

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 19.06.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 21.03.2018	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.322466	

Ni, Ni-B ve Ni-B/hBN kaplamaların elektrodepolanmasında banyo bileşenlerinin kaplama özelliklerine etkisinin incelenmesi

Ersin Ünal^{*1}, İsmail Hakkı Karahan²

ÖZ

Bu çalışmada, saf nikel, Ni-B alaşım ve Ni-B/hBN kompozit kaplamalar elektrodepolama yoluyla üretilmiştir. Bu kaplamaları elde etmek için banyoya eklenen bileşenlerin miktarları sabit tutulmuş ve her birinin ayrı ayrı kaplama üzerine etkileri araştırılmıştır. Üretilen kaplamaların kristal yapıları XRD ile, yüzey morfolojileri ve kimyasal içerik analizleri SEM ve EDS ile, elektrokimyasal davranışları ise dönüşümlü voltametri (CV) ile incelenmiştir. Ayrıca kaplamaların korozyon dayanımları % 3.5 NaCl içeren çözelti içerisinde açık devre potansiyeli ve Tafel ekstrapolasyon metotlarıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ince taneli, düzgün yüzeyli ve kompakt kaplamalar üretilmiştir. Banyoya eklenen bileşenler kristal yapıyı, korozyon dayanımını ve diğer özellikleri ciddi derecede etkilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepolama, Kompozit kaplamalar, Korozyon

Investigation of effect of the bath components on coating properties in electrodeposition of Ni, Ni-B and Ni-B/hBN coatings

ABSTRACT

In this study, pure nickel, Ni-B alloy and Ni-B/hBN composite coatings were produced by electrodeposition. To obtain these coatings, the amounts of the components added to the bath were kept constant and the effects of bath components on the coatings were investigated separately. Electrochemical behaviors, crystal structures, surface morphologies and chemical composition of films analysed with cyclic voltammetry (CV), XRD, SEM and EDS, respectively. Additionally corrosion resistance of the coatings was evaluated by open circuit potential and Tafel extrapolation methods in %3,5 w.t. NaCl solution. The results obtained in this study indicate that smooth, compact and fine grained coatings were produced. The components added to the electrolyte were affect crystal structure, corrosion resistance and other properties seriously.

Keywords: Electrodeposition, Composite coatings, Corrosion

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Karacaoğlan Yerleşkesi, Osmaniye, ersinunal@osmaniye.edu.tr

² Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Tayfur Sökmen Kampüsü, Hatay, ihkarahan@gmail.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yüzey bitirme işlemleri birçok değişik endüstri alanında malzemelerin sertlik, triboloji, korozyon ve aşınma direnci gibi yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır [1]. Yüzey bitirme işlemleri için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en dikkat çekenlerden bir tanesi de elektrokimyasal kaplama tekniğidir. Elektro-kaplama elektrik akımıyla bir yüzey üzerine genellikle metal ya da alaşımların, yoğun, üniform ve yapışkan bir şekilde kaplandığı bir elektro-depolama prosesidir [2]. Elektro-kaplama yüzey bitirme ve mikrofabrikasyon için geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bilim ve teknolojideki gelişmeler kaplama performansının daha üst seviyelere çıkarılması gereksinimini ortaya çıkarmıştır ve kompozit kaplamaların mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı, eş-depolama tekniği kaplamaların performanslarının geliştirilmesi için en etkili yollardan biri olarak göz önüne alınabilir [3]. Seramik/metal kompozitlerinin geliştirme çalışmaları üstün mekanik ve çok fonksiyonlu özelliklerinden dolayı çok fazla dikkat çekmektedir. Kompozit elektrokaplama bir kaplama banyosunda metal veya alaşımlarla birlikte metalik ya da metalik olmayan bileşiklerin çözünmeyen parçacıklarının eşdepolanması metodudur. Bu kaplamalarda ikinci faz parçacıkların takviyesiyle korozyon direnci, triboloji, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklerde gelişme sağlanmaktadır. Kaplama böylece hem metal veya alaşımın hem de disperse edilmiş parçacıkların özelliklerine sahip olmaktadır ve elektrodepolama yoluyla elde edilen metal matrisli kompozit olarak kabul edilmektedir [4]. Elektro-eşdepolama metodu, hızlı olması, düşük maliyeti, kolay üretilebilirliği, daha kompakt yapılar elde edilmesi, yüksek saflığı, üretim parametrelerinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi, ısıl işleme gerek olmaması, tekrar üretilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı kompozit kaplamaları üretmek için tercih edilen bir metottur [5].

Ni-B kaplamalar yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci (sert krom kaplamalardan daha iyi) ve iyi anti korozyon özelliklerine sahiptir. Ayrıca, Ni-B kaplamalar maliyet etkinliği, kalınlık üniformluğu, kayganlık, iyi tokluk, mükemmel lehimlenebilirlik, iyi elektriksel özellikler, antibakteriyel özellikler, olağanüstü elektromanyetik özellikler, düşük porozite ve yüksek yapışma gibi özelliklerle de bilinmektedir. Ni-B

kaplamalar otomotiv, uzay, nükleer, petrokimya, bilgisayar, elektronik, plastik, optik, tekstil, kâğıt, gıda ve matbaa endüstrilerinde kullanılmaktadır [6]. Ni-B alaşım kaplamalarla ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [7-9]. Hegzagonal bor nitrür (hBN) seramik parçacıkları kompozit kaplamalar elde etmek için takviye fazı olarak kullanılabilen bir malzemedir. hBN yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal şok direnci, yüksek elektriksel direnç, düşük dielektrik sabiti, zehirli olmayan, kolay işlenebilir, aşındırıcı olmayan, kaygan, kimyasal olarak inert, anti-korozyon ve pek çok metal tarafından ısılatılmama gibi özelliklere sahip bir inorganik malzemedir [10]. Literatürde hBN'in takviye fazı olarak kullanıldığı elektrodepolanmış kaplama çalışmalarından bazılarında Ni-W/hBN [11], Ni-Fe/hBN [12], Co-hBN [13-15], Ni-hBN [16,17], Ni-hBN-B₄C [18,19] örnek olarak verilebilir. Ayrıca Ni-B alaşım kaplamaların ana yapı (matris) malzemesi olarak kullanımıyla ilgili çalışmalarda yapılmıştır. Bu çalışmalarda bazıları Al₂O₃ [20], SiC [21], TiO₂ [22], ZrO₂ [23], Si₃N₄ [24], elmas [1] ve CeO₂ [25], parçacıkları ile takviye edilmiş kompozit kaplamalardır.

Bu çalışmada, Ni, Ni-B alaşım ve Ni-B/hBN kompozit kaplamalar elektrokimyasal kaplama metodu ile üretilmiştir. Banyoya eklenen bileşenlerin miktarları sabit tutulmuş ve elde edilen kaplamaların özellikleri üzerine olan etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

Ni kaplama, Ni-B alaşım kaplama ve Ni-B/hBN kompozit kaplamalar St-37 çelik altlık üzerine, Watts tipi nikel banyosunda elektro-kimyasal kaplama metodu ile depolanmıştır. Bütün elektrokimyasal deneyler Parstat 2273A model elektrokimyasal analiz cihazıyla gerçekleştirilmiş ve geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Anot olarak platin tel, katot olarak ise 4 cm² alana sahip St-37 çelik plaka kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Anot ve katot kaplama banyosu içinde paralel olarak yerleştirilmiştir. Depolama işlemi yapılmadan önce çelik altlıklar, yüzeyindeki yağ ve kir tabakalarının temizlenmesi amacıyla önce 600, 1200 ve 2400 zımpara kâğıdı ile aşamalı biçimde mekanik olarak zımparalanmıştır. Zımparalama işleminden sonra altlık önce aseton ile temizlenip saf su ile durulanmış ve daha sonra alkalın çözeltisi ile

tekrar temizlenmiş ve saf su ile tekrar durulanmıştır. Daha sonra %20 HCl asit çözeltisinde 1-2 dakika dağlanmış ve sonra saf su ile durulanmış ve depolama işlemine hazır hale getirilmiştir. Banyo bileşenleri ve depolama şartları Tablo 1'de verilmiştir. Banyoda nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorit klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nikel kaynağı olarak, trimetilamin boran kompleksi (TMAB) bor kaynağı olarak, hBN takviye elemanı olarak ve sakkarin ile SDS (sodyum dodesil sülfat) ise surfaktant olarak kullanılmıştır. SDS ve sakkarin gibi katkıları saf nikel kaplama ve Ni-B alaşım kaplama üretiminde banyoya eklenmemiştir, sadece kompozit kaplama üretilirken hBN parçacıklarının elektrolit içinde süspansiyon edilebilmesi ve topaklanmaları önlemek için kullanılmıştır. Ayrıca hBN eklenmiş banyo depolama yapılmadan hemen önce homojen bir karışım elde etmek ve olası topaklanmaları önleyerek parçacık tane boyutunu azaltmak amacıyla 30 dk ultrasonik olarak çalkalanmıştır. hBN parçacıklarının ortalama toz boyutu 1 μm 'dir. Kaplama depolanma süresi 60 dk olarak ayarlanmıştır ve depolama boyunca sıcaklık $43 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Ayrıca depolama esnasında banyo manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Tablo 1. Banyo bileşenleri ve operasyon parametreleri (Bath components and operation parameters)

Kimyasallar/Parametreler	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nikel sülfat)	240 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nikel klorit)	45 g/l
H_3BO_3 (Borik asit)	30 g/l
Trimetilamin boran kompleksi (TMAB)	3 g/l
hBN tozu	10 g/l
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	0.5 g/l
Sakarin	2 g/l
Akım yoğunluğu	50 mA/cm^2
pH	4
Sıcaklık	$43 \pm 1^\circ\text{C}$
Süre	60 dk
Banyo karıştırma hızı	200-600 rpm
Depolama öncesi ultrasonik karıştırma	30 dk

Sırasıyla önce $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak saf nikel kaplama üretilmiş, daha sonra banyoya trimetilamin boran kompleksi (TMAB) eklenerek Ni-B alaşım kaplama üretilmiş ve en son olarak ta banyoya hBN parçacıkları ilave edilerek Ni-B/hBN kompozit kaplama üretilmiştir.

Bunun yanında Ni-B/hBN kaplama banyosuna eklenen sodyum dodesil sülfat ve sakarin gibi katkıları ile depolama öncesi ultrasonik karıştırma işleminin etkileri de irdelenmiştir. Banyonun pH değeri HCl ve NaOH kullanılarak 4 olarak ayarlanmıştır. Bütün depolama işlemlerinde akım yoğunluğu değeri sabit tutulmuş ve $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar yüksek saflıktadır ve hazırlanan çözeltilerde saf su kullanılmıştır. Depolama sonrasında üretilen filmler saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Depolama banyosuna eklenen her bir bileşenin etkileri araştırıldığı için kolaylık olması açısından her numuneye ayrı bir isim verilmiştir. Bu isimler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Banyo bileşenlerine göre numune isimleri (Sample names according to bath components)

Banyo bileşenleri	Numune ismi
$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2$ (saf nikel kaplama)	A1
$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{TMAB}$ (Ni-B alaşım kaplama)	A2
$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{TMAB} + \text{hBN}$ (Ni-B/hBN kompozit kaplama)	A3
$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{TMAB} + \text{hBN} + \text{SDS}$ ve Sakarin (Ni-B/hBN kompozit kaplama)	A4
$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{TMAB} + \text{hBN} + \text{SDS}$ ve Sakarin (Ni-B/hBN kompozit kaplama, ultrasonik karıştırılmış banyo)	A5

Üretilen kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltmetri tekniği (CV) ile değerlendirilmiştir. CV deneyleri yeni hazırlanmış elektrolitte yapılmış ve tarama hızı 10 mV/s seçilmiştir. Tarama 1.5 V ile -1.5 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Potansiyel değerleri SCE referans elektrota karşı ölçülmüştür. Elde edilen numunelerin yüzey morfolojileri SEM (ZEISS, SUPRA-55) ile incelenmiş ve filmlerin kimyasal içerikleri enerji dispersiv X-ray spektrometre (EDS) ile belirlenmiştir. Kaplamaların kristalografik yapısal analizi Rigaku marka X-ray difraktometre kullanılarak yapılmıştır. XRD cihazı $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 30kV potansiyel ve 30mA akım değerlerinde çalışmaktadır.

Numunelerin ortalama kristal tane büyüklüğü (D) XRD desenlerinden elde edilen FWHM değerlerinden (β) Debye-Scherrer denklemi [26] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

λ X-ray ışınının dalgaboyu, θ değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısı, β ise FWHM radyan cinsinden değeridir.

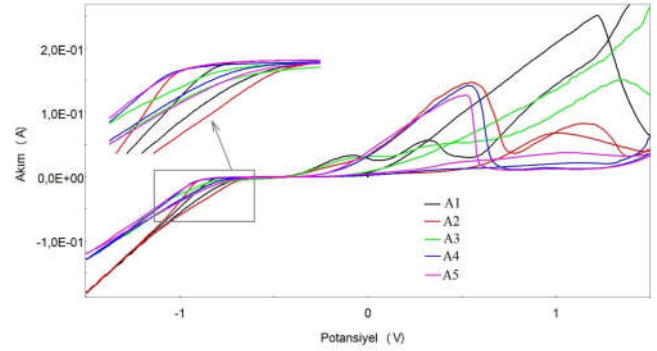
Üretilen kaplamaların korozyon performansları ölçülürken açık devre potansiyeli ölçümü ve potansiyodinamik polarizasyon eğrisi yöntemleri kullanılmıştır. Her iki testte %3,5'luk NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi korozyon akım yoğunluğunu, korozyon potansiyelini ve korozyon oranını (rate) belirlemek için kullanılmıştır ve açık devre potansiyelinin (OCP) ± 250 mV civarında ve 0.166 mV/s tarama hızında elde edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Depolama Banyolarının Elektrokimyasal Davranışları (Electrochemical Behavior of Deposition Baths)

Depolama banyosuna eklenen bileşenlerin elektrokimyasal etkilerini incelemek için dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları yapılmıştır. Şekil 1'de tüm numunelerin CV grafikleri bir arada verilmiştir. Katodik tarama yönü incelendiğinde -0.7 V civarlarına kadar herhangi bir akım geçişi görülmemektedir, bu da bize bu aralıkta depolanma olmadığını göstermektedir. Saf nikel kaplamayı temsil eden A1 numunesinin banyosunun CV eğrisi incelendiğinde -0.8 V civarlarında ani akım artışıyla depolanmanın başladığı görülmektedir. Banyoya bor kaynağı olan TMAB'ın eklenmesiyle elde edilen A2 numunesinin banyosunda, depolanma başlama potansiyelinin bir miktar negatif tarafa kaydığı ve -0.9 V civarlarında katodik akım geçişinin başladığı görülmektedir. Depolanma akım yoğunluğu açısından baktığımızda ise A1 ve A2 numunelerin banyolarının aynı olduğu görülmektedir. Takviye olarak kullanılan hBN parçacıklarının eklenmesiyle elde edilen A3 isimli numunenin banyosunda depolanma başlama potansiyeli pozitif tarafa kaymıştır ve -0.7 V civarlarındadır. Daha sonra banyoya SDS ve sakarin gibi katkıların eklenmesiyle birlikte (A4 numunesi) depolanma başlangıç potansiyeli tekrar negatif tarafa kaymış ve -0.9 V civarında ölçülmüştür. Ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış A5 numunesinin banyosunda ise depolanma başlangıç potansiyeli A4 ile aynıdır. Banyoya hBN parçacıklarının eklenmesiyle birlikte katodik akım yoğunluğunda belirgin bir azalma gözlenmektedir. Katodik akım

yoğunluğunda azalma depolanan metal veya alaşım miktarında da azalmaya işaret etmektedir. Metal ve alaşımlarla birlikte depolanan hBN parçacıkları, kendileri de belirli bir hacim kapladığından toplamda depolanan metal ya da alaşım miktarında azalmaya neden olabilmektedir. hBN parçacıkları iletken olmadıkları için depolanma esnasında akım geçişine neden olmamaktadırlar. Banyoya eklenen katkı ve ultrasonik karıştırma işlemi depolanma akım yoğunluğunu çok fazla etkilememiştir. Anodik tarama yönünü incelediğimizde A1 isimli numunenin banyosunda -0.1 V ve 0.3 V civarlarında iki adet çözünme piki görülürken, A2 numunesinin banyosunda 0.55 V civarların da daha geniş ve yüksek tek bir çözünme piki görülmektedir. A3 numunesinin banyosunda yine 2 adet çözünme piki bulunmakta fakat farklı potansiyel değerlerinde görülmektedir (-0.1 V ve 0.4 V). A4 ve A5 numunesinde ise tek çözünme piki vardır ve birbirine çok benzer durumdadır. Potansiyel değeri pozitif tarafa kaymıştır ve 0.5 V civarlarındadır ve A3'e göre pikler daha yüksektir.



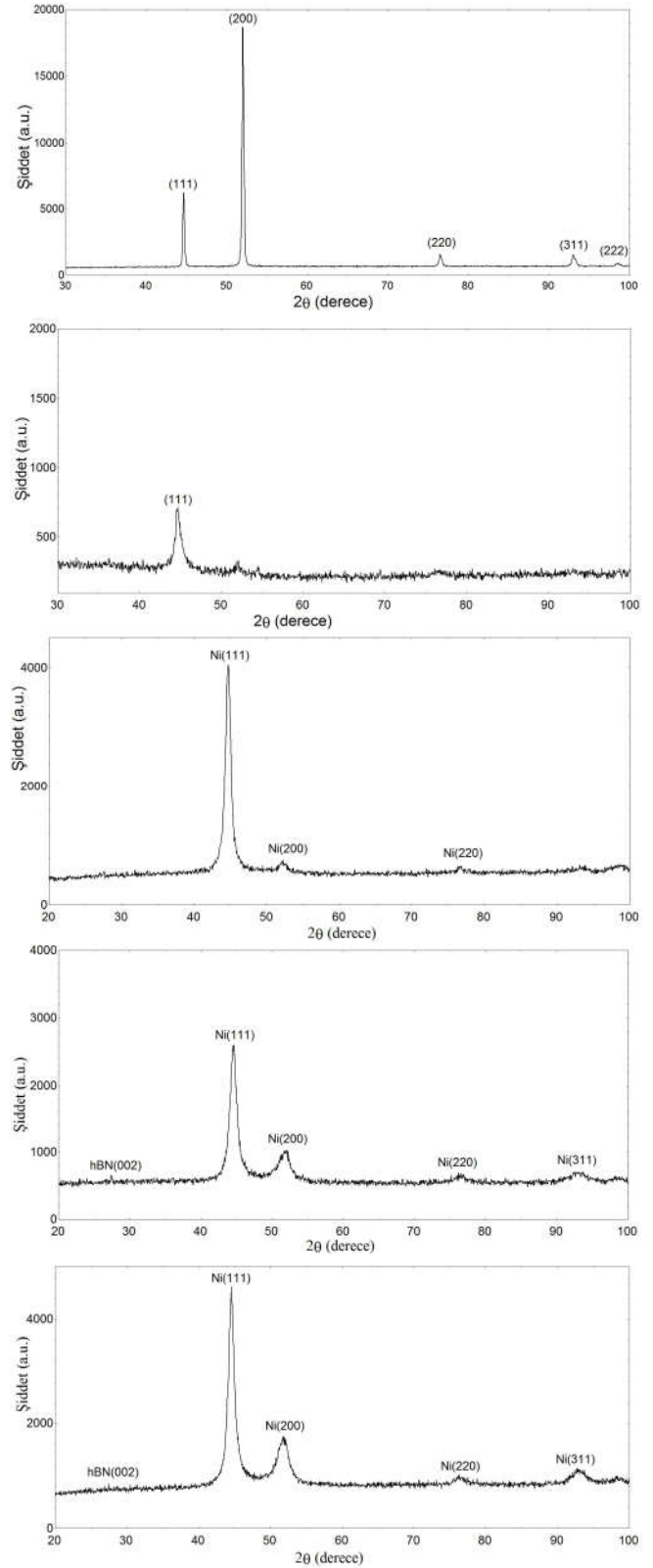
Şekil 1. Depolama banyolarının CV grafikleri (CV graphs of deposition baths)

Ni-B alaşımının elektro-kimyasal olarak depolanmasında, bor atomları banyoda kullanılan bor kaynağından direk olarak indirgenerek alaşım halinde depolanmamaktadır. Bor atomlarının depolanma mekanizması tam olarak anlaşılabilmiş olmasa da, indüklenmiş eş-depolanma mekanizması adı verilen bir mekanizma ile depolandığı düşünülmektedir. Bu mekanizmada sulu çözeltilerde doğrudan depolanmak yerine, başka bir metalin depolanması esnasında, onunla birlikte alaşım olarak eş-depolanması söz konusudur. Nikelin bu şekilde fosfor, tungsten ve molibden gibi elementlerle alaşım halinde depolandığı bilinmektedir. İndüklenmiş eş-depolanma mekanizmasında iki metal eş zamanlı bir şekilde alaşım olarak depolanmaktadırlar, yani bu mekanizma tek bir metal iyonlarının indirgenmesinden farklı bir olaydır [1]. hBN parçacıklarının elektrodepolanmış Ni-B alaşım

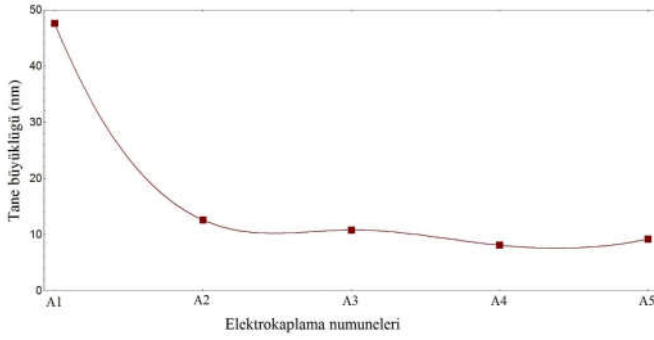
matrisiyle birlikte eşdepolanması Guglielmi modeli ile açıklanabilir. Bu modelde ilk adım, hBN parçacıklarının yüzeyine Ni iyonlarının adsorblanmasıdır. İkinci adım ise iyonik bulutlarıyla birlikte hBN parçacıklarının difüzyon tabakası boyunca katoda doğru difüze olmasıdır. Daha sonra katot yüzeyinde hBN parçacıklarının gevşek adsorbsiyonu gerçekleşir. Ni iyonları katot yüzeyinde yüklerini boşalttıklarında ise hBN parçacıkları biriken metal içerisinde hapsedilir ve sonunda Ni-B matris içerisinde eşdepolanmış olur [25].

3.2. Yapısal ve Morfolojik Analiz (Structural and Morphological Analysis)

Şekil 2’de üretilen kaplamaların XRD desenleri verilmiştir. A1 numunesinin XRD deseni incelendiğinde saf nikelin özgül kırınım pikleri görülmektedir. Kırınım deseninde 51.91 derecede (200) ana ve en şiddetli pik olmak üzere, bu pike (111), (220), (311) ve (222) pikleri eşlik etmektedir. Tipik saf nikel kaplamada [100] kristal büyüme düzlemi, (200) piki ile temsil edilmektedir [27]. Elektrodepolanmış nikel filmlerin tercihli yönelimleri, pH ve elektroliz potansiyeli gibi kaplama koşullarına güçlü bir şekilde bağlıdır, çünkü nikel matrisi içinde hidrojen eşdepolanması kristal yapı değişiminden kısmen sorumludur [7,28]. A2 isimli Ni-B alaşımına ait numunenin XRD desenini incelediğimizde, saf nikelin (111) piki hariç diğer piklerin tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. (111) kırınım pikinin şiddeti de oldukça azalmıştır. Banyoya TMAB’ın eklenmesi kristal yapıyı çok ciddi derecede etkilemiştir. Nikelle birlikte depolanmış bor atomları kristalli olan yapıyı amorf ya da nanokristalli bir yapıya dönüştürmüştür. Banyoya hBN parçacıklarının eklenmesiyle elde edilen A3 isimli Ni-B/hBN kompozit kaplamasının XRD deseninde (111) pikinin şiddeti biraz artmış ve nikelin diğer piklerde tekrar görünür hale gelmiştir. Ama (111) piki A1 numunesinden farklı olarak en şiddetli pik olarak görünmektedir. A4 ve A5 numunelerinde SDS, sakarin ve ultrasonik karıştırmanın etkisiyle hBN parçacıkların elektrolit içinde süspansiyon edilmesi ve topraklanmalarının azalmasıyla nikelin özgül piklerin şiddetlerinin arttığı ve 26.64 derecede zayıfta olsa (002) hBN ana pikinin ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 2. Kaplamaların XRD grafikleri, yukarıdan aşağıya sırasıyla A1, A2, A3, A4 ve A5 (XRD patterns of the coatings, from top to bottom A1, A2, A3, A4 and A5, respectively)



Şekil 3. Kaplamaların kristal tane büyüklüğü (Average crystallite size of the coatings)

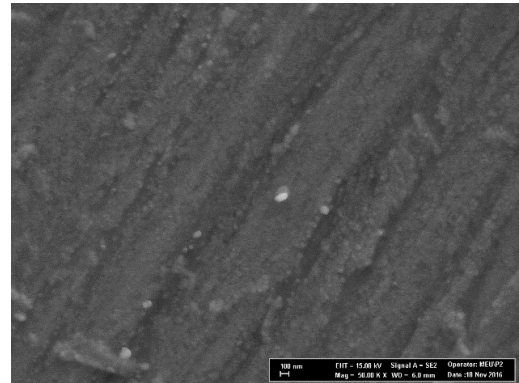
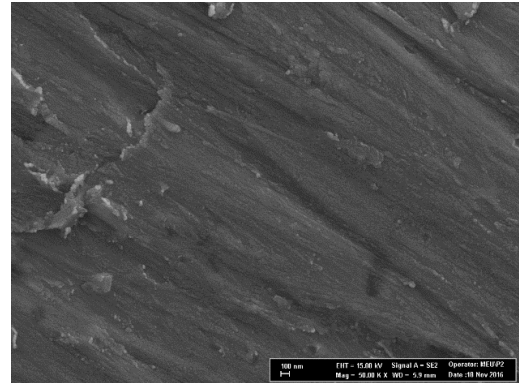
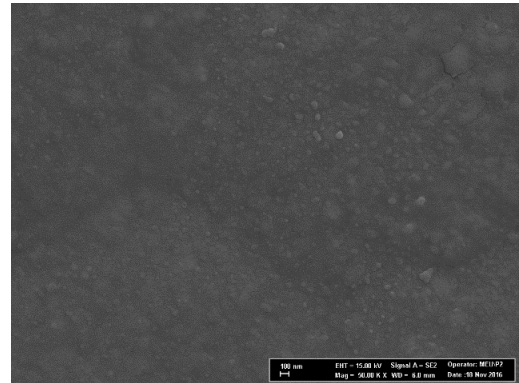
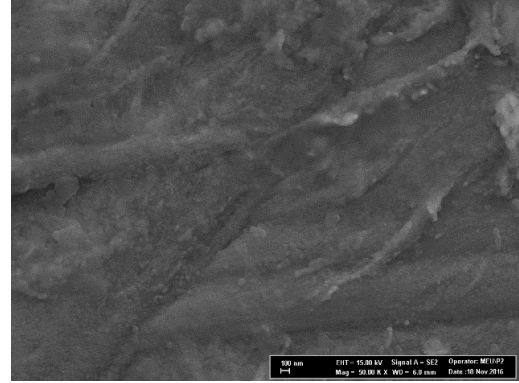
XRD desenlerinden elde edilen ortalama kristal tane büyüklükleri Şekil 3'te grafik olarak verilmiştir. Tablo 3'te ise XRD desenlerinden hesaplanan tüm parametreler özet olarak sunulmuştur. A1 isimli saf nikel kaplamanın kristal tane büyüklüğü 47.6 nm olarak hesaplanırken, yapıya bor elementinin dahil olduğu A2 isimli Ni-B alaşım kaplamasında kristal tane büyüklüğü 12.6 nm hesaplanmıştır. Banyoya TMAB eklenmesi tane büyüklüğünde çok ciddi derecede azalmaya sebep olmuştur. Banyoya hBN parçacıklarının eklenmesiyle elde edilen kompozit kaplamalarda (A3, A4, A4) tane büyüklüğünün bir miktar daha azaldığı görülmektedir. Banyoya eklenen SDS ve sakarin tane büyüklüğünü azaltıcı etkiye sahipken, ultrasonik karıştırma işlemi ise tane büyüklüğünün bir miktar tekrardan yükselmesine neden olmuştur.

Tablo 3. XRD grafiklerinden elde edilen parametreler (Parameters obtained from XRD patterns)

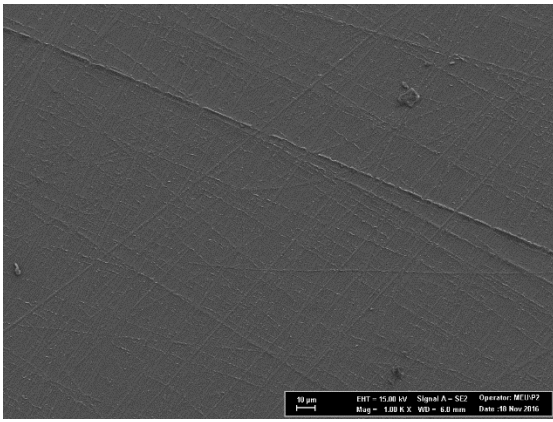
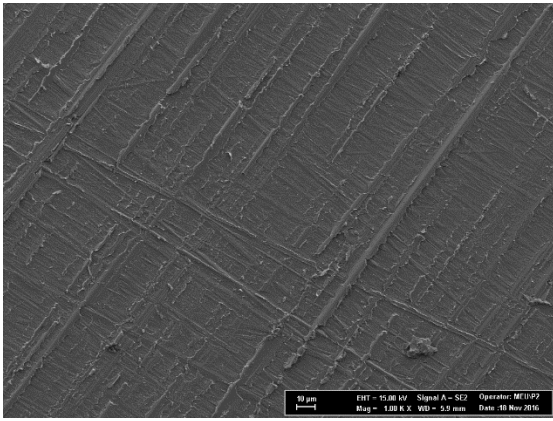
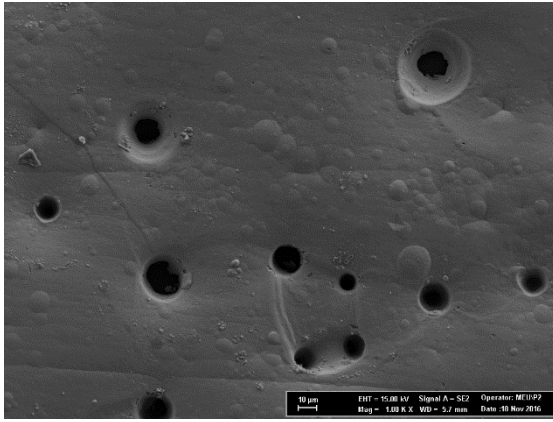
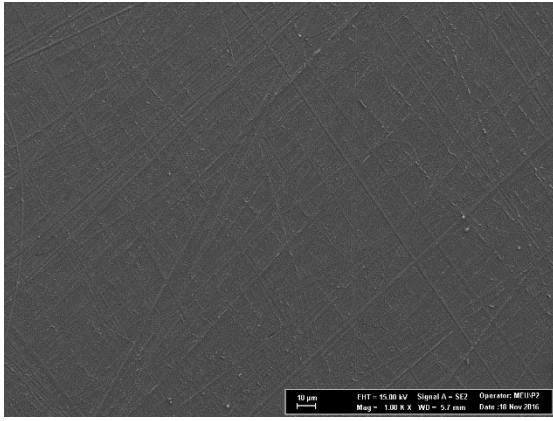
Numune	2θ (derece)	d(Å)	FWHM	Tane büyüklüğü (nm)	(hkl)	Latis (a)
A1	51,91	1,76	0,194	47,6	(200)	3,520 (a)
A2	44,53	2,03	0,71	12,6	(111)	3,521 (a)
A3	44,6	2,03	0,827	10,8	(111)	3,512 (a)
A4	44,57	2,03	1,103	8,1	(111)	3,522 (a)
A5	44,50	2,03	0,970	9,2	(111)	3,524 (a)

Şekil 4 ve 5'te farklı büyütme oranlarında numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde A2 numunesinin diğerlerine göre daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Fakat bu numune üzerinde akım yoğunluğunun biraz yüksek olmasından dolayı çeşitli büyüklüklerde çukurlar oluşmuştur. Ni-B alaşım kaplamalarda akım yoğunluğunu azaltığımızda bu çukurlar oluşmamaktadır. A1, A4 ve A5 numunelerinin yüzey yapıları genel olarak birbirine benzer görünmektedir. Ama A4

numunesi diğerlerinden bir miktar daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Bu duruma hBN parçacıklarının toplanmalarının sebep olduğunu söyleyebiliriz. Ultrasonik karıştırma işlemi toplanmaları büyük oranda azalttığı için yüzey yapısı daha düzgün görünmektedir.



Şekil 4. Numunelerin 50000X büyütmedeki SEM görüntüleri, yukarıdan aşağıya sırasıyla A1, A2, A4 ve A5 (SEM images of the coatings, from top to bottom A1, A2, A4 and A5, respectively)



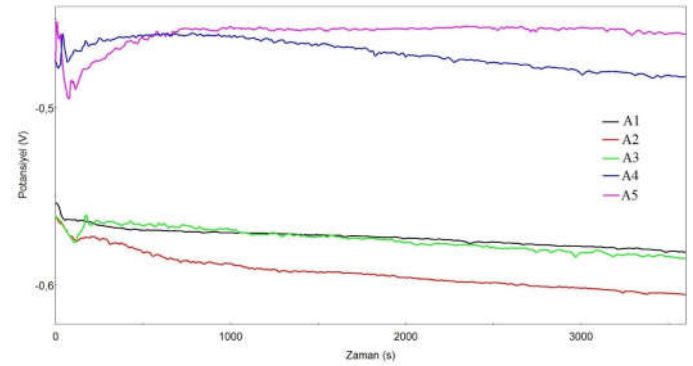
Şekil 5. Numunelerin 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri yukarıdan aşağıya sırasıyla A1, A2, A4 ve A5 (SEM images of the coatings, from top to bottom A1, A2, A4 and A5, respectively)

Tablo 4. Numunelerin EDS kimyasal içerik analiz sonuçları (EDS results of samples)

Numune	Nikel % ağı.	Bor % ağı.	Azot % ağı.
A2	88.15	11.84	-
A4	85.75	13.29	0.95
A5	84.73	14.12	1.14

Tablo 4'te numunelerin EDS analiz sonuçları verilmiştir. Numuneyi en iyi temsil eden kısımlardan içerik analizleri yapılmaya çalışılmıştır ve birden fazla bölgeden içerik analizleri yapılmış ve tutarlı sonuçlar grafiklerde kullanılmıştır. EDS analizlerinde nikelin yanı sıra bor ve azot elementleri de görülmektedir. Fakat bor elementi hem alaşım olarak kullanılan bir element, hem de hBN parçacıklarında bileşiği oluşturan bir element olduğu için azota göre daha yüksek oranlarda görülmektedir. Ayrıca bu durumda kompozit kaplamada eşdepolanan hBN parçacık miktarını ancak azot miktarından yorumlayabiliriz. A5 numunesinde azot miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum ultrasonik karıştırma işleminin hBN parçacıklarının depolanma miktarının artmasına katkı sağladığını göstermektedir.

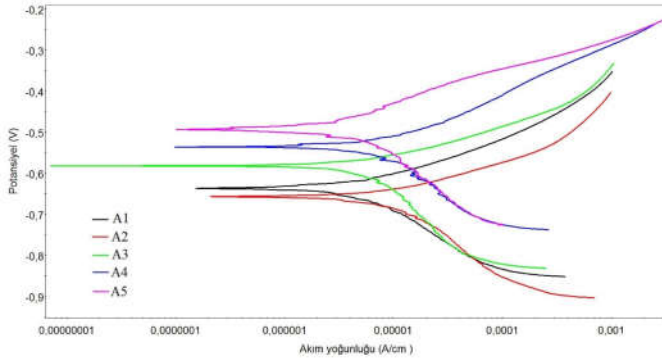
3.3 Korozyon çalışmaları (Corrosion studies)



Şekil 6. Numunelerin açık devre potansiyel eğrileri (OCP) (OCP curves of samples)

Şekil 6'da kaplamaların açık devre potansiyel eğrileri bir arada verilmiştir. Banyoya TMAB eklendiğinde elde edilen A2 numunesi için açık devre potansiyelinin bir miktar negatif tarafa kaydığı görülmektedir. Bu durumda saf nikel kaplamaya göre Ni-B alaşımının korozyon dayanımının azaldığını söyleyebiliriz. Banyoya hBN parçacıkları eklenmesiyle elde edilen A3 isimli kompozit kaplamada açık devre potansiyeli tekrar pozitif tarafa kaymıştır. Bu durum yapıya bor elementinin eklenmesiyle azalan korozyon dayanımının, hBN parçacıkları takviyesiyle tekrar

güçlenmeye başladığını göstermektedir. Özellikle SDS ve sakarin gibi katkıları ile ultrasonik karıştırma işlemi sonucunda kaplamadaki artan hBN miktarı ile birlikte açık devre potansiyeli ciddi miktarda pozitif tarafa kaymıştır.



Şekil 7. Numunelerin Tafel eğrileri (Tafel curves of samples)

Şekil 7’de verilen Tafel eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen korozyon verileri (Tablo 5) incelendiğinde, nikelin bor ile alaşımının korozyon dayanımı açısından kötü bir etkiye sahip olduğu, Ni-B alaşımının hBN parçacıkları ile takviye edilmesinin ise korozyon dayanımı açısından oldukça olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Özellikle hBN parçacık eşdepolanma miktarını artıracak katkı maddeleri ve ultrasonik karıştırma işlemi sayesinde korozyon dayanımında çok yüksek gelişme sağlanmaktadır. A5 isimli numunenin korozyon akımı ve korozyon hızı diğer numunelerden oldukça iyi durumdadır. Bu duruma ultrasonik işlemin topaklanmaları ciddi oranda azaltması ve hBN depolanma miktarını artırmasının sebep olduğunu söyleyebiliriz. Korozyon dayanımındaki bu gelişme, kompozit kaplamanın yüzeyi üzerindeki çatlakların, boşlukların ve mikron boyutunda deliklerin doldurularak korozyon prosesi için hBN parçacıkları tarafından fiziksel bariyer üretilmesinden kaynaklanabilir [28]. Korozyon dayanımının artmasıyla ilgili diğer bir görüş ise elektrokaplama işlemi esnasında tanecik sınırlarında iyi bir şekilde dağılım gösteren takviye parçacıkları, kaplamadaki kusurları azaltmaktadırlar ve kaplamayı daha kompakt ve daha az geçirgen hale getirmektedirler. Bu durum ise korozyon dayanımında artışa sebep olmaktadır [22].

Tablo 5. Numunelerin Tafel parametreleri (Tafel parameters of samples)

Numune	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A/cm ²)	Korozyon hızı (mpy)
A1	-637	7,956	0,01480
A2	-657	17,41	0,03239
A3	-582	11,36	0,02113
A4	-535	10,53	0,01958
A5	-492	2,446	0,004551

4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Elektrokimyasal kaplama metodu ile saf Ni, Ni-B alaşım ve Ni-B/hBN kompozit kaplamalar üretilmiş ve elektrolitte kullanılan bileşenlerin miktarları sabit tutularak kaplamanın özelliklerine etkileri incelenmiştir. Eklenen her bileşenin kaplama özelliklerini ciddi derecede etkilediği belirlenmiştir. Banyoya TMAB eklenmesi kristal yapıyı çok ince taneli hale getirmiş ve korozyon dayanımını düşürmüştür. hBN takviyesi ise özellikle korozyon dayanımının artmasına çok büyük katkı sağlamıştır. Bunun yanında hBN depolanma miktarını artıran SDS ve sakarin gibi katkı maddeleri ile ultrasonik karıştırma işleminin olumlu etkileri olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (MKU-BAP-15438).

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] H. Ogihara, M. Safuan, T. Saji, Effect of electrodeposition conditions on hardness of Ni-B/diamond composite films, *Surface&Coatings Technology*, 212: 180-184, 2012.
- [2] N. Kanani, Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice, *Elsevier Advanced Technology*, Oxford, U.K., 2004.
- [3] K.E. Hou, Y.C. Chen, Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings, *Applied Surface Science*, 257: 6340-6346, 2011.
- [4] L. Benea, Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of ZrO₂-Ni composite coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 39:1671-1681, 2009.

- [5] C.C. Koch, Structural nanocrystalline materials: an overview, *j. Mater. Sci.*, 42: 1403, 2007.
- [6] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao, Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9:5520, 2014.
- [7] H. Ogihara, K. Udagawa, T. Saji, Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films, *Surface&Coatings Technology*, 206, 2933-2940, 2011.
- [8] Y. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, Electrodeposited Ni-B alloy coatings; Structure, corrosion resistance and mechanical properties, *Electrochimica Acta*, 55, 2223-2231, 2009.
- [9] K.H. Lee, D. Chang, S.C. Kwon, Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films, *Electrochimica Acta*, 50, 4538-4543, 2005.
- [10] B. Ertuğ, Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride, *Intech*, chapter 2, 33-55, 2013.
- [11] S. Sangeetha, G. P. Kalaigan, Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni-W/BN (hexagonal) nano-composite coatings, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 9, Part A, 10415-10424, 2015.
- [12] M.K. Tripathi, D.K. Singh, V.B. Singh, Electrodeposition of Ni-Fe/BN nano-composite coatings from a non-aqueous bath and their characterization, *Int. J. of Electrochemical Science*, 8, 3454-3471, 2013.
- [13] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, Effect of particles concentration and current density on Co-hBN nanocomposite coatings properties, *Iranian Journal of Materials Science&Engineering*, vol 9, number 4, 2012.
- [14] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, A. Zarebidaki, Electrodeposition and characterization of Co-BN(h) nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, 279, 174-181, 2013.
- [15] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-BN(hexagonal) nano composite coatings, *Trans. Of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 2929-2938, 2013.
- [16] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, P.L. Cavallotti, Electrodeposition of nikel-BN composite coatings, *Electrochimica Acta*, 54, 2571-2574, 2008.
- [17] M. Pushpavanam, S.R. Natarajan, Nickel-Boron Nitride Electrocomposites, *Metal Finishing*, 1995.
- [18] S. Paydar, A. Jafari, M.E. Bahrololoom, V. Mozafari, Enhancing Ni electroplated matrix through mixed boron nitride-carbide reinforcement, *Vacuum*, 92, 52-57, 2012.
- [19] S. Paydar, A. Jafari, M.E. Bahrololoom, V. Mozafari, Influence of BN and B₄C particulates on wear and corrosion resistance of electroplated nickel matrix composite coatings, *Tribology*, vol 9, no 2, 105-110, 2015.
- [20] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Wang Y., Gao W., Properties of electrodeposited Ni-B-Al₂O₃ composite coatings, *Materials and Design*, 64: 127-135, 2014.
- [21] H. Ogihara, H. Wang, T. Saji, Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance, *Applied Surface Science*, 296: 108-113, 2014.
- [22] Y. Wang, S. Wang, X. Shu, W. Gao, W. Lu, B. Yan, Preparation and property of sol-enhanced Ni-B-TiO₂ nano-composite coatings, *J. of Alloys and Compounds*, 617: 472-478, 2014.
- [23] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao, Properties of Electrodeposited Ni-B-ZrO₂ Composite Coatings, *Int. J. of Electrochemical Science*, 10: 2110-2119, 2015.
- [24] K. Krishnaveni, T.S.N.S. Narayanan, S.K. Seshadri, Electrodeposited Ni-B-Si₃N₄ composite coating: Preparation and evaluation of its characteristic properties, *J.*

of Alloys and Compounds, 466: 412-420,
2008.

- [25] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U. S. Waware, Y. Wang, W. Gao, Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings. *Materials and Design*, 59:421-429, 2014.
- [26] A. L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 978-982, 1939.
- [27] G. Gyawali, S.W. Lee, Effect of SiC and hBN codeposition on microstructural and tribological properties of Ni-SiC-hBN composite coatings, *Ceramic Processing Research*, Vol 16, No: 2, 213-217, 2015.
- [28] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogota, Effect of Surface pH on Electrodeposited Ni Films, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, C502, 2006.