

## Ni-B/TiB<sub>2</sub> Elektrodepolanmış Kompozit Kaplamaların Korozyon Dayanımlarının Belirlenmesi

Ersin ÜNAL<sup>1</sup>, Abdulkadir YAŞAR\*<sup>2</sup>, İsmail Hakkı KARAHAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Osmaniye

<sup>2</sup>Çukurova Üniversitesi, Ceyhan Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Adana

<sup>3</sup>Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Hatay

Geliş tarihi: 31.05.2021      Kabul tarihi: 13.09.2021

### Öz

Bu çalışmada, St37 çelik altlık üzerine elektrokimyasal olarak depolanan nikel-bor (Ni-B) alaşım ana yapılı ve titanyum diborür (TiB<sub>2</sub>) takviye parçacık destekli kompozit kaplamaların korozyon davranışları saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalar ile mukayese edilerek incelenmiştir. Üretilen kaplamalar Watts tipi geleneksel nikel banyosunda depolanmıştır. Kaplamaların korozyon dayanımlarının belirlenmesinde açık devre potansiyeli (OCP) grafikleri, Tafel ekstrapolasyon ve elektro empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen OCP grafiklerinde kompozit kaplamanın saf nikel ve Ni-B alaşımına göre korozyon potansiyeli açısından daha pozitif tarafta olduğu görülmektedir. Tafel sonuçlarında ise kompozit kaplamanın korozyon dirençlerinde saf nikel ve Ni-B alaşımına göre %84, Ni-B alaşımına göre ise %87 civarlarında bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. EIS sonuçlarında da Tafel sonuçlarında olduğu gibi korozyon dayanımında ciddi bir gelişme olduğu görülmüştür. Elde edilen verilere göre, kompozit kaplamanın korozyon direnç değerlerinin saf nikel ve Ni-B alaşımına kıyasla yaklaşık 4 kat daha iyi olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ni-B alaşım, Kompozit kaplama, Korozyon dayanımı, Tafel, EIS, TiB<sub>2</sub>

### Determination of Corrosion Resistance of Ni-B/TiB<sub>2</sub> Electrodeposited Composite Coatings

#### Abstract

In this study, the corrosion behavior of nickel boride (Ni-B) alloy main structure and titanium diboride (TiB<sub>2</sub>) reinforced particle supported composite coatings deposited electrochemically on a St37 steel substrate was compared with pure nickel and Ni-B alloy coatings. The coatings produced were stored in a Watts-type conventional nickel bath. Open circuit potential (OCP) graphs, Tafel extrapolation and electro impedance spectroscopy (EIS) methods were used to determine corrosion resistances. In the OCP graphs obtained, it was seen that the composite coating was on the positive side in terms of corrosion potential compared to pure nickel and Ni-B alloy. In the Tafel results, it was determined that the corrosion resistance of the composite coating increased by %84 compared to pure nickel and %87 compared to the Ni-B alloy. EIS results showed a serious improvement in corrosion resistance as in Tafel results.

---

\*Sorumlu (Corresponding author) yazar: Abdulkadir YAŞAR, [ayasar@cu.edu.tr](mailto:ayasar@cu.edu.tr)

According to the data obtained, it was understood that the corrosion resistance values of the composite coating were approximately 4 times better than pure nickel and Ni-B alloy.

**Keywords:** Ni-B alloys, Composite coating, Corrosion resistance, Tafel, EIS, TiB<sub>2</sub>

## 1. GİRİŞ

Genellikle korozyon, aşınma veya kırılma şeklinde meydana gelen bir malzemenin hasarı, çoğu zaman malzemenin yüzeyinden başlayarak performansını ve hizmet ömrünü azaltabilmektedir. Çünkü aşınma veya korozyon gibi hasar mekanizmalarına önce yüzey maruz kalmaktadır. Malzemelerin yığın özelliklerinin iyileştirilmesi ile karşılaştırıldığında, yüzey teknolojisi (kaplama ve modifikasyon) etkili ve düşük maliyetli bir yöntemdir [1-5]. Bu nedenle, yüzey modifikasyonu veya yüzey kaplama teknolojisi, özellikle korozyon ve aşınma sürecini minimize etmek açısından mühendislik parçalarının bozulma sürecini engellemek veya geciktirmek için imalat süreçlerinde yaygın olarak kullanılabilir [6]. Performansını artırmak amacıyla malzeme yüzeyinin mukavemetini güçlendirmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Çoğunlukla, korozyon ve aşınma süreçleri, deniz mühendisliği, madencilik, petrol ve kimya endüstrisi gibi birçok alanda kullanılan her bir işleme kıyasla daha ciddi hasara neden olma eğilimindedir [7-9]. Bu nedenle, yüksek korozyon direnci ve aşınma önleyici özelliklere sahip daha gelişmiş bir yüzey koruyucu kaplama geliştirmek gerekmektedir. Yüzey özelliklerinin çeşitli yöntemlerle geliştirilebilmesine (veya değiştirilebilmesine) rağmen, partiküllerin metalik ana yapıda elektrokimyasal olarak birlikte depolanması, gelişmiş performanslı kompozit kaplama imal etmenin etkili bir yoldur [10]. Çeşitli yöntemler arasında elektrodepolama yöntemi, metal ana yapı kompozit malzemeyi yüzey koruyucu kaplama olarak optimize edilmiş koşullarda hazırlamak en önemli yaklaşımlardan biridir [11]. Bunun nedeni, elektrodepolamanın basitlik, esneklik, ucuzluk, kontrol edilebilirlik ve verimlilik gibi birçok benzersiz avantajlara sahip olmasıdır [10]. Dahası, elektrodepolama pürüzsüz yüzey, yüksek çökeltme oranları ve partiküller ile

metal ana yapı arasında daha iyi bağlanma açısından önemli avantajlara sahiptir [12,13].

Son yıllarda mükemmel özellikleriyle öne çıkan nikel-bor alaşım kaplamalar, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine ve iyi korozyon önleyici özelliklere sahiptir. Ni-B kaplamalar ayrıca yağlayıcılık, mükemmel lehim kabiliyeti, iyi elektriksel özellikler, antibakteriyel özellikler, olağanüstü elektromanyetik özellikler ve düşük gözeneklilik gibi özellikleri ile bilinir. Bununla birlikte, Ni-B kaplamalara ısıl işlem uygulandığında, Ni-P kaplamalardan korozyona daha dayanıklı olduğu ve ticari sert krom kaplamalardan daha sert olduğu bilinmektedir. Ni-B kaplamaların yüksek erime noktası (1350-1360 °C) sebebiyle yüksek termal dayanıklılığa sahiptir. Ayrıca Ni-B kaplamalar düşük elektrik direnci ( $89 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) dolayısıyla elektronik endüstrisi için de uygun bir alaşımdır. Ni-B kaplamalar otomotiv, uzay, nükleer, petrokimya, bilgisayar, elektronik, plastik, optik, tekstil, kâğıt, gıda ve baskı sektörleri gibi birçok endüstri dalında kullanılabilir [14,15]. Ni-B alaşım kaplamalar elektriksiz depolama yöntemi ile yaygın olarak üretilmektedir, bununla birlikte Ni-B alaşım kaplamaların elektrodepolama yöntemi ile üretilmesi son zamanlarda ilgi çeken bir araştırma konusu olarak göze çarpmaktadır. Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte malzemelerin daha zorlu koşullara dayanıklı olması gerekliliği dolayısıyla, özelliklerinin daha üst seviyelere çıkarılması ihtiyacı daha da artmaktadır. Kompozit kaplamalar bir malzemenin özelliklerini daha üst seviyeye taşımak için tercih edilen en önemli yöntemlerden bir tanesidir. Ni-B alaşım kaplamaların seramik partiküllerle takviye edilerek özelliklerinin üst seviyeye çıkarılması ile ilgili birçok çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu alaşım ZrO<sub>2</sub> [16], SiC [17], TiO<sub>2</sub> [18], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19], AlN [15], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], hBN [21-23], SiO<sub>2</sub> [24], elmas [25] gibi birçok seramik sert partiküllerle desteklenmiş ve ilgili yazarlar tarafından bu sayede Ni-B alaşım ana yapıda daha gelişmiş özelliklerin

elde edildiği raporlanmıştır. Ni-B alaşım ana yapının desteklenmesi açısından dikkate alınacak bir diğer seramik partikül malzeme ise  $TiB_2$  sert parçacıklardır.  $TiB_2$  üstün özellikleri ile bilinen bir malzemedir. İyi korozyon direnci, mükemmel mekanik ve aşınma direnci, iyi ısı şok direnci, yüksek ıslanabilme kabiliyeti, yüksek sertlik, yüksek erime noktası, kimyasal olarak kararlı olma gibi birçok arzu edilen özelliklere sahiptir. Bu özellikleri dolayısıyla birçok zorlu şartların olduğu kimyasal reaktör kapları, kesici takımlar, pompa ve türbin çarkları gibi yüzey mühendisliği uygulamalarında tercih edilebilen kaplama malzemesi olarak göze çarpmaktadır [26-28]. İlgili çekici özellikleri dolayısıyla Ni-B alaşım ana yapı ve  $TiB_2$  takviye parçacıklarının bir araya gelmesiyle elde edilecek yeni malzemenin literatüre ve sektöre önemli katkılar sunacağını öngörülmektedir. Bu çalışmada, elektrokimyasal kaplama yöntemi ile Ni-B/ $TiB_2$  kompozit kaplama imal edilerek, korozyon özellikleri analiz edilmiş ve elde edilen bulgular saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalar ile mukayese edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Geleneksel Watts tipi nikel banyosunda gerçekleştirilen elektrokimyasal depolama sürecinde altlık olarak St37 çelik kullanılmıştır. Çelik altlık alanı  $0,282 \text{ cm}^2$ 'dir. Elektrodepolama banyosunda 3 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Elektrolit içerisinde katot, anot ve referans elektrotlar dikey olarak yerleştirilmiş ve aralarında yaklaşık olarak 3'er cm mesafe bırakılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) ve anot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Altlıklar kaplama sürecinden önce yüzey temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Önce üzerindeki yağ, kir ve pas tabakalarının temizlenmesi amacıyla, kalından inceye (sırasıyla 600-1200-2400  $Al_2O_3$  zımpara kağıtları kullanılmıştır) doğru zımparalanmıştır. Bu işlemin akabinde ise %10 hidroklorik asitli (HCl) saf sulu çözelti içinde 1-2 dk dağlama işlemi uygulanmıştır. Daha sonra altlıklar oda sıcaklığında kurutularak kaplama işlemi için hazır duruma gelmiştir. Korozyon deneyleri de dahil olmak üzere, bütün elektrokimyasal süreçler, CH

instruments 608E marka ve model cihaz ile yapılmıştır. Kompozit kaplama 3 farklı bileşenden oluşmaktadır. Saf nikel, bor ile alaşımlama ve mikro  $TiB_2$  parçacıkları ile takviye edilme olmak üzere 3 farklı bileşen tanımlanabilir. Elektrokimyasal banyoda saf nikel kaynağı olarak nikel sülfat hekza hidrat ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) ve nikel klorür hekza hidrat ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), bor elementi kaynağı olarak da trimetilamin boran kompleksi (TMAB) kullanılmıştır. Sheu ve arkadaşları [29], elektrodepolanmış nikel bor alaşımı ile ilgili çalışmalarında, bor kaynağı amaçlı kullanılabilen dimetilamin boran'ın (DMAB), trimetilamin boran kompleksi'ne (TMAB) göre daha yüksek sıcaklıklarda ( $>75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) çözüldüğünü ve TMAB'lı kaplama elektrolitinin diğer seçeneğe göre daha dengeli olduğunu ifade etmişlerdir. Bu açıklamalar ışığında TMAB'ın elektrokimyasal banyolar için daha uygun olduğu ifade edilebilir. Kompozit kaplama içinde takviye fazı olarak banyo içine 2-5  $\mu\text{m}$  boyutunda titanyum diborür ( $TiB_2$ ) toz parçacıkları ilave edilmiştir. Banyoya toz parçacıkların ilavesi ile birlikte, tozların malzemesine göre değişim göstermekle birlikte topaklanma, dibe çökme veya yüzeye çıkma gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için iki farklı çözüm uygulanmıştır. Birincisi sodyum dodesil sülfat (SDS) isimli kimyasal elektrolite ilave edilmiş ve bu sayede dibe çökme veya yüzeye çıkma sorunlarının önüne geçilmiştir. Topaklanma sorunu ise depolama işleminden hemen önce 30 dk ultrasonik işlem uygulayarak giderilmiştir. Ultrasonik işlem için Hielscher UP 200S marka ve model ultrasonik karıştırma cihazı kullanılmış ve çevrim değeri 1, genlik değeri ise %70 olarak ayarlanmıştır (~22 kHz). Bunlara ilaveten pH düzenleyici ve kompleks yapıcı ajan olarak borik asit ( $H_3BO_3$ ) elektrolite belli oranda eklenmiştir. Tüm kaplama süreçlerinde  $50 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 4 pH değeri kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı ise  $43 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  civarlarında sabit değerde tutulmaya çalışılmıştır. Depolama süresi ise 60 dk olarak ayarlanmıştır. Çizelge 1'de banyo parametreleri ve elektrolit muhteviyatı özet olarak sunulmuştur. Depolama akabinde kaplama numuneleri saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya terkedilmiştir.

**Çizelge 1.** Banyo parametreleri ve elektrolit içerikleri

Banyo parametreleri	Değeri	
Akım yoğunluğu	50 mA/cm <sup>2</sup>	
pH	4	
Sıcaklık	43±1 °C	
Süre	60 dk	
Banyo karıştırma hızı	200-300 rpm	
Depolama öncesi ultrasonik karıştırma	30 dk	
Elektrolit içeriği	Görevi	Miktarı
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (Nikel sülfat hekza hidrat) %99,99	Nikel kaynağı	240 g/l
NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O (Nikel klorür hekza hidrat) %98	Nikel kaynağı	45 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Borik asit) %99,5	Kompleks yapıcı	30 g/l
Trimetilamin boran kompleks (TMAB) %97	Bor kaynağı	3 g/l
Titanyum diborür tozu (TiB <sub>2</sub> ) %99 mikro boyutta (2-5 µm)	Takviye parçacık	12 g/l
Sodyum dodesil sülfat (SDS) %99	Yüzey aktifleştirici	0,5 g/l
Sakarin %98	Tane küçültücü	2 g/l

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Kaplamaların Korozyon Analizleri

Elektrokimyasal olarak depolanan Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplama ve mukayese amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamaların korozyon performansları açık devre potansiyeli (OCP), Tafel ekstrapolasyon (potansiyodinamik polarizasyon eğrisi) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Bütün korozyon deneyleri %3,5 sodyum klorür (NaCl) sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

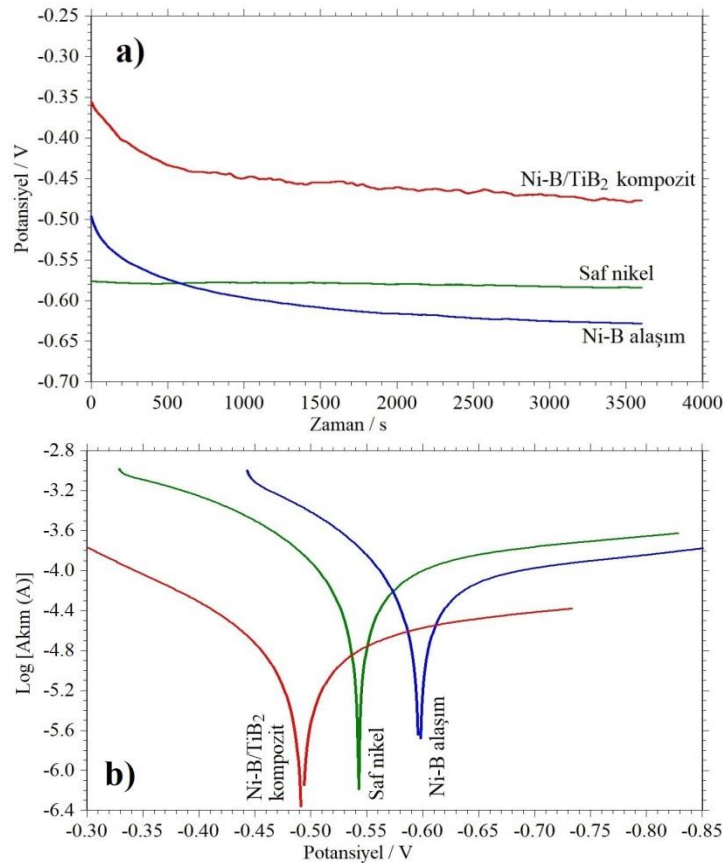
Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamayla birlikte mukayese amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamaların OCP eğrileri Şekil 1a'da verilmiştir. OCP eğrileri ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde kararlı bir potansiyel değeri elde edebilmek amacıyla 3600 s boyunca kaydedilmiştir. İyonik bir çözeltide kaydedilen OCP potansiyeli katodik ve anodik reaksiyonların bir denge potansiyelidir. Yani çözelti ortamı için yükseltgenme ve indirgenme aktivitelerini temsil etmektedir. Eğer çözelti ortamı korozif bir özellikte ise kaydedilen bu OCP potansiyelini korozyon potansiyeli olarak kabul edilebilir. Birbirleri ile mukayese edilen kaplamaların açık devre potansiyelleri açısından daha pozitif tarafta olanların daha negatif tarafta olanlara göre korozyona daha dirençli oldukları söylenebilir [30]. Şekil 1a incelendiğinde saf nikelin korozyon potansiyeli -0,57 V civarlarında

yatay bir seyir izlediği görülmektedir. Ni-B alaşımının OCP eğrisinin ise ilk başta saf nikel göre daha pozitif bir potansiyelde (-0,49 V) başlamasına rağmen, zamanla saf nikel göre daha negatif tarafa konumlanarak yaklaşık -0,62V civarlarına kadar değişim göstermiştir. Normalde bor ile alaşımlama yapmak saf nikelin korozyon dayanımını artırmaktadır. Fakat aşırı gergin içyapıdan dolayı kaplamada meydana gelen çatlaklar, korozyon dayanımının düşmesine sebep olmuş olabilir. Ni-B alaşımının mikro boyuttaki TiB<sub>2</sub> parçacıkları ile takviye edilmesi, OCP eğrisi potansiyelinin daha pozitif tarafa kaymasına sebep olmuştur. Bu durumda Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamanın, saf nikel ve Ni-B alaşımına göre korozyon dayanımının daha iyi olduğu öne sürülebilir. Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamanın OCP potansiyeli -0,35 V civarlarından başlayarak 3600 saniye süre sonuna kadar -0,47 V civarlarına doğru değişim göstermiştir.

Tafel deneyleri açık devre potansiyelinin 0,25 V altından, 0,25 V üstüne kadar olan potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızında ve %3,5 NaCl içeren çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler Tafel ölçümü gerçekleştirilmeden önce dengeli bir potansiyel değeri elde edebilmek amacıyla %3,5 NaCl içeren çözelti içerisinde bir saat süreyle bekletilmiştir. Şekil 1b'de üretilen kaplamaların Tafel ekstrapolasyon grafikleri karşılaştırma amacıyla bir arada sunulmuştur. Ayrıca, Çizelge 2'de ise bu eğrilerden elde edilen

korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) ve korozyon hızı verileri sunulmuştur. Şekil 1 b incelendiğinde, saf nikelin Tafel eğrisinin -0,55 V civarlarında konumlandığı görülmektedir. Ni-B alaşım kaplamanın ise saf nikel göre biraz daha negatif tarafta olduğu ve -0,58V civarlarında konumlandığı görülmektedir. Alaşım kaplamanın takviye  $TiB_2$  parçacıkları ile desteklenmesi neticesinde Tafel eğrisi saf nikel göre daha pozitif tarafa kaymış ve -0,49V civarlarında konumlanmıştır. Ayrıca, Çizelge 2'deki veriler incelendiğinde korozyon dayanımı ile ilgili daha net çıkarımlara ulaşılabilir. Korozyon akımı açısından kaplamaların performanslarını karşılaştırdığımızda Ni-B alaşımının en yüksek değere sahip olduğunu, yani en düşük korozyon dayanımına sahip olduğunu görebiliriz. Normalde saf nikel göre daha iyi bir korozyon dayanımı beklenen Ni-B alaşımında bu duruma mikro

çatlakların sebep olabileceği düşünülmektedir. Saf nikelin korozyon akımı Ni-B'dan bir miktar düşük olmakla birlikte, her iki kaplamaya ait değer birbirine yakın olduğu ifade edilebilir. Banyoya ilave edilen mikro  $TiB_2$  parçacıklarla birlikte elde edilen kompozit kaplamaya bakıldığında, korozyon akımı değerinin çok büyük oranda düştüğü ve  $1,68 \times 10^{-5}$  A olarak elde edildiği görülmektedir. Bu durumda saf nikel göre korozyon akımında %84, Ni-B alaşımına göre ise yaklaşık %87 oranında bir azalış söz konusudur. Korozyon hızı bakımından incelediğimizde ise saf nikel ve Ni-B alaşımında 4,31 ve 5,13 mm/yıl değerleri elde edilirken, Ni-B/ $TiB_2$  kompozit kaplamada ise 0,69 mm/yıl olarak elde edilmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen bu veriler neticesinde, mikro  $TiB_2$  parçacıklarının ana yapıyı korozyon dayanımı açısından çok ciddi derecede güçlendirdiği ifade edilebilir.



Şekil 1. Kaplamaların korozyon analizi grafikleri, a) OCP, b) Tafel

**Çizelge 2.** Kaplamalarının Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon verileri

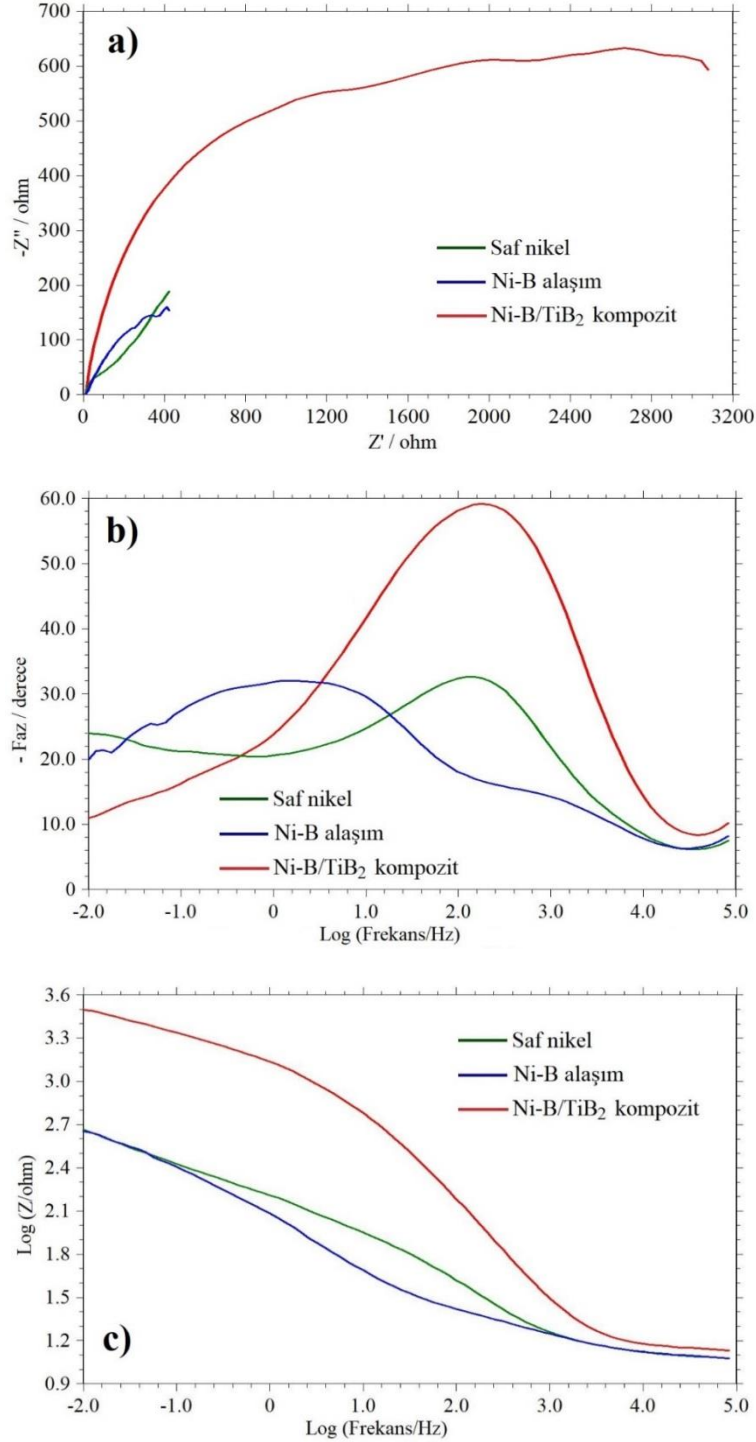
TMAB banyo konsantrasyonu (g/l)	E <sub>kor</sub> (V)	I <sub>kor</sub> (A)	Korozyon hızı (mm/yıl)
Saf nikel	-0,556	10,5 x 10 <sup>-5</sup>	4,31
Ni-B	-0,583	12,47 x 10 <sup>-5</sup>	5,13
Ni-B/TiB <sub>2</sub>	-0,492	1,68 x 10 <sup>-5</sup>	0,69

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları ise 10 mV genlikli AC akımla 100 kHz-10 mHz (10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz) aralığında gerçekleştirilmiştir. Bütün korozyon deneyleri % 3,5 sodyum klorür (NaCl) sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de EIS yöntemi ile elde edilen Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamaya ait Nyquist, empedans modülü ve Bode diyagramları verilmiştir. Ayrıca, mukayese amacıyla aynı grafiklerde saf nikel ve Ni-B kaplamalara ait eğriler de sunulmuştur. Şekil 2a'da verilen Nyquist (sanal direnç ile reel direncin birbirlerine karşı değişimini gösteren grafik) diyagramında görüleceği üzere, Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplama, saf nikel ve Ni-B kaplamalara göre oldukça geniş ve daha kapsayıcı bir eğriye sahip görünmekte ve sanal eksene daha yakın durmaktadır. Bu durumda kompozit kaplamanın korozyon performansının saf nikel ve Ni-B kaplamalara göre çok daha iyi olduğunu ifade edebiliriz. Genel olarak kaplamaların korozyondan koruma mekanizmasının bariyerleme (kapasitif) olduğu ifade edilebilir, yani kaplama sayesinde korozyona neden olan iyonlar altlığa ulaşmamaktadır.

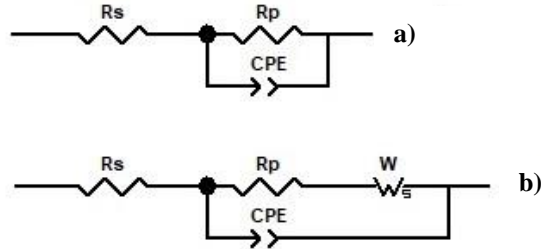
Şekil 2b'de verilen Bode (frekans ile faz açısının değişimini veren grafik) grafiği incelendiğinde Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamanın, saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamaya göre çok daha yüksek faz açısına sahip olduğu görülmektedir. Saf nikel ve Ni-B kaplamaları kendi içinde karşılaştırdığımızda ise hemen hemen aynı faz açısı değerine sahip oldukları görülmektedir. Fakat iki kaplamaya ait piklerin farklı frekans bölgelerinde oluştuğu fark edilmektedir. Bode grafiğinde de kompozit kaplamanın daha iyi korozyon dayanımı performansı net bir şekilde anlaşılmaktadır. Şekil 2c'de verilen empedans modülü (frekans ve empedansın değişimini veren grafik) grafiğinde düşük frekans bölgesinde kompozit kaplamanın saf nikel ve Ni-B kaplamaya göre oldukça yüksek empedans modülü değerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde

kompozit kaplamanın artan empedans modülü değeri, kaplamanın daha iyi bariyerleme (kapasitif) özelliği sergilediğinin bir göstergesidir. Korozyon aktivitesi açısından rezistif karakterin baskın olduğu yüksek frekans bölgelerinde tüm empedans modülü eğrilerinin birbirlerine çok yaklaştıkları görülmektedir [31]. Fakat yüksek frekans bölgesinde kompozit kaplamanın saf nikel ve Ni-B kaplamalara göre az olsa daha yüksek empedans modülü değerine sahip olduğu ifade edilebilir. Saf nikel ve Ni-B kaplamaları kendi içlerinde değerlendirdiğimizde ise hem düşük hem de yüksek frekans bölgelerinde her iki kaplamanın da empedans modülü değerleri birbirlerine oldukça yakın bir seyir izlemektedirler.

Çizelge 3'de, Şekil 2a'da verilen Nyquist eğrilerinin eşdeğer elektrik devresi fitleme eğrilerinden elde edilmiş veriler sunulmuştur. Nyquist eğrilerinin eşdeğer devre fitleme işlemi Zview programı ile gerçekleştirilmiştir. Orijinal eğriler ve fitleme eğrileri Şekil 4'de bir arada verilmiştir. Şekil 3'de ise fitleme işleminde kullanılan elektrik eşdeğer devreler sunulmuştur. Saf nikel ve Ni-B/TiB<sub>2</sub> için Şekil 3b ile gösterilen warburg empedanslı devre kullanılmıştır. Ni-B alaşım kaplama için ise Şekil 3a'da gösterilen eşdeğer devre kullanılmıştır. Elektrik eşdeğer devrelerinde ve Çizelge 3'de "Rs" çözelti direncini, "Rp" ve "W-R" kaplamanın toplam direncini, "W-P" Nyquist eğrisindeki warburg kısmının eğimini, "CPE-T" ve "CPE-P" ise kaplamaya ait sabit faz elemanını temsil etmektedir. Çizelge 3'deki veriler incelendiğinde, saf nikel kaplamaya ait direnç değerinin 1150 ohm civarlarında olduğu görülmekte olup Ni-B alaşım kaplamanın direnç değeri ise 900 ohm civarlarındadır. Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamanın toplam direnç değerinin ise saf nikel ve Ni-B alaşımına kıyasla çok daha yüksek olduğu ve 4100 ohm civarlarında olduğu görülmektedir. Elde edilen bu verilerin Şekil 2a'da verilen Nyquist eğrileri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.



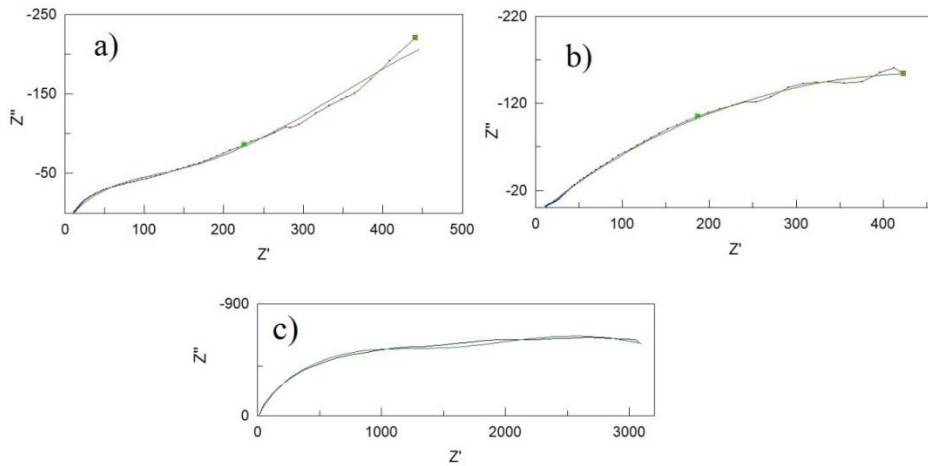
**Şekil 2.** Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit, Ni-B ve saf nikel kaplamaların EIS grafikleri a) Nyquist, b) Bode, c) Empedans modülü, (TMAB banyo konsantrasyonu 3 g/l, akım yoğunluğu 50 mA/cm<sup>2</sup>)



Şekil 3. Empedans eşdeğer elektrik devreleri

Çizelge 3 Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit, Ni-B alaşım ve saf nikel kaplamalara ait empedans eşdeğer devre analizi parametreleri

Numune	$R_s$	$R_p$	CPE-T	CPE-P	W-R	W-P
Saf nikel	11	150	0,0027	0,53	1000	0,36
Ni-B alaşım	11	880	0,011279	0,43	-	-
Ni-B/TiB <sub>2</sub>	11	1000	0,00027	0,73	3100	0,261



Şekil 4. Nyquist eğrilerinin eşdeğer devre fitleme grafikleri, a) saf nikel kaplama, b) Ni-B alaşım kaplama, c) Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplama

Korozyon genel olarak yüzeyden başlamakta ve yüzeydeki mikro veya nano gözenek, çukur veya çatlaklar gibi kusurlardan kaplamanın iç kısımlarına doğru ilerlemektedir. Bahsedilen bu kusurların miktarı ne kadar fazlaysa korozyon hızı da o derece artış göstermektedir. Metal veya alaşım şeklindeki ana yapıya ilave edilen mikro partiküller, kristallerin büyümesi esnasında çok sayıda çekirdek merkezi oluşmasına neden olmakta ve ince taneli, homojen, sıkı ve yoğun (kompakt) bir yapı ortaya çıkmasını sağlamaktadırlar. Dahası, parçacıklar mikro kusur

ve çatlaklara doğru etkili bir şekilde absorblanabilmekte ve kusurları doldurmakta önemli bir rol oynayabilmektedirler. Bu durum kaplamanın sıkılık ve yoğunluk (kompaktlık) seviyesini geliştirmekte ve korozyon ortamının kaplamaya nüfuz etmesini önlemektedir. Genelde seramik olan bu partiküller kimyasal olarak kararlı ve elektriksel olarak yalıtkan oldukları için korozyon ortamlarında altlık ile çözelti arasında bariyer görevi görmektedirler. Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplamaların korozyon dayanımındaki gelişmenin yukarıda sayılan faktörlere bağlı olduğu düşünülebilir [32].



#### 4. SONUÇLAR

St37 çelik altlık üzerine geleneksel elektrodepolama metoduyla nikel-bor (Ni-B) alaşım ana yapılı ve titanyum diborür takviye parçacıklı kompozit kaplama üretilmiş ve korozyon özellikleri araştırılmıştır. Kompozit kaplamanın ana bileşenlerinden saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalar da mukayese edilmek amacıyla yine St37 çelik altlık üzerine depolanarak, korozyon özellikleri belirlenmiştir. Kaplamaların önce açık devre potansiyeli grafikleri (OCP) elde edilmiş, müteakiben Tafel ekstrapolasyon ve elektro empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile korozyon dayanımları irdelenmiştir. Tafel sonuçlarına göre saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalara kıyasla, kompozit kaplamanın korozyon direncinin %80'den daha fazla iyileşme sergilediği görülmektedir. Ayrıca, EIS sonuçlarına göre korozyon direncinde çok ciddi bir artış elde edilmiştir. Saf nikel için 1150 ohm ve Ni-B alaşım için 900 ohm civarlarında direnç değerleri elde edilirken, Ni-B/TiB<sub>2</sub> kompozit kaplama için bu değer 4100 ohm civarlarında elde edilmiştir. Elde edilen bu verilere göre Ni-B alaşımına, TiB<sub>2</sub> parçacık takviyesinin korozyon dayanımında çok büyük katkılar sağladığı görülmektedir

#### 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (Proje ID: 12868).

#### 6. KAYNAKLAR

1. Li, B., Li, X., Huan, Y., Xia, W., Zhang, W., 2018. Influence of Alumina Nanoparticles on Microstructure and Properties of Ni-B Composite Coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 762, 133-142.
2. García-Aguirre, C.A., Domínguez-Ríos, C., Torres-Sánchez, R., Román-Aguirre, M., Holguín-Momaca, J.T., Aguilar-Elguézabal A., 2015. Microstructure and Transmission Electron Microscopy Characterization of Electroless Ni-B Thin Films Deposited on MWCNTs. *Surface&Coatings Technology*, 282, 107-114.
3. Li, D., Li, B., Du, S., Zhang, W., 2019. Synthesis of a Novel Ni-B/YSZ Metal-ceramic Composite Coating Via Singlestep Electrodeposition at Different Current Density. *Ceramics International*, 45, 24884-24893.
4. Shakoar, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., 2014. Properties of Electrodeposited Ni-B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings. *Materials and Design*, 64, 127-135.
5. Ünal, E., Yaşar, A., Karahan, İ.H., 2019. A Review of Electrodeposited Composite Coatings with Ni-B Alloy Matrix. *Materials Research Express*, 6, 092004.
6. Shakoar, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., 2014. Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings. *Materials and Design*, 59, 421-429.
7. Bekish, Y.N., Poznyak, S.K., Tsybul'skaya, L.S., Gaevskaya, T.V., 2009. Electrodeposited Ni-B Alloy Coatings; Structure, Corrosion Resistance and Mechanical Properties. *Electrochimica Acta*, 55, 2223-2231.
8. Yazdani, S., Tima, R., Mahboubi F., 2018. Investigation of Wear Behavior of As-plated and Plasma-nitrided Ni-B-CNT Electroless Having Different CNTs Concentration. *Applied Surface Science*, 457, 942-955.
9. Mehr, M.S., Akbari, A., Damerchi, E., 2019. Electrodeposited Ni-B/SiC Micro-and Nanocomposite Coatings: A Comparative Study. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 477-487.
10. Li, B., Mei, T., Li, D., Du, S., 2019. Ultrasonic-assisted Electrodeposition of Ni-Cu/TiN Composite Coating From Sulphate-citrate Bath: Structural and Electrochemical Properties. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 58, 104680.
11. Gül, H., Kılıç, F., Aslan, S., Alp, A., Akbulut H., 2009. Characteristics of Electro-co-Deposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-particle Reinforced Metal Matrix Composite (MMC) Coatings. *Wear*, 267, 976-990.
12. Kumaraguru, S., Kumar, G.G., Raghu, S., Gnanamuthu, R.M., 2018. Fabrication of Ternary Ni-TiO<sub>2</sub>-TiC Composite Coatings and Their Enhanced Microhardness for Metal Finishing Application. *Applied Surface Science*, 447, 463-470.

13. Li, H., He, Y., He, T., Fan, Y., Yang, Q., Zhan, Y., 2016. The Influence of Pulse Plating Parameters on Microstructure and Properties of Ni-W-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite Coatings. *Ceramic International*, 42, 18380-18392.
14. Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Gao, W., 2014. Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 5520-5536.
15. Waware, U.S., Hamouda, A.M.S., Wasekar, N.P., 2018. Mechanical Properties, Thermal Stability and Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni-B/AlN Nanocomposite Coating. *Surface&Coatings Technology*, 337, 335-341.
16. Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., 2015. Properties of Electrodeposited Ni-B-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 2110-2119.
17. Ogihara, H., Wang, H., Saji, T., 2014. Electrodeposition of Ni-B/SiC Composite Films with High Hardness and Wear Resistance. *Applied Surface Science*, 296, 108-113.
18. Wang, S.J., Wang, Y., Shu, X., Tay, S., Gao, W., Shakoor, R.A., Kahraman, R., 2015. Preparation and Property of Duplex Ni-B-TiO<sub>2</sub>/Ni Nano-composite Coatings. *International Journal of Modern Physics B*, 29, 1540022: 1-7.
19. Waware, S., Wasekar, N.P., 2017. Manufacture and Properties of Ni-B-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Nano-Coatings by Electrodeposition. *Journal of Material Sciences&Engineering*, 6, 6.
20. Shakoor, R.A., Waware, U.S., Ali, K., Kahraman, R., Popelka, A., Yusuf, M.M., Hasan, A., 2017. Novel Electrodeposited Ni-B/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings with Improved Properties. *Coatings*, 7, 161.
21. Ünal, E., Karahan, İ.H., 2018. Production and Characterization of Electrodeposited Ni-B/hBN Composite Coatings. *Surface&Coatings Technology*, 333, 125-137.
22. Ünal, E., Karahan, İ.H., 2018. Investigation of Effect of the Bath Components on Coating Properties in Electrodeposition of Ni, Ni-B and Ni-B/hBN Coatings. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 663-672.
23. Ünal, E., Karahan, İ.H., 2018. Effects of Ultrasonic Agitation Prior to Deposition and Additives in the Bath on Electrodeposited Ni-B/hBN Composite Coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 329-341.
24. Shakoor, R.A., Waware, U.S., Kahraman, R., Popelka, A., Yusuf, M.M., 2017. Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni-B Coatings Modified with SiO<sub>2</sub> Particles. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 4384-4391.
25. Monteiro, O.R., Murugesan, S., Khabashesku, V., 2015. Electroplated Ni-B films and Ni-B Metal Matrix Diamond Nanocomposite Coatings. *Surface&Coatings Technology*, 272, 291-297.
26. Ett, G., Pessine, E.J., 1999. Pulse Current Plating of TiB<sub>2</sub> in Molten Fluoride. *Electrochimica Acta*, 44, 2859-2870.
27. Gyawali, G., Cho, S.H., Lee, S.W., 2013. Electrodeposition and Characterization of Ni-TiB<sub>2</sub> Composite Coatings. *Metals and Materials International*, 19 (1), 113-118.
28. Gyawali, G., Tripathi, K., Joshi, B., Lee, S.W., 2017. Mechanical and Tribological Properties of Ni-W-TiB<sub>2</sub> Composite Coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 757-763.
29. Sheu, H.H., Tzeng, Y.C., Syu, J.H., 2019. Study of the Strengthening Mechanism of Electrodeposited Ni-B Thin Films with Ultra-low Boron Content. *Materials Letters*, 238, 275-277.
30. Tozar, A., Karahan, İ.H., 2014. Structural and Corrosion Protection Properties of Electrochemically Deposited Nano-sized Zn-Ni Alloy Coatings. *Applied Surface Science*, 318, 15-23.
31. Tozar, A., Karahan, İ.H., 2019. Effect of Octylphenyl Ether Group Nonionic Surfactant on the Electrodeposition of the Hexagonal Boron Nitride Reinforced Ni-B Matrix Composite Coatings. *Surface&Coatings Technology*, 381, 125131.
32. Li, B., Zhang, W., 2020. Facile Synthesis and Electrochemical Properties of a Novel Ni-B/TiC Composite Coating via Ultrasonic-assisted electrodeposition. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 61, 104837.