Ancak bu düşüş Cr-Ni kaplamalarında görüldüğü şekilde doğrusal değildir. Bu sonuçlar tafel eğrileri ile desteklenmektedir. R_p değeri ise en yüksek C5N50I kodlu kaplamada görülmektedir. Kaplamaların Cr-Ni kaplamalara benzer temel korozyon süreçlerinden geçtiğini, ancak farklı oranlarda olduğu ortaya çıkmaktadır.



(a) (b)



(c)

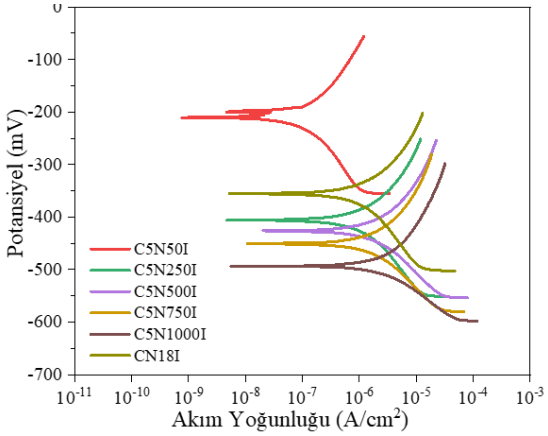
Şekil 4.36. Cr-Ni-Fe kaplamaların (a) Nyquist, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer devresi

Çizelge 4.16. Cr-Ni-Fe kaplamalar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

	E_{oc} (mV)	R_s (Ω)	C_{dl} (µF)	R_{ct} (Ω)	Q (µF)	n	R_p (kΩ)
C5N50I	-207,3	36,20	13,66	45,53	27,26	0,83	148,9
C5N250I	403,1	26,35	124,0	7,21	253,4	0,88	53,63
C5N500I	405,5	38,89	79,43	2,77	728,0	0,93	28,08
C5N750I	437,1	24,40	178,0	10,99	490,0	0,87	50,17
C5N1000I	-449,6	31,62	239,3	5,15	786,3	0,90	18,21
CN18I	-353,9	41,43	36,17	6,89	374,6	0,85	131,6

4.3.6. Cr-Ni-Fe Kaplamaların Korozyon Davranışları (Tafel Eğrileri)

Şekil 4.37' de Cr-Ni-Fe kaplamaların Tafel eğrileri gösterilmektedir. Cr-Ni kaplamalarında olduğu gibi tüm eğriler, -600 mV ile -50 mV arasında aktif pasif davranış göstermektedir. C5N50F kodlu kaplamanın en pozitif korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Ancak kaplama kalınlığı artıkça korozyon potansiyeli daha negatif değerlere arttığı tespit edildi. -1,8 V potansiyel ile biriktirilen kaplamalara kıyasla, E_{korr} değeri 250 nm' den daha kalın kaplamalara göre daha pozitiftir. Tafel sonuçlarından bir ön değerlendirme yapılırsa, potansiyel olarak pozitif tarafa yakın kaplama (250 nm' den daha az katman kalınlığına sahip kaplamalar) daha az korozyon eğilimine sahip olduğu söylenebilir. Ancak değerlendirme akımın logaritmik olarak daha küçük değerlere sahip olması kaplamanın korozyon oranının daha iyi olduğunu göstermektedir. 1000 nm katman kalınlığında üretilen tafel eğrilerde yüksek akım yoğunluğu (2,621 µA/cm^2) göstermesinin nedeni çatlaklar olabilir. EIS ölçümlerinde yüzey özellikleriyle alakalı olan C_{dl} değeri en yüksek 1000 nm' den oluşan kaplamalarda elde edildi. Bu sonuçlar EIS ile uyumludur. Çizelge 4.17' de E_{korr} değerinde doğrusal olarak I_{korr} değerininde katman kalınlığı artıkça azalma eğilimine sahip olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu değerleri elektrot potansiyelleri ile doğrudan ilişkili olduğundan akım yoğunluğu azaldıkça korozyon direncinin artacağı bilinmektedir.



Şekil 4.37. Cr-Ni-Fe kaplamaların tafel eğrileri

Çizelge 4.17. Cr-Ni-Fe kaplamaların E_{korr}, I_{korr} ve R_p değerleri

	E_{oc} (mV)	**E_{korr} (mV)**	**I_{korr} (µA/cm^2)**	**R_p (kΩ/cm^2)**
C5N50I	-207,3	-210,5	0,125	262,0
C5N250I	-403,1	-405,4	1,083	25,49
C5N500I	-405,5	-428,6	1,871	14,73
C5N750I	-437,1	-454,0	1,748	13,42
C5N1000I	-449,6	-495,6	2,621	8,34
CN18I	-353,9	-359,7	1,144	24,88

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında Ti üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle Cr, Cr-Ni ve Cr-Ni-Fe kaplamaları üretildi ve en iyi korozyon değerini veren parametreler tespit edildi.

İlk seride Cr kaplamalar, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ve $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ kompleksleri aracılığıyla yalnızca Cr^{3+} iyonlarını içeren bir çözeltiden elektrodepozisyon yöntemi ile elde edildi. Cr' un elektrodepozisyonu için ikili potansiyel döngüsü tasarlandı. Öncelikle -0,7 V' lik bir potansiyel 5 ile 30 s arasında değişen bir zaman aralığında uygulandı ve daha sonra istenilen katman kalınlığı elde edilene kadar -1,8 V' lik bir potansiyel uygulandı. Elektrodepozsiyondan önce, Cr çözeltisi UV-Vis spektroskopisi ve CV ölçümleri ile incelendi. CV ölçümlerinde, Cr^{3+} (CrIII) kompleksinin Cr^{2+} (CrII) kompleksine indirgenmesine atfedilebilecek -0,7 V civarında pik oluştuğu tespit edildi. -0,7 V' tan daha negatif potansiyel değerlerinde çözelti içerisinde bulunan kararsız Cr^{II} kompleksleri ve Cr^{III}-hidroksit komplekslerinden dolayı CV eğrileri gürültü şekilde elde edildi. Cr depozisyonunda alttabaka yüzeyinde kaplama oluşabilmesi için depozisyon potansiyeli olarak -1,8 V olarak belirlendi. UV-Vis ölçümlerinde, Cr çözeltisinde üç doğal Cr kompleksi var olduğu, bu kompleksler arasında Cl ligandlı olan komplekslerin çözeltide baskın olduğu tespit edildi. XRD desenlerinde, Cr kaplamaların polikristal yapıda ve güçlü bir bcc-kübik kristal sistemine sahip oldukları belirlendi. Kırınım desenleri üzerinde bulunan pikleri keskin, şiddetli ve yarı pik genişliklerinin dar olması kaplamanın kristal düzeyinin iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca Cr kaplamaların kırınım desenlerinde herhangi bir oksit oluşumundan kaynaklı pik meydana gelmediği görüldü. Cr ve Ti' a özgü kırınım pikleri varlığını korumuştur. Bu FTIR ve XPS ölçümleriyle kanıtlandı. SEM görüntülerinde, Cr kaplamaların yüzeylerinde çatlakların varlığı tespit edildi ve literatür çalışmalarına uygun olarak Cr varlığının çatlaklara sebep olduğu doğrulandı. 500 nm' den ince katmanlara sahip kaplamaların çok küçük çatlaklara sahip olduğu, daha kalın katmanlarda ise -1,8 V sabit potansiyelde biriktirilen kaplamaya benzer şekilde belirgin çatlaklara sahip olduğu tespit edildi. SEM ile entegreli şekilde alınan EDX ölçümlerinde; Cr, Ti, Au, Pd ve Cl pikleri tespit edildi. Bunlar alttabaka (Ti), kaplama (Cr), ölçümden önce uygulanan standart prosedür (Au-Pd) ve kaplama içinde var olan komplekslerden (Cl) kaynaklanmaktadır. Cr kaplamaların yüzeyindeki Cl içeriğinin katman kalınlığı arttıkça arttığı belirlendi. Tüm yapısal ve kimyasal ölçümler

ile Cr elektrodepozisyonunun sırasıyla Denklem (4.1) ile Denklem (4.3)' den gerçekleştiği kanıtlanmaktadır. Reaksiyonlar sırasında yüzeyde bazı kompleksler oluşmakta ve bu kompleksler metalik Cr arasında sıkışıp çatlak oluşturarak yüzey homojenliğini bozmaktadır. -0,7 V potansiyel uygulanması katot çevresinde pH değerini değiştirmekte, bu da komplekslerin alttabaka üzerinde serbest kalmasını sağlamaktadır. Zaman aralığı ve katman kalınlığı kaplama üzerinde oldukça güçlü etkiye sahiptir. Elektrokimyasal ve yapısal ölçümlere göre, kaplamada bulunan kompleksler çatlaklara neden olduğu görüldü ve bu da yapısal ve korozyon davranışını etkilemektedir. Korozyon davranışı EIS ve Tafel ölçümleri ile incelendi. İkili potansiyel döngüsüyle üretilen tüm kaplamaların, -1,8 V potansiyelde üretilen kaplamanınkinden daha düşük bir korozyon hızı gösterdiği belirlendi. Cr kaplamalar için en iyi korozyon direnci 500 nm' den ince katman kalınlığı olan kaplamalarda görüldü. Bu durum korozyonun başlangıç noktaları olarak kabul gören çatlakların doldurulması ile korozyonun engellenmesi ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü ile korozyon sıvısının etki ettiği alanın daraltılmasından kaynaklanmaktadır. Çoğunlukla küçük çatlakların görüldüğü kaplamalar daha düşük korozyon oranlarına ve daha yüksek R_p değerlerine sahiptir. Üst oksit tabakası ve içsel yapı değişimi nedeniyle yaşlandırılmış kaplamalarda korozyon hızı azaldığı ve R_p arttığı tespit edildi.

İkinci seride, Cr-Ni depozisyonunda deney parametrelerinin ve çözelti içeriğinin korozyon hızına etkisi incelendi. İncelenen parametreler sırasıyla depozisyon koşulları ve çözelti içerisinde kompleks ajan çeşididir. Cr-Ni çözeltisine eklenen kompleks ajan ve deposizyon modunun yüzeyler üzerinde etkili olduğu görüldü. Literatürde Cr' un direkt olarak krom klorür çözeltisinden elde edilmesi oldukça zor olduğu ve Cr iyonları ile ligand bağın önemli olduğu vurgulanmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak Cr-Ni kaplamalar, Cr kaplamaların üretilmesinde kullanılan ikili potansiyel döngüsü ile üretildi. XRD desenlerinde Cr kaplamada elde edilen Cr (110) piki Ni ilavesi ile kayboldu. Buna ek olarak grafikte en fazla dikkat çeken nokta nikele özgü kırınım pikinin oluşmasıdır. Ni-Cr kaplamalarında (111) piki daha az yoğun ve geniş olduğu görüldü. Bu pikin konumu literatürle uyumludur. Ancak diğer kırınım pikleri Ti alttabakadan kaynaklanan kırınım pikleri ile yakın olduğu için tespit edilmesi zordur. Ni ve Cr varlığı EDX analizi ile gösterildi. VSM cihazı kullanılarak uygulanan dış manyetik alana karşı

kaplamaların mıknatıslanma değerleri alındı ve histerisis grafikleri çizildi. Alınan manyetik ölçümler incelendiğinde, Ni' in, düşük akım yoğunluğu ve potansiyel depozisyonda baskın olduğu, Cr' un ise daha yüksek değerlerde baskın olduğu doğrulandı. EIS ve tafel ölçümlerinde genel olarak kaplamaların benzer temel korozyon süreçlerinden geçtiğini, ancak farklı oranlarda olduğunu anlaşıldı. Hem Cr hem Cr-Ni kaplamalarında korozyon direncinin alttabakaya göre daha iyi olduğu tespit edildimiştir. Cr-Ni kaplamalarda kompleks ajan olarak formik asit ve borik asitin ilave edilmesi korozyon direncinin düşmesine sebep olduğu görüldü.

Cr-Ni ile birlikte başka üçüncü bir metalin kullanıldığı çalışmalar da literatürde görülmüştür. Bu sebeple, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak Cr kaplamalara ilave üçlü olarak sabit potansiyel altında ve ikili potansiyel döngüsü kullanılarak üretildi. Ni ve Fe' in standart potansiyellerinin Cr' dan çok farklı olduğu bilinmektedir. Bu durum basit bir çözelti sistemi ile kaplama yapabilmeyi zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, Fe-Cr-Ni kaplamaların oluşumunda yer alan elektrodepozisyon süreçleri oldukça karmaşıktır. VSM cihazı kullanılarak alınan manyetik ölçümleri incelendiğinde, Ni'in, düşük katman kalınlıklarında baskın olduğu, 750 nm' de sonra ise bu durumun devam etmediği görüldü. Kaplamaların korozyon potansiyeli ve direnci gibi parametreleri Ni ve Fe elementlerinin ilişkisi incelendi. Hem Cr-Ni hem de Cr-Ni-Fe kaplamaların korozyon direncinin alttabakaya göre daha iyi olduğu tespit edildi. Ancak Cr kaplamalar ile karşılaştırıldığında korozyon dirençlerin belirgin bir düşüş olduğu görüldü. Her iki seri içinde en iyi korozyon direnci 50 nm katman kalınlığında olan kaplamalarda belirlendi. Bu tez çalışmasında, ikili potansiyel döngüsünün kaplamaların yapısal ve korozyon özellikleri üzerindeki etkileri önemli olduğu belirlendi. Sonuç olarak katman kalınlıkları azaldıkça yüzeyindeki çatlakların boyutları küçülerek nano boyutlara indiği ve kaplama yüzeyi daha homojen yüzeye sahip olduğu belirlendi. Bu durum Cr kaplamalar için korozyon parametrelerinin daha üstün hale gelmesini sağladı.

KAYNAKLAR

Abd El Rehim, S. S., Ibrahim, M. A., & Dankeria, M. M. (2002). Thin films of chromium electrodeposition from a trivalent chromium electrolyte. *Transactions of the IMF*, 80(1), 29-33.

Adelkhani H. ve Arshadi M.R. (2009). Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476:234-237. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.108.

Aghdam A.S., Allahkaram S.R., Mahdavi S. (2015). Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)-Ni (II) bath. *Surface & Coatings Technology*, 281: 144-149. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.006.

Ahadi, M. M., & Attar, M. M. (2007). OCP measurement: A method to determine CPVC. *Scientia Iranica*, 14(4), 369-372.

Ahmadi, K., Dole, N., Karadavut, O., Hernandez, F. R., Hall, T. D., Taylor, E. J., & Brankovic, S. R. (2022). Crack free Cr coatings from Cr3+ electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(1), 012504. DOI 10.1149/1945-7111/ac4bfa

Al-Bat'hi, S. A. (2015). Electrodeposition of nanostructure materials. In Electroplating of Nanostructures. *IntechOpen*. DOI: 10.5772/61389.

Aldabib, J., & Edbeib, M. (2020). The effects of concentration based on the absorbance form the Ultraviolet–Visible (UV-VIS) spectroscopy analysis. *International Journal of Science Letters*, 2(1), 1-11.

Alemdağ, Y. (2000). *Sıcaklık ve akım yoğunluğunun sert ve dekoratif amaçlı krom kaplamaların yapı ve özelliklerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi).

Allongue, P., Cagnon, L., Gomes, C., Gündel, A., & Costa, V. (2004). Electrodeposition of Co and Ni/Au (1 1 1) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM. *Surface Science*, 557(1-3), 41-56.

Aoki, K. J., & Chen, J. (2018). Tips of voltammetry. In Voltammetry (pp. 1-19). London, UK: *IntechOpen*.

Arowolo, M. O., Adekunle, A. A., & Olusegun, A. O. (2020). Parameters affecting qualitative and efficient electrodeposition of metals in an electrolytic cell: A review. *Fudma Journal Of Sciences*, 4(2), 584-589.

Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 63-69.

Aydoğan, Ş. (2014). *Katıhal Fiziği*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Baskı 2, 632s.

Aydoğan, Ş. (2015). *Katıhal Elektroniği*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 244s.

Balangao, J. K. (2024). Corrosion of Metals: Factors, Types and Prevention Strategies. *Journal of Chemical Health Risks*, 14(1), 79-87.

Balcı, K. (2017). *İzoniazid Katkılı Krom (Iıı) Çözeltisinden Elektrokaplama Yöntemiyle Korozyona Dayanıklı Dekoratif Krom Kaplanması*. (Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi).

Baral, A., & Engelken, R. (2005). Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths. *Journal of the electrochemical society*, 152(7), C504.

Bard, A.J. & Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

Berradja, A. (2019). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. *Corrosion Inhibitors*, doi:10.5772/intechopen.86743.

Bertero, E., Manzano, C. V., Pellicer, E., Sort, J., Ulfig, R. M., Mischler, S., ... & Philippe, L. (2019). Green'Cr (III)–glycine electrolyte for the production of FeCrNi coatings: electrodeposition mechanisms and role of by-products in terms of coating composition and microstructure. *RSC advances*, 9(44), 25762-25775. DOI: 10.1039/C9RA04262H.

Beyragh, M. S., Asl, S. K., & Norouzi, S. (2010). A comparative research on corrosion behavior of a standard, crack-free and duplex hard chromium coatings. *Surface and coatings technology*, 205(7), 2605-2610.

Biesinger MC, Brown C, Mycroft JR, Davidson RD, McIntyre NS (2004) X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surf Interface Anal* 36(12):1550–1563. https:// doi.org/ 10. 1002/ sia. 1983

Bilgiç, S. (2008). Korozyon eğitimi ve öğretimi, *Korozyon Dergisi*, 16(1-2), 3-7.

Bilgin, V. (2003). *ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*. (Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi).

Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys, Vol. 1*. Academic Press, New York. p.23-174.

Brown, K. L. (2018). Electrochemical Preparation and Characterization of Chemically Modified Electrodes. In Voltammetry. *IntechOpen*.

Budiasih, K. S., Anwar, C., Santosa, S. J., & Ismail, H. (2013, January). Synthesis and characterization of chromium (III) complexes with L-glutamic Acid, glycine and L-cysteine. *World Academy of Science, Engineering and Technology* (WASET).

Büker, L., Böttcher, R., Leimbach, M., Hahne, T., Dickbreder, R., & Bund, A. (2022). Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings. *Electrochimica Acta*, 411, 140054.

Büker, L., Dickbreder, R., Böttcher, R., Sadowski, S., & Bund, A. (2020). Investigation of the reaction kinetics of chromium (III) ions with carboxylic acids in aqueous solutions and the associated effects on chromium deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(16), 162509.

Chandrasekar, M. S., & Pushpavanam, M. (2008). Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, 53(8), 3313-3322.

Chen, T., Wang, L. L., Chen, Y. W., Que, W. X., & Sun, Z. (2007). Field emission properties of carbon nanotubes film grown on NiCr alloy films. *Applied surface science*, 253(17), 7046-7049. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.044.

Chen, W. (2005). *Hardness characteristics of cobalt/chromium and nickel/chromium by electrodeposition or electroless deposition*. (Master Thesis, University of Windsor).

Chien, C. W., Liu, C. L., Chen, F. J., Lin, K. H., & Lin, C. S. (2012). Microstructure and properties of carbon–sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid. *Electrochimica acta*, 72, 74-80.

Conde, D. F., Gamboa, G. O., & González, J. T. (2020). Study on the Electrodeposition of Chromium from Cr (III) Solution in the Presence of Oxalate and Acetate Anions. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(6), 5741-5757. https://doi.org/10.20964/2020.06.70.

Cullity B.D., 1978. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA. 514p

Çatar, R. (2019). *Anotlama ve elektrik ark sprey kaplama işlemlerinin magnezyum alaşımlarının yapısal, korozyon ve gerilmeli korozyon özelliklerine etkilerinin incelenmesi*. (Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi).

Çetinel, A. (2017). *Gözenekli Silikon Kalıpların Elde Edilmesi, Elektrodepozisyon Yöntemi İle Gözenekli Silikon Kalıplar Üzerinde Metalik Co Ve Ag Nanoyapıların Büyütülmesi, Yapısal Ve Optiksel Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi, Ege Üniversitesi).

Dan, W., Shujian, Z., & Qingdong, Z. (2020). The influence of Cr on the microstructure and electrochemical behavior of high strength low-alloy steel. *Materials Research Express*, 7(6), 066522. DOI 10.1088/2053-1591/ab9ae6.

Danilov, F. I., & Velichenko, A. B. (1993). Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr (III) oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 38(2-3), 437-440.

Danilov, F. I., Protsenko, V. S., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Lee, J. Y., & Kim, M. (2011). Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 257(18), 8048-8053.

Dasque, A., Gressier, M., Taberna, P. L., & Menu, M. J. (2021). Characterization of chromium (III)-glycine complexes in an acidic medium by UV-visible spectrophotometry and capillary electrophoresis. *Results in Chemistry*, 3, 100207.

Del Pianta, D., Frayret, J., Gleyzes, C., Cugnet, C., Dupin, J. C., & Le Hecho, I. (2018). Determination of the chromium (III) reduction mechanism during chromium electroplating. *Electrochimica Acta*, 284, 234-241.

Demir, M. (2021). *Yeni Tip Ni-Cr/Hbn Fonksiyonel Kompozit Kaplamaların Elektrodepolama Yöntemi İle Üretilmesi, Mekanik Ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi).

Demir, M., Kanca, E., & Karahan, I. H. (2020). Characterization of electrodeposited Ni–Cr/hBN composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 155511.

Demir, M., Kanca, E., & Karahan, İ. H. (2022). Optimization of Ni-Cr Alloy Coatings Produced Using the Electrodeposition Method. *ASREL*, 95.

Dennis J. K., Such T.E. (1993). *Nickel and Chromium Plating*, 3rd ed., Woodhead Publ., Cambridge, England

Di Bari, G. A. (2010). *Electrodeposition of nickel. Modern electroplating*. Electrochemical Society Inc, Pennington.

Díaz-Moreno, S., Muñoz-Páez, A., Martínez, J. M., Pappalardo, R. R., & Marcos, E. S. (1996). EXAFS investigation of inner-and outer-sphere chloroaquo complexes of Cr3+ in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 118(50), 12654-12664.

Dikici, M. (1993). *Katıhal Fiziğine Giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 276.

Dikici, M. (2012). *Katıhal Fiziği*. Seçkin Yayınları. Ankara, 424s.

Djemmah, S. (2023). Effects of Cr Concentration on the Morphology and Corrosion Resistance of Ni-Cr Coatings Prepared by the Electrodeposition Process on 25CrMo4 Steel. *El-Cezeri*, 10(3), 439-451. https://doi.org/10.31202/ecjse.1209730.

Djouani, R. R. D., & Qian, X. (2018). Mechanism of electrodeposition of nickel. *International Journal of Current Research*,64228-64239.

Dolati, A. G., Ghorbani, M., & Afshar, A. (2003). The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3), 105-110. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00669-2.

Doruk, M. (1972). *Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri*. Güzel İstanbul Matbaası, Ankara, 1-47.

Doruk, M., (1982) *Korozyon ve Önlenmesi*, Ankara, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayını, Ankara, 239s.

Drela, I., Szynkarczuk, J., & Kubicki, J. (1989). Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid. *Journal of applied electrochemistry*, 19, 933-936.

Dubpernell, G. (1977) Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Solution, Pergamon, New York.

Dubpernell, G. (2006). The Story of Nickel Plating- Part I. *Plating and surface finishing*, 93(4), 34-43.

Durlu T., 1992. *Katıhal Fiziğine Giriş*, Set Ofset Ltd., 113.

Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 73–93. doi:10.1016/b978-0-323-46140-5.00004-2

Ebnesajjad, S. (2011). Surface and Material Characterization Techniques. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, 31–48. doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10004-5

Edigaryan, A. A., & Polukarov, Y. M. (1999). Effect of fluoride ions on chromium deposition from sulfuric acid solutions of Cr (III). *Protection of metals*, 35(1), 1-3.

Efe, G. (2022). *Yük Taşıyıcılı Ekstraksiyon İle Cr6+ Metal Katyonunun Taşınma Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi).

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206.

El-Sharif, M., & Chisholm, C. U. (1997). Characteristics of electrodeposited chromium. *Transactions of the IMF*, 75(6), 208-212.

Elving, P. J. & Zemel, B. (1957). Absorption in the Ultraviolet and Visible Regions of Chloroaquochromium(III) Ions in Acid Media. *Journal of the American Chemical Society* 79, 1281.

Erdoğan, G., Güler, G., Kiliç, T., Kiliç, D. O., Erdoğan, B., Tosun, Z., ... & Karaman, M. (2017). Surface characterization techniques. *Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications*, 67-114.

Erol, İ. (2019). *Armatürlerde Ni/Cr kaplama kalınlığının korozyon dayanımına etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi).

Etminanfar, M. R., & Sohi, M. H. (2012). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr (III)–Ni (II) bath. *Thin Solid Films*, 520(16), 5322-5327.

Fernández-Solis, C. D., Vimalanandan, A., Altin, A., Mondragón-Ochoa, J. S., Kreth, K., Keil, P., & Erbe, A. (2016). Fundamentals of electrochemistry, corrosion and corrosion protection. *Soft Matter at Aqueous Interfaces*, 29-70.

Firouzi-Nerbin, H., Nasirpouri, F., & Moslehifard, E. (2020). Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153712. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153712

Gamburg, Y. D., & Zangari, G. (2011). Theory and practice of metal electrodeposition. Springer Science & Business Media.

Gáspár, A., & Buglyó, P. (2000). Separation and kinetic study of chromium (III) chloro complexes by capillary electrophoresis. *Chromatographia*, 51, S143-S147.

Gerede, Y. A. (2003). *Krom kaplama teknikleri*. (Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Universitesi).

Gerengi, H., ve Kurtay, M. (2014). Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS). *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(1), 71-78.

Gezerman, A. O. (2007). *Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi).

Ghaziof, S., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2), 164-168.

Giovanardi, R., & Bozza, A. (2014). Effect of temperature on pulsed current chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions. *Metall Ital*, 106(7-8), 9-16.

Giovanardi, R., & Orlando, G. (2011). Chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions. *Surface and Coatings Technology*, 205(15), 3947-3955. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.027.

Głód, B., Poboży, E., Marczak, S., & Trojanowicz, M. (1996). Capillary electrophoresis as a tool for speciation analysis of heavy metals. *Acta Chromatogr*, 6(1).

Goldstein J.I., Lyman C.E., Newbury D.E, Lifshin E., Echlin P., Sawyer L., Joy D.C., Michael J.R., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 689p.

Golimowski, J., Krasnodębska, B., & Najdeker, E. (1995). Voltammetric determination of Cr (III) in plating baths containing Cr (III) salts as the main component. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 352, 544-546.

Gómez, E., Pollina, R., & Vallés, E. (1995). Nickel electrodeposition on different metallic substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1(386), 45-56.

Goncalves, S. E. P., Bresciani, E. (2017). Reconstructions using alloys and ceramics. *Material-Tissue Interfacial Phenomena*, 23-66. doi:10.1016/b978-0-08-100330-5.00002-9.

Greenaway, K. A. (2015). *A novel nonelectrolytic process for chromium and nickel coating*. (Doctoral dissertation, Monterey, California Naval Postgraduate School).

Greenwood, D.J. (1971). *Hard chromium plating, A Handbook of modern practice*, Robert Draper Ltd.

Guillon, R., Dalverny, O., Fori, B., Gazeau, C., & Alexis, J. (2022). Mechanical behaviour of hard chromium deposited from a trivalent chromium bath. *Coatings*, 12(3), 354. https://doi.org/10.3390/coatings12030354.

Gül, E. (2019). *Elektrokaplama Yöntemi İle Elde Edilen Metal Oksitlerin Memristif Ve Yapısal Özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi).

Gül, H. (2008). *Elektrolitik Nano Al2O3 Partikül Takviyeli Nikel Kompozitlerinin üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi).

Güneş, İ. (2022). *Fotovoltaik Uygulamalar İçin Czts Tabakaların Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi İle Büyütülmesi Ve Optimizasyonu*. (Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi).

Gürlek, Z. K. (2009). *Asidik ve Bazi Akımsız Nikel Kaplamaların Korozyon Davranışlarının İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi).

Hacıismailoğlu, M. (2010). *Co/Cu Süperörgülerin Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi Ve Yapısal Ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi).

Haque, E., Hoque, A., Islam, M., Islam, S., Mustafa, C. M. (2017). Effect of Various Operating Parameters on Trivalent Chromium Electroplating. *Journal of Scientific Research Reports*, 13(3): 1-9.

Haring, H. E., & Barrows, W. P. (1927). Electrodeposition of chromium from chromic acid baths (No. 346). US Department of Commerce, Bureau of Standards.

Harsimran, S., Santosh, K., & Rakesh, K. (2021). Overview of corrosion and its control: A critical review. Proc. Eng. Sci, 3(1), 13-24.

He, Y. (2015). *Electrodeposition of nickel-based composite coatings for tribological applications*. (Doctoral dissertation, University of Southampton).

Hernández, H. H., Reynoso, A. R., González, J. T., Morán, C. G., Hernández, J. M., Ruiz, A. M., Hernández, J. M., Cruz, R. O. (2020). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 137-144.

Hibbert, D. B., & Hibbert, D. B. (1993). *Introduction to electrochemistry*. Macmillan Education UK.

Hilali, N., Mohammadi, H., Amine, A., Zine, N., & Errachid, A. (2020). Recent advances in electrochemical monitoring of chromium. *Sensors*, 20(18), 5153.

Hiromoto, S. (2019). Corrosion of metallic biomaterials. In Metals for biomedical devices (pp. 131-152). Woodhead publishing.

Hnetinka, C., Gardner, A., & Beckett, D. (2010). Chromium Plating. Products Finishing(Cincinnati), 75(3), 96-105.

Hoare, J. P. (1979). On the Mechanisms of Chromium Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(2), 190. doi:10.1149/1.2129004

Hoare, J. P., 1989, An Electrochemistry Mystery Story : A Scientific Approach Chromium Plating, National Association for Surface Finishing, 76(9), 46-52.

Holah, D.G., Fackler, J.P. (1967) Inorganic synthesis, McGraw-Hill, New York.

Hong, G., Slow, K. S., Zhiqlang, G., & Hsieh, A. K. (2001). Hard chromium plating from trivalent chromium solution. *Plating and surface finishing*, 88(3), 69-75.

Huang C.A., Lin C.K., Chen C.Y. (2009). Hardness variation and corrosion behavior of as plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203: 24, 3686-3691. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.047,

Huang, C. A., Chang, J. H., Chen, C. Y., Liao, K. Y., & Mayer, J. (2013). Microstructure and electrochemical corrosion behavior of Cr–Ni–Fe alloy deposits electroplated in the presence of trivalent Cr ions. *Thin Solid Films*, 544, 69-73. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.124.

Huang, C. A., Chen, J. Y., Wang, H., & Lai, P. L. (2017). Anneal-hardening behavior of Cr-Fe-C alloy deposits prepared in a Cr3+-based bath with Fe2+ ions. *Materials*, 10(12), 1392.

Huang, C. A., Yang, S. W., Liu, Y. W., & Lai, P. L. (2019). Effect of Cu and Ni undercoatings on the electrochemical corrosion behaviour of Cr–C-coated steel samples in 0.1 M H2SO4 solution with 1 g/L NaCl. *Coatings*, 9(9), 531.

Huang, J., & Zhang, Y. (2022). Essays on Conceptual Electrochemistry: I. Bridging Open-Circuit Voltage of Electrochemical Cells and Charge Distribution at Electrode–Electrolyte Interfaces. *Frontiers in Chemistry*, 10, 938064.

Ibrahim, M. A., & Al Radadi, R. M. (2015). Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(6), 4946-4971.

Ibrahim, S. K., Watson, A., & Gawne, D. T. (1997). The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromium from trivalent electrolytes. *Transactions of the IMF*, 75(5), 181-188.

Ibrahimi, B. E., Nardeli, J. V., & Guo, L. (2021). An Overview of Corrosion. *Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications*, 1-19.

Imanieh, I., Yousefi, E., Dolati, A., & Mohammadi, M. R. (2013). Experiments design for hardness optimization of the Ni-Cr alloy electrodeposited by pulse plating. *Acta Metallurgica Sinica*, 26, 558-564.

Imaz, N., García-Lecina, E., Díez, J. A., Ostra, M., & Sarret, M. (2012). Chemometrics applied to functional chromium electroplating by pulse plating techniques. *Transactions of the IMF*, 90(5), 259-266.

Imaz, N., Ostra, M., Vidal, M., Díez, J. A., Sarret, M., & García-Lecina, E. (2014). Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*, 78, 251–259. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.005

Jayakrishnan, D. S. (2012). Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials. In Corrosion protection and control using nanomaterials (pp. 86-125). *Woodhead Publishing*. https://doi.org/10.1533/9780857095800.1.86.

Ji, J., Cooper, W. C., Dreisinger, D. B., & Peters, E. (1995). Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *Journal of Applied electrochemistry*, 25, 642-650.

Johnson, D. A., & Reid, M. A. (1985). Chemical and electrochemical behavior of the Cr (III)/Cr (II) half-cell in the iron-chromium redox energy storage system. *Journal of the Electrochemical Society*, 132(5), 1058.

Joshi, P. S., & Sutrave, D. S. (2018). A brief study of cyclic voltammetry and electrochemical analysis. *International Journal of chemtech research*, 11(9), 77.

Kale, M. B., Borse, R. A., Gomaa Abdelkader Mohamed, A., & Wang, Y. (2021). Electrocatalysts by electrodeposition: recent advances, synthesis methods, and applications in energy conversion. *Advanced Functional Materials*, 31(25), 2101313. https://doi.org/10.1002/adfm.202101313.

Katori, H., Kitada, A., Fukami, K., & Murase, K. (2023). Initial Electrodeposition Behavior of Chromium from Hydrate-Melt Based Trivalent Chromium Baths. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(6), 062504.

Kaya, E.Y. (2023). *Grafen Oksit/Polietersülfon Nanokompozit Kaplamanın Korozyon Direnci Üzerine Etkilerinin Araştırılması*.(Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi).

Khan, M. E. (2009). *Investigation of electroless nickel undercoat for duplex nickel chromium electrodeposition onto aluminium and its alloys*. (Master's Thesis, University of Wolverhampton).

Khani, H., & Brennecke, J. F. (2019). Hard chromium composite electroplating on high-strength stainless steel from a Cr (III)-ionic liquid solution. *Electrochemistry Communications*, 107, 106537.

Kim, Y. J., Lee, W. B., & Choi, K. K. (2019). Effect of seed layers and rapid thermal annealing on the temperature coefficient of resistance of NiCr thin films. *Thin Solid Films*, 675, 96-102. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.001.

Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(9), 702.

Köksal F., ve Köseoğlu R., 2015. *Katıhal Fizi*ği. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye, 376s.

Kumar, S., Pande, S., & Verma, P. (2015). Factor effecting electro-deposition process. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 5(2), 700-703.

Kumar, U. P., & Kennady, C. J. (2015). Characterization of chromium electrodeposits obtained from trivalent electrolytes containing formaldehyde as additive. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 4(2), 147.

Kunyarong, A., & Fakpan, K. (2018). Cr–Ni alloy coating electrodeposited on T22 steel. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9244-9249. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.096.

Kuznetsov, V. V., Pavlov, L. N., Filatova, E. A., & Vinokurov, E. G. (2018). Peculiarities of chromium electrodeposition from water− dimethylformamide solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22, 217-225.

Larson, C., & Farr, J. P. G. (2012). Current research and potential applications for pulsed current electrodeposition–a review. *Transactions of the IMF*, 90(1), 20-29. https://doi.org/10.1179/174591912X13238641755178.

Larson, C., & Smith, J. R. (2011). Recent trends in metal alloy electrolytic and electroless plating research: a review. *Transactions of the IMF*, 89(6), 333–341. https://doi.org/10.1179/174591911X13171174481239.

Lelevic, A., & Walsh, F. C. (2019). Electrodeposition of NiP alloy coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*, 369, 198-220. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.055.

Liang A, Ni L, Liu Q, Zhang J (2013) Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr(III) electrolyte. *Surf Coat Technol* 218:23-29. https:// doi. org/ 10. 1016/j. surfc oat. 2012. 12. 021

Liang, A., Li, Y., Liang, H., Ni, L., & Zhang, J. (2017). A favorable chromium coating electrodeposited from Cr (III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium. *Materials Letters*, 189, 221-224.

Lide, D. R. (1998). *Handbook of chemistry and physics*, 7th edition, CRC press.

Lindsay, J. H. (1997). *Decorative and hard chromium plating*. Plating and surface finishing, 84(8), 50-51.

Liu, L. (2014). *Electroplating of Cr-Ni Alloy and Ni-Cr/Ni Multilayer Coatings*. (Master's Thesis, West Virginia University).

Lozano-Morales, A., Renz, R., Fortman, J., & Taylor, E. J. (2007). Electrically mediated process for functinal and decorative trivalent chromium electroplating: an alternative to hexavalent chromium. *ECS Transactions*, 6(9), 51.

Lu C.E., Pu N.W., Hou K.H., Tseng C.C., Ger M.D. (2013). The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide

coating selectroplated with trivalent chromium. *Applied and Surface Science*, 282, 544-551.

Magini, M. (1980). X-ray diffraction study of concentrated chromium (III) chloride solutions. I. Complex formation analysis in equilibrium conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 73(5), 2499-2505.

Mandich, N. V. (1997). Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part 1--Chemistry. *Plating and surface finishing*, 84(5), 108-115.

Mandich, N. V., & Snyder, D. L. (2014). Electrodeposition of chromium. Modern electroplating, 5, 205-241.

Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M. (2010). Cyclic voltammetry. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, 57-106.

Martinuzzi, S. M., Donati, L., Giurlani, W., Pizzetti, F., Galvanetto, E., Calisi, N., ... & Caporali, S. (2022). A comparative research on corrosion behavior of electroplated and magnetron sputtered chromium coatings. *Coatings*, 12(2), 257.

Matsumoto, K., Zhang, J., Yoneda, N., Numata, K., Okuno, K., & Hagiwara, R. (2022). Concentrated Aqueous Solution of Chromium Dichloride for Chromium Metal Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(33), 14346-14352.

Mbugua, N. S., Kang, M., Zhang, Y., Ndiithi, N. J., V. Bertrand, G., & Yao, L. (2020). Electrochemical deposition of Ni, NiCo alloy and NiCo–ceramic composite coatings—A critical review. *Materials*, 13(16), 3475.

McCafferty E, Wightman JP (1998) Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf Interface Analy* 26(8):549–564. https:// doi. org/ 10. 1002/ (sici) 1096- 9918(199807) 26:8% 3c549:aid- sia396% 3e3.0. co;2-q

Mehdipour, N., Rezaei, M., & Mahidashti, Z. (2020). Influence of glycine additive on corrosion and wear performance of electroplated trivalent chromium coating. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27, 544-554.

Mohajeri, S., Dolati, A., & Ghorbani, M. (2016). An investigation on the electrodeposition mechanism of Ni-TiO2 nanocomposite coatings. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 49(2), 51-63.

Mohamed, A. M., & Golden, T. G. (2016). *Electrodeposition of composite materials*. BoD–Books on Demand.

Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 3–29. doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2

Mohanty, U. S., Tripathy, B. C., Singh, P., Keshavarz, A., & Iglauer, S. (2019). Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 49, 847-870.

Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Broekmann, P., & Rudnev, A. V. (2020). Electrodeposition of chromium on single-crystal electrodes from solutions of Cr (II) and Cr (III) salts in ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, 113892. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113892.

Nandiyanto, A. B. D., Ragadhita, R., & Aziz, M. (2023). How to calculate and measure solution concentration using UV-vis spectrum analysis: Supporting measurement in the chemical decomposition, photocatalysis, phytoremediation, and adsorption process. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 8(2), 345-362.

Nasirpouri, F. (2017). Electrodeposition of nanostructured materials (Vol. 62). Cham, Switzerland: Springer International Publishing

Nasirpouri, F., Alipour, K., Daneshvar, F., & Sanaeian, M. R. (2020). Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings. In Corrosion Protection at the Nanoscale (pp. 473-497). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819359-4.00024-6.

Niu, Y., Zhang, S., Cheng, Q., Zhang, Z., Yao, Z., & Moliar, O. (2020). Characterization and corrosion resistance study of the Fe–Cr films electrodeposited from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Materials Research Express*, 6(12), 126430. DOI 10.1088/2053-1591/ab5538.

Okonkwo, B. O., Jeong, C., & Jang, C. (2022). Advances on Cr and Ni electrodeposition for industrial applications—a Review. *Coatings*, 12(10), 1555. https://doi.org/10.3390/coatings12101555.

Omar, I. M., Emran, K. M., & Aziz, M. (2021). Electrodeposition of Ni-Co film: a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(1), 150962. https://doi.org/10.20964/2021.01.16.

Oriňáková, R., Turoňová, A., Kladeková, D., Gálová, M., & Smith, R. M. (2006). Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 957-972.Raghavendra ve ark. 2018

Özer, N. (2021). Yapı Malzemelerinde Korozyon Ve Korozyondan Korunma Yöntemleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 26(3), 1159-1178.

Pasa, A. A. & Munford M. L. (2006). Electrodeposition. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 821-832. DOI: 10.1081/E-ECHP-120037171.

Paunovic, M., Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, JohnWiley&Sons Inc. New York, 373 p.

Petley, V., Raman, K. T., Kumar, S., Jain, R., & Rao, G. M. (2017). Stress evolution mechanism of NiCr thin films on titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2253-2260. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.076.

Pinheiro, X. L., Oliveira, K., Santos, J., Girão, A. V., Bastos, A. C., Sousa, M., ... & Salomé, P. M. P. (2024). The combination of electrodeposited chromium (III) and PVD as an industrial viable solution for the replacement of electrodeposited chromium (VI). *Process Safety and Environmental Protection*, 182, 727-739. https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.018.

Pletcher, D., & Tait, S. J. D. (1981). The electrolytic oxidation of chromic sulphate to chromic acid: the effects of lead anode preparation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11(4), 493-502.

Polukarov, Y. M., Safonov, V. A., Edigaryan, A. A., & Vykhodtseva, L. N. (2001). Chrome Plating from Sulfate–Oxalate Cr (III) Baths. Structure, Composition, and Corrosion Behavior. *Protection of Metals*, 37, 447-451.

Protsenko, V. S. (2023). Kinetics and Mechanism of Electrochemical Reactions Occurring during the Chromium Electrodeposition from Electrolytes Based on Cr (III) Compounds: A Literature Review. *Reactions*, 4(3), 398-419. https://doi.org/10.3390/reactions4030024.

Protsenko, V. S., & Danilov, F. I. (2014). Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 1201-1206.

Protsenko, V. S., Bobrova, L. S., & Danilov, F. I. (2021). Effects of Water and Sodium Dodecyl Sulfate Additives on Cr (III) Ions Electroreduction in a Deep Eutectic Solvent. *Vopr. Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii*, 2, 110-116.

Protsenko, V., Gordiienko, V. O., Danilov, F. I., & Kwon, S. C. (2011). Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: an investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology. *Metal Finishing*, 109(4-5), 33-37.

Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., VASILEVA, E., & Danilov, F. (2014). Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer. *Turkish journal of chemistry*, 38(1), 50-55.

Quan C, He Y (2015) Properties of nanocrystalline Cr coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition from trivalent chromium electrolyte. *Surf Coat Technol* 269:319–323. https://doi. org/ 10. 1016/j. surfc oat. 2015. 02. 001

Raghavendra, C. R., Basavarajappa, S., & Sogalad, I. (2018). Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 48(12), 583-598. https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1567537.

Raghavendra, C. R., Basavarajappa, S., Sogalad, I., & Kumar, S. (2021). A review on Ni based nano composite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 39, 6-16.

Rai, P. K., & Gupta, A. (2021). Investigation of surface characteristics and effect of electrodeposition parameters on nickel-based composite coating. *Materials Today: Proceedings*, 44, 1079-1085.

Raval, M. C. & Burkul, G. (2024). Zeta 20 3d Optıcal Profıler: System Descrıptıon And Standard Operatıng Procedure Version: 1.1. NCPRE. (http://www.ncpre.iitb.ac.in/slotbooking/SOP/73_SOP.pdf)

Razaghi Z. and Rezaei M. (2020). Corrosion mechanism of sulfate, chloride, and tetrafluoroborate ions interacted with Ni-19 wt% Cr coating: A combined experimental study and molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids* 319: 114243. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114243.

Roussak, O., & Gesser, H. D. (2012). *Applied chemistry: a textbook for engineers and technologists*. Springer Science & Business Media.

Rusling, J. F., & Suib, S. L. (1994). Characterizing materials with cyclic voltammetry. Advanced Materials, 6(12), 922-930.

Sabzi, M., Dezfuli, S. M., Asadian, M., Tafi, A., & Mahaab, A. (2019). Study of the effect of temperature on corrosion behavior of galvanized steel in seawater environment by using potentiodynamic polarization and EIS methods. *Materials Research Express*, 6(7), 076508.

Sadiku-Agboola, O., Sadiku, E. R., & Biotidara, O. F. (2012). The properties and the effect of operating parameters on nickel plating. *International Journal of the Physical Sciences*, 7(3), 349-360. DOI: 10.5897/IJPS11.1163.

Sadiku-Agboola, O., Sadiku, E. R., Ojo, O. I., Akanji, O. L., & Biotidara, O. F. (2011). Influence of operation parameters on metal deposition in bright nickel-plating process. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(2), 91-100.

Saidin, N. U., Ying, K. K., & Khuan, N. I. (2011). Electrodeposition: principles, applications and methods. *In Proceedings of the NTC: Nuclear Technical Convention* 2011, Bangi, Malaysia, 13–15 September 2011.

Saini, A., Singh, G., Mehta, S., Singh, H., & Dixit, S. (2023). A review on mechanical behaviour of electrodeposited Ni-composite coatings. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, 17(5), 2247-2258.

Saraby-Reintjes, A., & Fleischmann, M. (1984). Kinetics of electrodeposition of nickel from watts baths. *Electrochimica Acta*, 29(4), 557-566.

Saraloğlu, C. (2010). *Nano partiküller ile kuvvetlendirilmiş alüminyum metal matris kompozitlerin korozyon özelliklerinin belirlenme*. (Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi).

Saravanan, G. (2011). *Studies on the electrodeposition of chromium and its alloy from ecofriendly Cr (III) electrolytes and room temperature ionic liquids-RTIL*. (PhD Thesis, Bharathidasan University).

Saravanan, G., & Mohan, S. (2009). Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science*, 51(1), 197-202.

Schlesinger M., Paunovic M. (2010). Modern Electroplating. The Electrochemical Society Inc, Pennington.

Schmitz, E. P., Quinaia, S. P., Garcia, J. R., de Andrade, C. K., & Lopes, M. C. (2016). Influence of commercial organic additives on the nickel electroplating. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(2), 983-997.

Scholz, F. (2015). Voltammetric techniques of analysis: the essentials. ChemTexts, 1(4), 17.

Schroder, D. K. (2006). Semiconductor Material and Device Characterization (Third Edit.). John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA. doi:10.1002/0471749095.

Schwarzacher, W. 2004. Kinetic roughening of electrodeposited films. J. Phys.: Condens. Matter 16: R859-R880.

Schwenk, W. (1997). Fundamentals and concepts of corrosion and electrochemical corrosion protection. *In Handbook of Cathodic Corrosion Protection* (pp. 27-78). Gulf Professional Publishing.

Sekar, R., & Jayakrishnan, S. (2012). Effect of sulphonic acids on electrodeposition of nickel and its structural and corrosion behaviour. *Transactions of the IMF*, 90(6), 324-329.

Serway, R. A., & Beichner, R. J. (2009). Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics, 2000. Saunders College Publ.

Shah, N., Arain, M. B., & Soylak, M. (2020). Historical background: Milestones in the field of development of analytical instrumentation. In New generation green solvents for separation and preconcentration of organic and inorganic species (pp. 45-73). Elsevier.

Sherwin C., Bhat S., Hebbar S.P. (2020). A brief review on Nickel and Chromium coatings developed by electrochemical route. *AIP Conference Proceedings* 2236: 040007. https://doi.org/10.1063/5.0006832.

Shriram, S., Mohan, S., Renganathan, N. G., & Venkatachalam, R. (2000). Electrodeposition of nanocrystalline nickel—A brief review. *Transactions of the IMF*, 78(5), 194-197. https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871337.

Sjöberg, J. (2016). *Validation and development of an electrodeposition process to deposit a black chromium coating from a trivalent chromium electrolyte*. (PhD Thesis, Uppsala Universitet).

Skoog, D.A., F.J. Holler, T.A. Nıeman. (1998). Principles of Instrumental Analysis (fifth edition), Thomson Learning Inc., California, p:563-672.
Smart, D., Such, T. E., & Wake, S. J. (1983). A novel trivalent chromium electroplating bath. *Transactions of the IMF*, 61(1), 105-110.
Smith, T. J., & Stevenson, K. J. (2007). Reference electrodes. In Handbook of electrochemistry (pp. 73-110). Elsevier.
Snyder, D. L. (2000). Decorative chromium plating. Metal Finishing, 98(1), 215-222.
Solovyeva, Z. A. (1998). The mechanism of electrodeposition of chromium coatings with different phase structure. *Plating and surface finishing*, 85(4), 87-95.
Sommer, J. T. (1991). *Removal of copper and iron contamination from chromic acid electroplating baths using electrodialysis with caustic catholyte* (Doctoral dissertation, Naval Postgraduate School).
Song, Y. (2000). *Study of pulse plating and reaction mechanism of trivalent chromium deposition process*. (Doctoral dissertation, University of Clarkson).,
Song, Y. B., & Chin, D. T. (2002). Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, 48(4), 349-356.
Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6).
Šupicová, M., Rozik, R., Trnková, L., Oriňáková, R., & Gálová, M. (2006). Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 61-68.
Survilienė, S., Eugénio, S., & Vilar, R. (2011). Chromium electrodeposition from [BMIm][BF 4] ionic liquid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 107-114.
Survilienė, S., Nivinskienė, O., Češunienė, A., & Selskis, A. (2006). Effect of Cr (III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 649-654.
Sutin N (1966) The kinetics of inorganic reactions in solution. Annu Rev Phys Chem 17(1):119–172
Svenson, E. (2006). Durachrome hard chromium plating. *Surface Finishing Technology*, 22.
Switzer, J. A., & Hodes, G. (2010). Electrodeposition and chemical bath deposition of functional nanomaterials. *MRS bulletin*, 35(10), 743-750.
Sziráki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C. U., El-Sharif, M. R., & Havancsák, K. (2012). Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 1092-1100.
Şafak, M. (2005). *Co/Cu alaşım filmlerinin elektrodepozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi).
Taher, S. J. T. *The effect of deposition time on performance of Cu2O photoelectrodes prepared by the electrochemical method*. (Master's thesis, Bingöl Üniversitesi).
Tait, W. S. (2018). Electrochemical corrosion basics. In Handbook of environmental degradation of materials (pp. 97-115). William Andrew Publishing.
Tavoosi, M., & Barahimi, A. (2017). Corrosion behavior of amorphous–nanocrystalline Fe–Ni–Cr electrodeposited coatings. *Surfaces and Interfaces*, 8, 103-111. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.05.004.

Temelkuran, T. (1997). *Elektroliz Ile Nikel-Krom Kaplamalar*. (Doctoral dissertation, Marmara Universitesi).

Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Assareh, S., Allahyarzadeh, M. H., & Rouhaghdam, A. S. (2017). Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings–A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 841-859. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329.

Turton, R., (2005). *Katkıların Fiziği* (Çev. Kemal Yoğurtçu). Aktif Yayınevi, İstanbul. 436 s.

Van Phuong, N., Kwon, S. C., Lee, J. Y., Shin, J., Huy, B. T., & Lee, Y. I. (2011). Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal*, 99(1), 7-14.

Vasilache, T., Gutt, S., Sandu, I., Vasilache, V., Gutt, G., Risca, M., & Sandu, A. V. (2010). Electrochemical mechanism of nickel and zinc-nickel alloy electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1). DOI: 10.2174/1877610801002010001.

Verdonck, T. (2019). *The'complex'chemistry of Cr (III) in deep eutectic solvents: towards sustainable Cr (VI)-free electroplating*. (Doctoral dissertation, Ghent University).

Vicenzo A, Cavallotti PL (2004) Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochim Acta* 49:4079–4089. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.001

Vinokurov, E. G., Kudryavtsev, V. N., & Bondar, V. V. (1993). Composition of the Layer Adjacent to the Electrode in Chromium Plating Electrolytes Based on Chromium (III) Compounds. *Russian Journal of Electrochemistry*, 29(7).

Wang, S., Ma, C., & Walsh, F. C. (2020). Alternative tribological coatings to electrodeposited hard chromium: a critical review. *Transactions of the IMF*, 98(4), 173-185.

Wieloszyńska, A., & Strąkowski, M. (2016, September). Optical profilometer. In Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2016 (Vol. 10031, pp. 210-215). SPIE.

Xia, D. H., Deng, C. M., Macdonald, D., Jamali, S., Mills, D., Luo, J. L., ... and Hu, W. (2022). Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. *Journal of Materials Science and Technology*, 112, 151-183.

Xiao, J., Yu, J., Guo, F., Qiao, Q., Yang, H., & Guo, Y. (2020). Effects of Process Parameters and CrCl3 Concentration on the Structure, Surface Morphology, Composition and Corrosion Resistance of Electrodeposited NiCrP Amorphous Alloy Coatings. *Coatings*, 10(8), 795.

Xu, L. J., Gong, Z. Q., Tang, J. X., He, Q. G., He, N. Y., & Du, J. J. (2007). Ni-Cr alloy electrodepositing technology on Fe substrate and coating performance. *Journal of Central South University of Technology*, 14, 181-185.

Xu, L., Pi, L., Dou, Y., Cui, Y., Mao, X., Lin, A., ... & Peng, C. (2020). Electroplating of thick hard chromium coating from a trivalent chromium bath containing a ternary complexing agent: A methodological and mechanistic study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(41), 15540-15549. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04529.

Yagi, S., Murase, K., Hirato, T., & Awakura, Y. (2007). Alternating pulsed electrolysis for iron-chromium alloy coatings with continuous composition gradient. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6), D304.

Yalçın, H., & Koç, T. (1999). *Katodik koruma*. Palme Yayıncılık.

Yamada, H., Yoshii, K., Asahi, M., Chiku, M., & Kitazumi, Y. (2022). Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. *Electrochemistry*, 90(10), 102005-102005.

Yang, Y. F., Gong, Z. Q., Deng, L. Y., Luo, B. P., Ma, Y. T., & Yang, Z. H. (2006). Electrodeposition of Ni-Cr alloy on aluminum substrate. *Journal of Central South University of Technology*, 13, 219-224.

Yao, Y., Wei, Q., Sun, M., Chen, Y., & Ren, X. (2013). Environmentally friendly chromium electrodeposition: effect of pre-electrolysis on a Cr (III) bath in an anion-exchange membrane reactor. *RSC advances*, 3(32), 13131-13136.

Yeo, S., Kim, J. H., & Yun, H. S. (2020). Effect of pulse current and coating thickness on the microstructure and FCCI resistance of electroplated chromium on HT9 steel cladding. *Surface and Coatings Technology*, 389, 125652. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125652.

Yıldız, A., Genç, Ö., & Bektaş, S. (1997). *Enstrümental analiz yöntemleri*, 2. baskı. Haccetepe Üniversitesi Yayınları A–64, Ankara.

Yli-Pentti, A. (2014). Electroplating and Electroless Plating. *Comprehensive Materials Processing*, 277–306. doi:10.1016/b978-0-08-096532-1.00413-1

Yurdal, K. (2019). *Bakır ve çinko iyonları içeren çözeltilerden elektrodepolama yöntemi ile üretilen filmlerin malzeme ve korozyon özelliklerinin incelenmesi*. (Doktora Tezi. Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi).

Zangari, G. (2017). Fundamentals of Electrodeposition. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.11700-7

Zeng, Z., Liang, A., & Zhang, J. (2009). A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Recent Patents on Materials Sciencee*, 2(1), 50–57. doi:10.2174/1874464810902010050

Zeng, Z., Sun, Y., & Zhang, J. (2009). The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 11(2), 331-334. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.055.

Zeng, Z., Zhang, Y., Zhao, W., & Zhang, J. (2011). Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(20), 4771-4775.

Zhang H., Liu L., Bai J., Liu X. (2015). Corrosion behavior and microstructure of electrodeposited nano-layered Ni-Cr coatings. *Thin Solid Films*, 595: 36-40. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.046.

Zhang, J., & Feng, S. (2021). Mechanism investigation of α-Ni (OH) 2 electrodeposition from a NiCl2 solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 41-49.

Zhang, S., Li, Y., Wang, C., & Zhao, X. (2019). Preparation of a Cr coating on low-carbon steel by electrodeposition in a NaCl-KCl-NaF-Cr2O3 molten salt. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(1), 91-101. https:// doi. org/ 10. 20964/ 2019. 01. 07

Zhen, H., Peng, X. (2019). A new approach to manufacture oxidation-resistant NiCrAl overlay coatings by electrodeposition. *Corrosion Science* 150: 121-126. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.039.

Zoghipour, N. (2017). *Elmas Nano Parçacık Takviyeli Krom Kaplanmış Gözenekli Toz Metal Parçaların Aşınma Ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi).