



**ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ
ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag FİLM KAPLAMALARIN
KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

İbrahim GÜNEY

**Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Dr. Öğretim Üyesi Çağlar YÜKSEL
Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ
2020
Her hakkı saklıdır**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag
FİLM KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of the Corrosion Properties of Rh and Ag Film Coatings on 316L Stainless
Steel by Electro Plating Method)

YÜKSK LİSANS TEZİ

İbrahim GÜNEY

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çağlar YÜKSEL
İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ

Erzurum
Aralık, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

İbrahim GÜNEY tarafından hazırlanan “ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag FİLM KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı çalışması 13 / 01 / 2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof.Dr. Ersin ARSLAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Danışman:	Dr.Öğr. Üyesi Çağlar YÜKSEL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Doç.Dr. Murat ÇOLAK <i>Bayburt Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Dr.Öğr.Üye M.Engin KOCADAĞIŞTAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
İkinci Tez Danışmanı	Doç.Dr.Alptekin KISASÖZ <i>Kırklareli Üniversitesi</i>	

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Unvan Ad SOYAD

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğr. Üyesi Çağlar YÜKSEL* danışmanlığında sunulan “ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag FİLM KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	2	30
Kuramsal Temeller	5	30
Materyal ve Yöntem	2	35
Bulgular	0	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	3	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
İbrahim GÜNEY	Dr.Öğr.Üyesi Çağlar YÜKSEL
30.12.2020	30.12.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam kapsamında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, samimi ve yakın ilgi gösteren Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğretim Üyesi Çağlar YÜKSEL'e hürmet ve şükranlarımı sunarım.

Yine bana Ortak Danışman olarak atanan ve bilgi, tecrübe ve kıymetli zamanlarını paylaşmaktan geri durmayan Sayın Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ'e saygı ve minnet duygularımı ifade ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince bana her daim kılavuzluk eden, ümit ve iştiyakımı kamçılayan Sayın Prof. Dr. Ersin ARSLAN hocam'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez konumun şekillenmesinde katkısı bulunan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Sebahattin Yenil VANGÖLÜ'ne, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN'a, bölümdeki diğer Hocalarıma, Ferhat SAYDAM kardeşime ve bölüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda yüksek fedakârlık ve özveri ile yardımlarını esirgemeyen Sevgili kardeşim Öğr. Gör. Hasan Feyzi BUDAK'a ve Sayın Arş. Gör. Yusuf Burak BOZKURT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezin düzenlenmesindeki katkılarından dolayı Sayın Nurpaşa DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca bütün sıkıntılarıma büyük bir sabır, özveri ve fedakarane yardımlarıyla karşılık veren sevgili eşime, kızıma, oğluma ve tüm dostlarıma teşekkür ederim.

İbrahim GÜNEY

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag FİLM KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim GÜNEY

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çağlar YÜKSEL

İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ

Amaç: Bu çalışmada başta biyomalzemeler ve diğer alanlarda kullanılan malzemelerin güvenli kullanılmaları için 316L paslanmaz çelik yüzeylerine Ag ve Rh film kaplama yapılarak korozyondan korunması ve bununla birlikte antibakteriyel özelliklerin de kazandırılması amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada incelenecek numuneler ilkönce 316L paslanmaz çelik levhadan 10x10x1,5 mm ölçülerinde lazerle kupon halinde kesildi. Kaplama öncesi yapılan ön yüzey hazırlık işlemlerinden sonra, numunelerden biri referans numunesi olarak ayrıldı. Diğerlerinin tümüne ise altlık üzerine flaş Au kaplandıktan sonra her birine optimum deney şartlarında Ag; Ag+Rh ve Ag+Cu+Rh elektro film kaplama yapıldı. Hazırlanan numunelerin vücut içindeki durumunu tespit etmek için Ringer sıvısında korozyon testine tabi tutulmuştur. Ayrıca numunelerin kristalografik yapılarını, elementel kompozisyonlarını ve mikro yapılarını belirlemek için X-Işını Difraktometre (XRD) ile Enerji Saçınım Spektroskopisi (EDS) analizleri yapıldı ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri alındı.

Bulgular: İncelenen numunelerde yapılan korozyon deneyi sonucu, elektrokimyasal yöntemlerle hem açık devre potansiyel eğrileri (OCP) hem de üç elektrot sistemine göre çalışan potansiyodinamik polarizasyon (PDS) eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden faydalanarak elde edilen verilerden, kaplanmış numunelerin gerek Ecor gerekse Eocp değerinin daha soy değere sahip olduğu gözlenmiştir. Yine kaplanmış olan numunelerin korozyon hızı ve korozyon oranı kaplanmamış numuneye göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, yapılan kaplama işleminin numunelerin korozyon direncini artırdığı gözlenmiştir.

Sonuç: Biyomalzeme veya başka amaçla kullanılan paslanmaz çelik malzemelerin, korozyon dirençlerinin ve başka özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan Ag kaplama ve özellikle Ag+Rh film kaplamanın korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Ancak yapılan kaplama parçalarının biyomalzeme olarak kullanılması düşünüldüğünde, korozyon direncinin yanında antibakteriyel ve biyouyumluluğu yönünden de araştırılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokaplama, Gümüş, Rodyum, Paslanmaz çelik, Korozyon direnci

Aralık 2020, 117 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMİYLE PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Rh ve Ag FİLM KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim GÜNEY

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Çağlar YÜKSEL

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alptekin KISASÖZ

Purpose: In this study, it is aimed to protect 316L stainless steel surfaces from corrosion by applying Ag and Rh film coating for safe use of materials used primarily in biomaterials and other fields, and to gain antibacterial properties.

Method: The samples to be examined in this study were first cut from a 316L stainless steel plate in 10x10x1.5 mm laser coupons. After the pre-surface preparation processes before coating, one of the samples was separated as a reference sample. On the others, after flashing Au on the substrate, Ag; Ag + Rh and Ag + Cu + Rh electro film coating was done. In order to determine the condition of the prepared samples in the body, they were subjected to a corrosion test in Ringer's fluid. In addition, Energy Scattering Spectroscopy (EDS) analyzes were performed with X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) images were taken to determine the crystallographic structures, elemental compositions and microstructures of the samples.

Findings: As a result of the corrosion test performed on the samples examined, both open circuit potential curves (OCP) and potentiodynamic polarization (PDS) curves operating according to the three electrode system were obtained by electrochemical methods. From the data obtained by using these curves, it was observed that both the Ecor and Eocp values of the coated samples had more noble values. Again, the corrosion rate and corrosion rate of the coated samples were found to be lower than the uncoated samples. All these results show that the coating process has increased the corrosion resistance of the samples.

Results: It has been determined that Ag coating and especially Ag + Rh film coating, which are made to improve the corrosion resistance and other properties of stainless steel materials used for biomaterials or other purposes, increase corrosion resistance. However, considering the use of the coating pieces as biomaterials, it should be investigated in terms of antibacterial and biocompatibility as well as corrosion resistance.

Keywords: Electroplating, Silver, Rhodium, Stainless steel, Corrosion resistance

December 2020, 117 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	10
Elektroliz ve Temel Prensipleri.....	10
Elektrolitik Metal Kaplama ve Temel Bilgileri	13
Elektrolit Çeşitleri	19
Asitli elektrolitler	20
Nötr elektrolitler.....	20
Alkalın elektrolitler	21
Büyüme Mekanizması.....	22
Elektrolitik Yolla (Galvanik) Kaplamanın Unsurları.....	23
Akım yoğunluğu	23
Elektrolitin sıcaklığı.....	24
Elektrolitin pH'ı	24
Karıştırma hızı.....	25
Anot ve katot durumu.....	26
Kaplama polarizasyon	27
Kaplama yüzeyinin özellikleri	29
Kaplama Öncesi Yapılan İşlemler	31
Mekaniksel olarak parça yüzeyinin temizlenmesi	31
Yağ alımı.....	31
Asidik temizleme	33
Bakır Kaplama	33

Bakırın tanımı ve özellikleri.....	33
Bakır kaplama öncesi yüzey hazırlığı	34
Bakır kaplama banyo türleri.....	34
Gümüş Kaplama.....	46
Gümüşün Tanımı ve Özellikleri.....	46
Gümüş kaplama öncesi iş parçasına uygulanan işlemler	48
Gümüş kaplama banyoları.....	48
Siyanürlü gümüş banyolarında parlaklık tuzu.....	53
Gümüş kaplamada anot	53
Rodyum Kaplama.....	54
Rodyumun tanımı ve özellikleri.....	54
Rodyum kaplama banyo çeşitleri	55
Korozyon.....	56
Tanımı	56
Korozyon türleri	57
Korozyonun Önlenmesi	61
Elektrokimyasal parametreler ve yöntemler	64
MATERYAL ve YÖNTEM	69
Altlık Malzeme.....	69
Kaplama Numunelerinin Hazırlanması.....	69
Flaş kaplama.....	69
Flaş Altın+Gümüş Kaplama (Ag-1) numunesi	70
Flaş Altın+Gümüş+Rodyum Kaplama (Rh-1) numunesi	70
Flaş Altın+Bakır+Gümüş Kaplama (Cu-1) numunesi	70
XRD Analizleri	71
SEM ve EDS Analizleri	71
Numunelerin Korozyon Testleri	72
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	73
XRD Analiz Sonuçları	73
316L Paslanmaz Çelik Altlık (Referans) Numunesinin XRD Analiz Sonucu.....	73
316L Paslanmaz Çelik Altlık Üzerine Flaş Altın+Gümüş Kaplama Numunesinin XRD Analiz Sonucu	73
316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+gümüş+rodyum kaplama numunesinin XRD analiz sonucu	74

316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+bakır+gümüş kaplama numunesinin XRD analiz sonucu.....	75
Korozyon Sonrası SEM Görüntüleri ile EDS Analiz Sonuçları	76
Korozyon Öncesi ve Sonrası SEM Görüntüleri	84
316L paslanmaz çeliğin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri	85
Ag-1 Numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	86
Cu-1 numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	86
Rh-1 numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	87
Numunelere Uygulanan Elektrokimyasal Korozyon Testleri	88
Numunelerinin OCP eğrileri	88
Kaplama Numunelerinin PDS (Potansiyo Dinamik Polarizasyon) Eğrileri	89
SONUÇ.....	92
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	103

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi.....	2
Tablo 2. Elektrolitik yağ alım banyo örnekleri	32
Tablo 3. Bakırın bazı fiziksel özellikleri.....	33
Tablo 4. Asitli plastik bakır banyo örneği	35
Tablo 5. Sülfatlı ve fluoboratlı bakır kaplama çözelti formülleri	35
Tablo 6. Tüm metaller için siyanürlü bakır banyo örnekleri	38
Tablo 7. Siyanürlü bakır (flaş, Rochelle ve yüksek verimli) çözeltilerinin formülasyonları ..	39
Tablo 8. Tipik siyanür banyoları için çalışma şartları	40
Tablo 9. Alkali siyanür olmayan bakır kaplama çözeltilerinin konsantrasyon sınırları ve çalışma şartları.....	43
Tablo 10. Profosfatlı bakır çözelti bileşenlerinin optimum aralığı	44
Tablo 11. Profosfatlı bakır çözelti bileşenlerinin optimum deney şartları	45
Tablo 12. Gümüşün fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikleri	46
Tablo 13. Siyanürlü tipik gümüş banyo örnekleri	49
Tablo 14. Çelik yüzeyler için flaş banyo örnekleri.....	50
Tablo 15. Bazı metallerin yüzey enerjisi ve diğer değerleri	50
Tablo 16. Ön dağlama çözelti örnekleri (gümüş kaplama öncesi).....	51
Tablo 17. Ön, mat ve parlak gümüş banyoları.....	52
Tablo 18. Rodyumun temel fiziksel özellikleri	55
Tablo 19. Rodyum kaplama banyoları.....	55
Tablo 20. Ringer solüsyonu kompozisyonu	72
Tablo 21. Potansiyodinamik eğrilerinden faydalanarak elde edilen bazı korozyon parametreleri.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Şematik elektroliz sistemi ve temel bileşenleri.....	11
Şekil 2. Elektrolit içine daldırılmış metalin elektrolit ara yüzeyindeki etkileşimi.....	15
Şekil 3. Sulu çözeltilerinde kaplama yapılabilen metallerin periyodik tablodaki gösterimi....	16
Şekil 4. Şematik kakır kaplama (elektroliz) hücresi	17
Şekil 5. Tabaka büyümesinin şematik gösterimi (a,b) ve çekirdeklenme-birleşme büyümesi (c).	22
Şekil 6. Sütunlu birikimin altlığa dik olarak şematik kesiti	23
Şekil 7. Konsantrasyonla elektrod yüzeyine olan uzaklık arasındaki ilişki	28
Şekil 8. Çelik malzeme ile magnezyumun teması sonucu oluşan galvanik korozyon	58
Şekil 9. Kaynar haldeki sülfürik asit çözeltisinde tutulan bir paslanmaz çelikte oluşan korozyon	60
Şekil 10. Pirinç bir mazemede gerilmeli korozyon çatlağının görünümü	60
Şekil 11. Korozyon olayının meydana gelişinin şematik olarak gösterilmesi	64
Şekil 12. Lineer polarizasyon direnci eğrileri (Yalçın ve Gürü 2010).	65
Şekil 13. Tafel eğrisinin şematik olarak gösterilmesi	66
Şekil 14. Potansiyodinamik tarama yöntemi ile metalin korozyon davranışı	67
Şekil 15. Lazerle kesilerek hazırlanmış olan salkım şeklindeki 316L paslanmaz çelik altlık numuneler.	69
Şekil 16. 316L paslanmaz çelik referans numunesi (a) ile flaş Au (b) Ag-1 (c) , Rh-1 (d) ve Cu-1 (e) numunelerine ait resimler.....	70
Şekil 17. X-ışını difraktometre cihazı	71
Şekil 18. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	71
Şekil 19. Numunelerin korozyon deneyinin yapıldığı potansiyostat cihazı.....	72
Şekil 20. Korozyon sonrası 316L paslanmaz çelik referans numunesi (a) ile Ag-1 (b) , Rh-1 (c) ve Cu-1 (d) numunelerine ait resimler	72
Şekil 21. 316L paslanmaz çelik altlık (kaplanmamış) numunenin XRD grafiği	73
Şekil 22. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag kaplama numunesinin (Ag) XRD grafiği	74
Şekil 23. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplama numunesinin XRD grafiği	74

Şekil 24. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplama numunesinin (Cu) XRD grafiği	75
Şekil 25. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine Ag-1, Rh-1 ve Cu-1 numunelerinin birleştirilmiş XRD grafiği.....	76
Şekil 26. 316L paslanmaz çeliğin korozyon sonrası görünümü ve farklı noktalardaki EDS analizleri	76
Şekil 27. Şekil 26'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	77
Şekil 28. Şekil 26'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	77
Şekil 29. Şekil 26'daki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	78
Şekil 30. Ag-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri	78
Şekil 31. Şekil 30'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	79
Şekil 32. Şekil 30'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	79
Şekil 33. Şekil 30'daki 4 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	80
Şekil 34. Cu-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri	80
Şekil 35. Şekil 34'deki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	81
Şekil 36. Şekil 34'deki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	81
Şekil 37. Şekil 34'deki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	82
Şekil 38. Şekil 34'deki 4 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	82
Şekil 39. Rh-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri	83
Şekil 40. Şekil 39'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranlar	83
Şekil 41. Şekil 39'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranlar	84
Şekil 42. Şekil 39'daki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları	84
Şekil 43. Korozyon öncesi ve sonrası 316L paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri	85
Şekil 44. Korozyon öncesi ve sonrası Ag1 numunesine ait SEM görüntüleri	86
Şekil 45. Korozyon öncesi ve sonrası Cu-1 numunesinin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 46. Korozyon öncesi ve sonrası Rh-1 numunesinin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 47. Kaplama numunelerinin OCP eğrileri.....	89
Şekil 48. Kaplama numunelerinin PDS (Potansiyodinamik polarizasyon) eğrileri	90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Akım yoğunluğu
Ag	Gümüş
AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
DMH	Dimetilhidantion
E	Ayrılma gerilimi
EDS	Enerji saçılım spektrometresi
EMK	Elektro Motor Kuvvet
F	Faraday sabiti
HEDTA	Hidroksietiletilendiamintriasetik asit ($C_{10}H_{18}N_2O_7$)
NA	Nikotinik asit
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme (Pyhical Vapour Deposition)
Rh	Rodyum
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık (°K)
XRD	X ışıınıdı difraktometresi
η_o	Ohmik polarizasyon

GİRİŞ

Günümüz dünyasında hayatımızın içinde birçok metalik eşya veya malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar basit bir mutfak eşyasından sanayide kullanılan makine ve çeşitli teçhizatalara kadar ve daha birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Bu alanlardan biri de biyomalzemelerdir. Biyomalemler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemelerden üretilirler. Bunların içinde metalden yapılan biyomalzemeler mukavemetli ve kolay biçimlendirilmesine rağmen bazı korozyon türlerine maruz kalmaktadır (Danışman vd. 2014). Metalden mamül biyomalzemeler ortapedik alanda, kalça protezleri, kalp kapakçıkları, stend uygulamaları, sonda elamanları, diş implantları vb. yerlerde kullanılmaktadır (Topuz vd. 2017). Biyomalzemeler canlı vücuduna uyumlu malzemelerdir. Kaza sonucu kırılan kemiklerin birbirlerine bağlanmasında daha ziyade metalik biyo-uyumlu implant malzemeler kullanılmaktadır. İmplant malzemeleri, en başta vücuda sağlık yönünden olumsuz bir etki göstermemeli, yani herhangi bir enfeksiyona yol açmayacak özelliklerde olmalıdır. Biyomalzemelerden üretilen implantların aynı zamanda fiziki, kimyevi ve mekanik özelliklerinin de vücut yapısına ve sistemine uygun olmalıdır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte her geçen gün canlı organizmasına daha iyi uyum sağlayabilecek biyomalzemelerin geliştirilmesi ve yeniden üretilmesi gündemdeki yerini korumaktadır. İmplant veya skafold üretiminde kullanılan malzemelerden biri de paslanmaz çeliktir. Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik yüzeyine bir alt kaplama yapıldıktan sonra, üzerine gümüş ve rodyum elektrolitik kaplama işlemlerine tabi tutulmuştur. Son yüzey işlemleri olarak da adlandırılan bu işlemler çok çeşitlidirler. Bunlar yüzeyin temizliği ile başlayıp çeşitli tekniklerle kaplanması ile son bulur.

Bu açıdan bakıldığında önemli bir rol oynadığı son yüzey işlemlerinin sanayi ve imalat endüstrisinde yer almaması mümkün değildir. Metal bitmiş bileşenler; mimaride, tekstil ve mobilya endüstrilerinde, makine konstrüksiyonunda, havacılıkta ve ayrıca elektrik-elektronik endüstrilerinde kullanılır. Kaplamalar konusu hassas mühendislik ve tıbbi teknoloji alanında gittikçe artarak ilgi görmektedir. Kaplamalar optik ve ev aletlerinde, spor veya kamp ekipmanlarında, fonksiyonel ve/veya dekoratif olarak moda aksesuarlarında vb. gibi birçok örneklerini saymak mümkündür. Böylece metal kaplama, belki de benzersiz bir şekilde, günlük hayatın her alanında görülmektedir (Kanani 2004).

Metalik kaplama işlemi çok farklı türlerde yapılabilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sıcak daldırma vb. gibi birçok tekniği

bulunmaktadır. Genellikle malzemelerin korozyon, antibakteriyel ve diğer özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılabilen elektro kaplama tekniğinin biyomalzeme olarak kullanılan implantlara da uygulanması amaçlanmıştır. Aynı zamanda cerrahi aletlerin, insanların toplu olarak yaşadığı hastane, okul, AVM, büro gibi yerlerde kapı ve pencere kolları vb. aparatların da kaplanmasıyla daha uzun süre ve güvenli kullanımı sağlanabilir.

316L Paslanmaz Çelik, kimyasal korozyona ve düşük karbon içeriğine karşı artan direnci nedeniyle uzun yıllar boyunca tıbbi implantlar olarak kullanılmaktadır (<https://www.upmet.com/sites/default/files/datasheets/316-316L.pdf>; 2018). 316L kalite çelik; 301, 302, 303 ve 304 gibi diğer seri alaşımlardan ayrıldığında biyouyumluluk açısından en güvenli vücut metali olarak kabul edilir (Godwin *et al.* 2020). Tavlanmış, soğuk olarak haddelenmiş ve ASTM F139 (Kereiakes *et al.* 2003) tarafından sınıflandırılmış olan AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 1’de verilmiştir (Echeverrigaray *et al.* 2016).

Tablo 1. 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi

Element	C	Mn	S	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
% Oranı	0,03	2,00	0,01	0,75	0,025	0,03	18,00	14,00	2,50	0,10	0,50	62,065; 62,085

Paslanmaz çelikler, iyi korozyon direnci, mekanik ve manyetik özellikleri sayesinde farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan bir alaşımdır (Oberg 1996; Andricacos and Robertson 1998). Zorlu ortamlarda yüksek dayanımı ve biyo-uyumluluğu ile bilinen paslanmaz çelik, elektrolitik kaplamayla da birleştirilebilirse, ucuz biyo-cihazların geliştirilmesi için mükemmel bir aday haline gelecektir (Philippe *et al.* 2008).

316L paslanmaz çeliğin (316L SS) mekanik özellikleri cihetiyle vücuttaki insan kemiklerine uyumluluğu vardır. Ayrıca imalat kolaylığı ve düşük maliyetli olmasından dolayı 1960’lı ve 1970’li yıllardan beri geçici implantlar alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Winters and Nutt 2003; Thi *et al.* 2018). Bununla birlikte, insan vücudunda 10-13 yıl boyunca implant olarak kullanıldıktan sonra, 316L SS’den salınan Cr, Ni, Fe iyonlarının birikim miktarı, implante edilmemiş sıvınınkinden önemli ölçüde daha yüksektir (Okazaki and Gotoh 2005; Thi *et al.* 2018).

Godwin ve arkadaşları 2020’de yaptıkları bir çalışmada, son yıllarda çeşitli diş ve ortopedik implantların geliştirilmesinde istikrarlı bir artış tespit edildiğini ifade etmişlerdir. Mükemmel aşınma direnci, korozyon direnci ve iyi şekillendirilebilirliği nedeniyle biyomedikal implantlar alanında kullanılan en yaygın malzeme, östenitik paslanmaz çeliklerdir ve bunların içerisinde de özellikle 316L sınıfıdır (Thomann and Uggowitzer 2000;

Godwin *et al.* 2020). Ancak bazı durumlarda implantların insan vücudunda aşınması, sürtünmesi ve biyo-uyumsuzluğu nedeniyle başarısızlıkları ortaya çıkması muhtemeldir. Aşındırıcı bir vücut ortamında, çelik implant malzemesinden kanserojen krom ve nikel iyonları salınır. Söz konusu bu olumsuzluğu gidermek için araştırmacılar, mekanik olarak daha kararlı ve biyouyumlu bir implant malzemesi üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla çeşitli tekniklerle implant malzemelerinin yüzeyi kaplanarak mekanik aşınma ve korozyon direnci güçlendirilmektedir (Guzmán *et al.* 2000; Godwin *et al.* 2020). Buna ek olarak, uygun bir kaplama malzemesi seçimi ile alerji, iltihap vb. gibi birçok sağlık probleminden arındırılmış iyi bir biyouyumlu implant malzemesini belirleyecektir. Böylece mekanik aşınma özellikleri ve biyouyumluluk açısından gelişmiş performans sağlanır (Liu *et al.* 2009; Zhang and liu 2015; Godwin *et al.* 2020).

Yüksek sıcaklıkta iyi korozyon direnci nedeniyle ortopedik uygulamalarda implant malzemesi olarak yaygın olarak kullanılan 316L SS östenitik paslanmaz çeliğin (Buscail *et al.* 2008) avantajları arasında düşük maliyetle bulunabilirlik, üretim kolaylığı ve mekanik özelliklerinin kemik mineraliyle benzerliğidir (Gopi *et al.* 2009). Ayrıca, 316L SS biyouyumlu bir malzemedir ve termal katsayıları hidroksiapatit (HA) seramiklerine yakındır (Miao *et al.* 2001). Bununla birlikte, paslanmaz çelikler agresif biyolojik ortamlarda uzun süreli uygulamalarda lokal korozyondan etkilenmektedir. Genellikle implant malzemesi olarak (özellikle kemik ve dişler için); paslanmaz çelik (316L SS), titanyum (Ti), magnezyum (Mg), kobalt-krom-molibden (CoCrMo) ve titanyum-alüminyum-vanadyum (Ti6Al4V) metal ve alaşımları kullanılır (Zhao *et al.* 2013; Wu *et al.* 2003; Wen *et al.* 2007; Ramli *et al.* 2018). Ancak bu metalik biyomateriyallerin implant malzemesi ile orijinal kemik arasında doğrudan bir kimyasal bağ gerçekleştirme yeterlik oranı, metalik yüzeyin nasıl değiştirildiğine bağlıdır (Azem and Cakir 2009; Ramli *et al.* 2018). Bu metalik biyomalzemeleri, hidroksiapatit (HA) ile birleştirerek daha uzun süreli yük taşıma yeteneği ile iyi fiziki ve mekanik özelliklere sahip bir metal-seramik kompozit şeklinde de üretilebilir (Thanh *et al.* 2013; Ramli *et al.* 2018).

Çelik implantların kullanımında karşılaşılabilen problemlerin çoğu korozyon kaynaklıdır. Nitekim implant başarısızlığının %90'ından fazlası, çukurlaşma ve aralık korozyonu atakları nedeniyle olduğu bildirilmiştir (Sivakumar *et al.* 1994). Bu durum implantın vücut sıvılarıyla tepkimeye girmesi ve önemli alerjenler olan krom, nikel ve demir iyonlarını serbest bırakması nedeniyle ortaya çıkabilir (Godwin *et al.* 2020).

Zhang ve arkadaşları 2016'da yaptıkları bir çalışmada şu tespitlerde bulunmuşlardır: Paslanmaz çelikler, yüzeydeki pasif film nedeniyle doğal ortamlarda genellikle iyi korozyon direncine sahiptir. Fakat yüksek sıcaklıktaki sülfürik asit veya asetik asit çözeltileri gibi bazı

endüstriyel ortamlarda (pasif film hasar gördüğü için) paslanmaz çeliklerde ciddi korozyon meydana gelebilir (Zhang *et al.* 2016).

Asil bir metal olan paladyum ile kaplama, paslanmaz çelik yüzeylerin potansiyelini artırabilir ve pasivasyonu teşvik edebilir (Tang *et al.* 2012; Li *et al.* 2014). Pd alaşımlı kaplamalar, güçlü indirgeyici ortamda oldukça iyi korozyon direnci gösterir ve paslanmaz çelik alt tabakayı etkili bir şekilde korur (Zhang *et al.* 2016).

Çok tabakalı film kaplamalar son yıllarda birçok yazarın ilgisini çekmiştir. Çünkü filmin yapısı ve elektrik, optik, manyetik ve mekanik özelliklerinin tümü, farklı kaplama teknolojileri ile kontrol edilebilir. Çok fonksiyonlu filmler ve en iyi sonuçlar makul kaplama tasarımı ile elde edilebilir (Gu *et al.* 2005; Zheng *et al.* 2009). Elektrolitik kaplama ile farklı katmanlar arasındaki farklı tane boyutları, kaplamanın saldırgan türlere karşı bariyer etkisini artırarak korozyon direncini artırabilir (Gu *et al.* 2005; Xiao *et al.* 2015). Pd–Ni kaplama, güçlü indirgeyici ortamlarda iyi korozyon direnci (Wu *et al.* 2013) ve yüksek mikro sertlik ve paslanmaz çelik alt tabakaya (Ju *et al.* 2014) iyi yapışma özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir.

İsa ve arkadaşları 2017 yılında 304 paslanmaz çelik üzerine yaptıkları bakır kaplamanın anti bakteriyel ve diğer özelliklerini incelemişlerdir. İnsanların sık dokunduğu (hastane, okul, iş merkezlerinin kapı kolları, korkulukları vb. gibi) yerler mikroplar için olası bir rezervuardır ve bir kişiden diğerine geçmelerine izin verir (Noyce *et al.* 2006; Weber *et al.* 2013). Bu amaçla temiz ve korozyona dayanıklı olduğu için elle dokunulan yerlerde paslanmaz çelik en iyi bilinenlerden biridir (Airey and Verran 2007; Ojeil *et al.* 2013; Isa *et al.* 2017). Ancak mikrobiyal yüzey kontaminasyonunun söz konusu olduğu alanlarda, paslanmaz çelik yüzey, en iyi seçim olmayabilir. Çünkü yüzeyindeki mikrobiyal yükü azaltma yeteneği yoktur. Antimikrobiyal ve korozyona karşı alt kaplama olarak kullanılan bakır, hastane ve sağlık ortamlarındaki mevcut paslanmaz çelik yüzeylerin yerini almak için uygun bir malzeme olabilir. Bakır yüzey, anti mikrobiyal aktiviteyi oda sıcaklığında muhafaza ederken, gümüş iyonları dahil bazı inorganik metaller sadece 37°C'de iyi antimikrobiyal aktivite ve yüksek bağıl nem göstermiştir (Michels *et al.* 2009). Bununla birlikte, saf katı bakır kullanımı pahalıdır. Bu nedenle, maliyeti düşürmenin bir yolu, paslanmaz çelik yüzeyini bakır ile kaplama işlemi ile modifiye etmektir (Isa *et al.* 2017)

Bakır kaplama, üzerine yapılacak üst kaplamaya sağlam bir zemin teşkil etmesi ve alaşımları korozyondan koruması gibi üstün özellikleriyle doğru bir tercihtir. Bakır yumuşak ve esnek bir metaldir. Bu da onu diğer esnek metal/metal olmayan malzemelerle elektrokaplama için mükemmel bir seçim haline getirir (Schlesinger *et al.* 2011). Bakır kaplama ayrıca diğer metallere göre korozyona karşı üstün koruma sağlar (Schlesinger *et al.*

2011; Zhu *et al.* 2012; Phuong *et al.* 2018). Üç temel bakır elektrokaplama banyo türü vardır: asidik bakır banyo, alkali siyanür bakır banyo ve siyanür olmayan bakır banyo (Schlesinger *et al.* 2011). Asidik bakır işlemi, düşük maliyetli, kolay kontrol ve yüksek akım verimliliği nedeniyle bakır elektrokaplama için en yaygın olanıdır (Schlesinger *et al.* 2011; Phuong *et al.* 2016). Alkalin siyanür bakır kaplama işlemi köklü bir endüstriyel uygulaması vardır (Huang *et al.* 2014; Phuong *et al.* 2018). Bu banyolar ile yapılan kaplamalar yüzeye daha iyi yapışır ve parlak bir görünüme sahip olmasına rağmen siyanür tuzlarının toksisite sorunları nedeniyle pek kullanılmamaktadır (Davis 2001; Lei *et al.* 2010; Phuong *et al.* 2016; Phuong *et al.* 2018).

Wang ve arkadaşları 2014'te yaptıkları bir çalışmada yüksek özgül mukavemetleri, düşük yoğunlukları ve mükemmel işlenebilirlikleri nedeniyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalarıyla (Gray and Luan 2002) ve magnezyum alaşımlarının korozyon direncini artırmak için bakır kaplamayı (Zhang *et al.* 1999; Zhang *et al.* 2009) kullanmışlardır. Ayrıca bakır elektrokaplama; maliyeti düşük, verimliliği yüksek, kullanımı basit ve dekoratif görünümü nedeniyle uygun ve çok yönlü bir süreç olarak kabul edilmiştir (Wu *et al.* 2010; Hajlali and Amadeh 2013). Bu yazarların yaptıkları bilimsel testler sonucu, bakır kaplamanın NZ30K magnezyum alaşımının korozyon direncini büyük ölçüde artırabildiğini, kaplamanın yoğun ve kararlı yapısı nedeniyle NZ30K magnezyum alaşımı için korozyondan yaklaşık 60 saate kadar etkili bir film koruma sağlayabildiğini ve altlığa iyi yapışma özelliği sergilediğini belirtmişlerdir. Bakır elektrokaplama genellikle magnezyum alaşımları üzerine nikel, krom gibi kaplamalara bir alt tabaka olarak gerçekleştirilir. Bakır ön kaplamaların uygun ön işlemler ile magnezyum alaşımları üzerinde elektrodpozisyonu kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Zhang *et al.* 2011; Yin *et al.* 2013). Elektrodpozisyonundan önce, yüksek kimyasal aktiviteleri ve altlık yüzeyinde asimetrik olarak dağılmış potansiyelleri nedeniyle, yüksek korozyon direncine ve magnezyum alaşımlarına iyi yapışma özelliğine sahip bir bakır kaplama için uygun bir ön işlem şarttır (Gray and Luan 2002; Zhu *et al.* 2010; Wang *et al.* 2014).

Ciacotich ve arkadaşları 2018'de yaptıkları bir çalışma ile hastane mobilyaları (yatak rayları, çerçeveler, kapı kolları) da dâhil olmak üzere bir dizi ürünün, kolayca patojenik mikroorganizmaları taşıyabildiğini ve çoğalma/bulaşma aracı olabildiğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla, bakteriyel yapışmayı ve korozyonu en aza indiren veya hatta önleyen yüzeyler, sağlık hizmeti ile ilişkili enfeksiyonların (HCAI: Healthcare-associated infections) kontrolünde öncü bir strateji olabilir. Bakır yüzeyler doğal biyosidal özellikleri nedeniyle

bulaşıcı ajanların transferini sınırlayan ve antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görünmektedir (Ciacotich *et al.* 2018).

Yüzyıllardır yaraların, yanıkların ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde gümüş kullanılmıştır (Mahendra *et al.* 2009). Ag iyi biyouyumluluğa (Dwivedi *et al.* 2012; Bosetti *et al.* 2002) ve iyi antibakteriyel yeteneğe sahiptir (Dwivedi *et al.* 2012; Huang *et al.* 2016). Günümüzde gümüş, antibakteriyel kabiliyeti arttırmak ve insan sağlığını korumak için yapay dişler, kemik gibi biyomedikal alanda kullanılmaktadır (Thi *et al.* 2018). Ancak oral ortamın saldırgan davranışı nedeniyle, restoratif dental materyallerin korozyonu hakkında detaylı çalışma son derece önemlidir. Onarıcı dental alaşımların korozyonu mekanik özellikleri gölgede bıraktığı bilinmektedir (Jorgensen 1972) ve daha da önemlisi, insan organlarında korozyon oluşması ve birikmesi hastalığa neden olabilir (Soussa *et al.* 2013). Bu nedenle, diş alaşımlarının malzeme biliminin temel kavramları açısından korozyon davranışını araştırmak çok önemlidir (Salahisaki and Aryana 2014).

Gümüş birçok alanda olduğu gibi kaplama alanında da kullanılmaktadır. Gümüş kaplama, diğer bazı metallerde olduğu gibi metal/metal olmayan altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), plazma püskürtme ve galvanik kaplama vb. gibi çeşitli yöntemler kullanılarak metal biriktirilebilir. Düşük maliyeti ve üretim kolaylığı nedeniyle elektrokaplama yaygın olarak uygulanmaktadır (Thi *et al.* 2018).

Elektro kaplama Avrupa'da, çeşitli yüzeylerin aşınma ve korozyondan koruma, elektrik iletkenliği, kendi kendini temizleme vb. özelliklerini geliştirmek için kullanılan baskın yüzey teknolojilerinden biridir. Elektrokaplama, bir dizi farklı sektörü kapsamaktadır. Bu nedenle Avrupa ekonomisinin en önemli üretim kollarından biridir. Çeşitli karmaşık şekilli ve düşük maliyetli dökme malzemeler üzerinde elektrokaplama, özellikle büyük ölçekli bir üretimde kolayca uygulanabilir. Aslında, bazı kilit endüstriler ekonomik ve/veya uygunluk faktörleri nedeniyle elektrokaplamayı kullanmaktadırlar. Bununla birlikte kimyasal buhar birikimi (CVD), fiziksel buhar birikimi (PVD) gibi diğer yöntemler de bir seçenektir (Schlesinger and Paunovic 2011; Ciacotich *et al.* 2018)

Çok iyi elektriksel, termal özelliklerini mükemmel bir korozyon direnciyle (kükürtlü atmosferde AgS filminin hızla oluşturulduğu kükürtlü atmosfer alanları hariç) birleştiren gümüş, kaplama malzemesi olarak seçilmiştir (Rudolphi and Jacobson 1997).

Elektrokaplama fonksiyonel özellikleri, elektrolitlerin bileşimlerine ve elektrodepozisyon modlarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, kristalizasyon süreçleri ve tanelerin büyümesi sonucu olarak bir kaplamanın kalınlığı boyunca homojen olmayan dağılımı ile korozyon özellikleri zayıflar. Dahası, korozyon direnci, yüzey atomlarının enerji

seviyesini oluşturan yüzeyin pürüzlülüğünden ve aşındırıcı ortamın adsorpsiyonu ve mükemmel yapısı ile koruyucu filmlerin oluşumunu geciktiren gözeneklerdeki nemin birikmesinden güçlü bir şekilde etkilenmiştir (Povetkin and Kovenskii 1989; Bersirova and Kublanovskii 2012; Glushkova et al. 2013).

Gümüş iletken hatlara sahip silikon kaplı güç modülü ve bir elektronik cihazın bir parçası olarak yüksek miktartlı sülfürik ortamlarda uzun süre kullanımdan sonra korozyona uğrar. Sülfür gazının ve nemin silikon kaplamadan önce ara yüzeye nüfuz etmesiyle üç korozyon tipiyle karşılaşılır: Üniform korozyon, iletken anodik filament tipi Ag_2S büyümesi ve müteakip kükürt bileşikler oluşumu ile gümüş göçü. Genellikle endüstriyel alanlardaki saldırgan ortamlar, elektronik bileşen üreticilerine ve malzeme kullanımına güvenilirlik sorunları getirmektedir (Minzari et al. 2011). Örnek olarak tarım endüstrilerinde, elektronik cihazların maruz kaldığı aşındırıcı gazlar; tutulan hayvanlara, hayvan sayısına, havalandırmaya ve hatta hayvanların beslendiği yiyecek türüne göre değişecektir (Jacobson et al. 2006). Aşındırıcı gazların yanı sıra, sıcaklık ve nem gibi coğrafi faktörler de elektronik cihazların korozyon güvenilirliğini etkileyecektir (Minzari et al. 2011).

Kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla bir metal veya bir alaşım üzerine ince ve homojen bir kaplama üretmek için farklı tekniklerin uygulandığı sayısız endüstriyel uygulamalar vardır. Gümüş, özellikle çok ince tabakalarda kaplamalar için sıkça kullanılan metallere biridir (Tu 2003; Lloyd 1999). Mükemmel fizyo-kimyasal ve antibakteriyel özellikleri, çok iyi korozyon direnci, yüksek yığın iletkenliği ve dekoratif amaçlar için bulunmaz hususiyetlere sahiptir. Mikro elektronik, havacılık, otomotiv ve kuyumculuk gibi sektörlerde daha az asil olan malzeme yüzeylerini ucuz bir şekilde homojen, ince ve iyi görünümlü gümüş tabakalarla kaplanırlar. Temelde elektro ve akımsız kaplama, yöntemleri önerilmiş ve patentlenmiştir. Ayrıca, kimyasal veya fiziksel buhar birikimi gibi vakum teknikleri de bulunmaktadır. Ancak bu yöntemler ürün kalitesini kontrol etmede zorluklar ve yavaş birikim gibi çeşitli dezavantajlar ortaya koymaktadır (Strehle et al. 2011).

Ciacotich ve ark, yaptıkları bir çalışma ile tıbbi ve sağlık bakımı için antibakteriyel yüzeyler geliştirmek ve bu yüzeylerin korozyon dirençlerini de artırmak için paslanmaz çelik yüzeylerine elektro kaplama yöntemiyle bakır-gümüş alaşım kaplama uygulamışlardır. Bakır-gümüş alaşım kaplama klorür içeren ortamlarda aktif korozyon davranışı göstermiştir. (Schlesinger and Paunovic 2011; Ciacotich et al. 2018).

Jing ve arkadaşları 2007'de yapmış oldukları bir çalışma ile, uzun ömürlü, korozyona dirençli, stabil, güvenli ve geniş spektrumlu antibiyoz özellikleriyle öne çıkan gümüş, bakır, çinko gibi antibakteriyel metaller, bakterilere karşı yüksek aktiviteye sahip olduklarını

belirtmişlerdir (Modak *et al.* 1973; Williams *et al.* 1989). Gümüş uzun zamandır çok geniş bir aktivite spektrumuna sahip, güçlü bir antibakteriyel ajan olarak bilindiğini ve yıllardır tıpta güvenle kullanıldığını ifade etmişlerdir (Ersek 1984; Babycos 1993; Jing *et al.* 2007).

Kaplama elektrolitlerinde şimdiye kadar daha ziyade siyanür bazlı solüsyonlar kullanılırken, siyanürün çok zehirli olmasından dolayı artık günümüzde siyanürsüz banyo terkipleri geliştirilmektedir. Ciacotich ve arkadaşları gümüş kaplama banyolarında siyanürün yerine geçecek amonyak, urasil, HEDTA, 2-hidroksipiridin, hidantoi ve 5,5-dimetilhidantoin gibi bileşikler önermişlerdir. Düşük toksisiteli siyanür içermeyen gümüş kaplama banyolarının kullanılmasına yönelik faydalarına rağmen, bu elektrolitlerin çoğu, nispeten yüksek maliyet, düşük banyo stabilitesi, sıcaklığa karşı yüksek hassasiyet, alt tabakalara zayıf yapışma ve metalik kirlenme gibi nedenlerle hala ticari üretim sürecinde sınırlı pratik uygulamalara sahiptir (Ciacotich *et al.* 2019).

Ren ve arkadaşları siyanür içermeyen AgNO_3 ve AgBr ana tuzlarını içeren tiyosülfatlı gümüş banyolarında yapmış oldukları kaplamanın mikro yapısını incelemişlerdir. Optimize ettiği deney şartlarına göre AgNO_3 (40 g/l) sisteminde $0,25 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda yapmış olduğu kaplamanın; parlak, pürüzsüz, iyi yapışmış ve 35 nm tane büyüklüğüne sahip olduğunu tespit etmişlerdir. AgBr içeriğinde ise 30 g/l ve akım yoğunluğu $0,20 \text{ A/dm}^2$ idi. Nihai Ag kaplamanın ortalama büyüklüğü 55 nm tane yapısına sahipti. Bu iki kaplama sistemi birbirleri ile karşılaştırıldığında, AgNO_3 ana tuzu içeren banyoda yapılan gümüş kaplama daha yüksek bir mikro sertliğe ve daha küçük tane boyutuna sahipti. Yine aynı sistemin daha geniş bir akım yoğunluk aralığına sahip olduğu gözlemlendi (Ren *et al.* 2013).

AgNO_3 çözeltisinin konsantrasyonu sabit olduğunda, gümüş kaplamanın ağırlığı kaplama süresi ve akım yoğunluğu ile orantılıdır. Bu durum Faraday yasası ile tutarlı olduğunu gösterir. Bununla birlikte, kaplama işlemlerinin etkinliği farklıydı. Kaplama süresi 1 dakikadan 10 dakikaya çıkarılmasıyla gümüş kaplama ağırlığı 9,5 kat artmıştır. Akım yoğunluğu $0,05 \text{ A/dm}^2$ - $0,5 \text{ A/dm}^2$ arasında iken gümüş kaplama ağırlığı 1,4 kat arttı. Akım yoğunluğunun artması nedeniyle, katod yüzeyinde H_2O indirgenmesinden H_2 gazı salınabilir, bu da kaplama işleminin verimini düşürür. Yapılan çalışmada en iyi sonucun AgNO_3 miktarının 0,05 M, akım yoğunluğunun $0,005 \text{ A/dm}^2$ ve kaplama süresinin 10 dakika olduğu deney şartlarında elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu modda, gümüş kaplama en homojen partikül ebadına sahipti (Thi *et al.* 2018).

Liu ve diğerleri 2014'te çevre dostu gümüş kaplama ile ilgili çalışmalarında, gümüş elektrokaplama için kompleks oluşturucu olarak 5,5-dimetilhidantoin (DMH) ve nikotinik asiti (NA) seçmişlerdir. Bu banyodaki gümüş (I) kompleksleri iyi stabiliteye sahiptir. En

dikkate değer siyanür içermeyen gümüş kaplama banyosu tiyosülfat bazlı bir formülasyon içerir ve araştırılan birçok inorganik kompleks arasında şimdiye kadarki en başarılı yaklaşım olduğu kanıtlanmıştır. Gözle görülür derecede pürüzsüz yüzeylere sahip sodyum tiyosülfat çözeltilerinden elde edilen gümüş elektro depozitleri ile düşük gözenekliliğe ve kararmaya karşı yüksek dayanıklılık özelliklerine sahip ayna parlaklığında gümüş birikintiler elde edilmiştir (Vandeputte et al. 1997; Foster et al. 2005; Liu et al. 2014). Tiyosülfat sistemleri, siyanür sistemlerinden sadece doğal olarak daha güvenli ve çevre dostu olmakla kalmaz, aynı zamanda karmaşık şekilli nesneler üzerinde daha iyi birikim kalınlığı sağlar (Liu et al. 2014).

Liu ve diğerleri 2017’de yeni bir kompozit katkılı siyanürsüz gümüş kaplama banyosu daha geliştirmişlerdir. Üstün genel özellikleri, fizyo-kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde gümüş, elektro biriktirme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüz yıldan fazla zamandır düşük maliyeti ve çok istikrarlı olması nedeniyle siyanür esaslı banyolar gümüş kaplamada kullanılmıştır (Blair 2002; Baltrūnas 2003). Bununla birlikte, aşırı yüksek toksisite ile siyanür, hem insan sağlığına hem de ekolojik çevreye büyük zarar verir. Siyanür bazlı banyolarda kaplama sürecinde siyanürün zehirli olmasından dolayı önemli toksisite problemleri ve atıklarının bertarafında ise hassas manipülasyon gerektirir (Xie *et al.* 2009). Son yıllarda gümüş kaplamada toksik siyanür oluşumunu ortadan kaldırmak için, gümüş banyolarında bir dizi siyanür içermeyen organik (Xie *et al.* 2009; Lin *et al.* 2009) ve inorganik (Foster *et al.* 2005; Vandeputte *et al.* 1997) kompleks oluşturuucu madde geliştirilmiştir. Ancak geliştirilen bu yeni banyoların Ag biriktirme performansları, geleneksel siyanür banyolarından daha zayıftır. Katkı maddesi uygulaması, gümüş yataklarının performansını artırmak için en iyi ve en etkili yaklaşımlardan biridir (Ahn *et al.* 2004; Liu *et al.* 2017).

Yapılan literatür taraması sonucu bu tez çalışmasında ise başta anti bakteriyel özellikleri olmak üzere fiziksel, kimyasal, korozyon direnci gibi üstün özelliklere sahip olan gümüşün, ön planda biyomalzeme ve diğer alanlarda kullanılması düşünülen paslanmaz çelik numuneler üzerine elektro kaplama tekniği ile kaplanmasına; Ag kaplamanın üzerine ise yüksek aşınma dayanımı, iyi korozyon direnci gibi özelliklere sahip platin grubu (soy) metallere olan rodyum ile ince bir film kaplanmasına ve bu konuların detaylı olarak irdelenerek araştırılmasının faydalı olabileceğine karar verilmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse, 316L paslanmaz çelik yüzeyine Ag ve Rh elektro film kaplama yapılarak öncelikli olarak biyomalzeme ve diğer alanlarda kullanılan malzemelerin hem korozyondan hem de bakterilerden korunması amaçlanmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

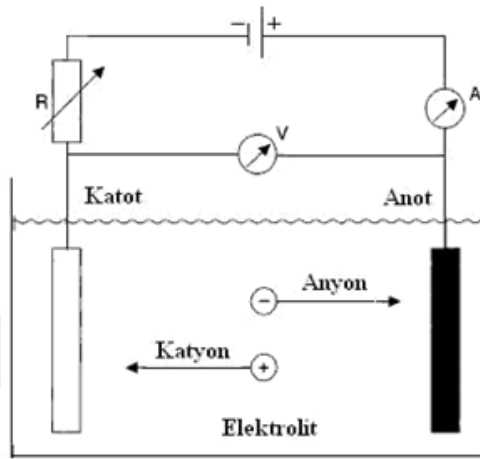
Elektroliz ve Temel Prensipleri

Elektroliz, Yunancada, elektronları ayırmak anlamındaki sözcüklerden türemiştir. Herhangi bir elektrolite akım verildiğinde meydana gelen iyonlar elektrotlara doğru yürürler. Elektrotlara vardıklarında elektron alır veya verirler ve böylece kimyevi değişim meydana gelir. Kısaca bir elektrolite düşük voltajda elektrik akımı verildiğinde ortaya çıkan kimyasal değişimin adına elektroliz denir (Saraç 1995). Elektroliz olayının oluşması için hücreye anot ve katod denge potansiyellerinin toplamından daha büyük bir dış akımın verilmesi gereklidir (Yalçın ve Gürü 2010).

Bazı indirgenme yükseltgenme tepkimeleri istenilen yönde gerçekleşmeyebilir. Böyle tepkimelerin istenilen yönde yürümesi için elektrik enerjisinden yararlanılır. İşte elektrik enerjisi kullanılarak bir tepkimenin istenilen yönde gerçekleştirilmesi de elektrolizle olur. Elektrik enerjisi kullanılarak kimyevi dönüşümlerin meydana getirildiği hücrelere ise elektroliz hücresi denir. Sanayide birçok maddenin sentezi elektrolizle gerçekleştirilir. Örneğin Cl_2 gazı, Al metali, naylon hammaddesi adiponitril gibi. Bakırın saflaştırılması, çeşitli yüzeylerin metalle kaplanması, akümülatörlerin yeniden doldurulması gibi işlemler de elektroliz ile yapılır. Yine birçok metal, bileşiklerinin elektrolizi ile elde edilirler. Örneğin $CuCl_2$, $NaCl$, Al_2O_3 vb. gibi (Alpaydın ve Şimşek 2010).

Elektroliz olayının tarihi geçmişine bakıldığında ilk defa Volta 1800 yılında pili keşfettikten sonra Carlisle ve Nicholson ilk olarak elektrolizle suyu elementlerine ayırtmışlardır. Kısa zaman sonra Johann Ritter de suyu elementlerine ayırarak tespit ettiği hidrojen ile oksijenin miktarlarını ölçmüştür. Aynı zamanda Ritter, bu yöntemle elektro kaplama yapılabileceğini de gösteren bir bilim adamı olmuştur (Walter 1978; Bakan 2011). 1805 yılında İtalyan Brugnatelli akümülatör yardımı ile altın kaplamayı başarmıştır (Yonar 1979). 1807 yılında Humphry Davy ilk defa potasyumu elektroliz ile ayırtmıştır (Enghag 2004). 1834'te Michael Faraday gerçekleştirdiği elektrokimyasal araştırmalarının sonuçlarını Faraday elektroliz kanunları olarak açıklamıştır (Köseoğlu 2013). 1840'ta İngiliz bilim adamı Wright altın ve gümüş kaplama için siyanürlü elektroliti bulması ile oksitlenen metallerin daha asil olan metallerle kaplanma imkânını sunmuştur (Yonar 1979). Günümüzde elektroliz yöntemi elementlerin ayrıştırılması, metallerin kazanılması ve kaplanması vb. gibi işlemler başta olmak üzere daha başka alanlarda da kullanılmaktadır.

Sistemin temel bileşenleri; serbest iyonları ihtiva eden bir elektrolit ve onun içinde bulunduğu yalıtkan bir kap, banyodaki iyonların teşekkülü için gerekli enerjiyi üreten bir güç kaynağı ve elektrolit içine daldırılmış olan pozitif (+) kutba bağlı anot ile negatif (-) kutba bağlı katot ve diğer bağlantı elamanlarıdır (Şekil 1). Elektronlar sistemin dışında anottan katoda doğru hareket ederken sistemin içinde (elektrolitte) bunun tersi yani katottan anoda doğru yönde hareket ederler. Sisteme düşük voltajda akım verildiğinde elektrolitteki pozitif yüklü katyonlar (Me^{n+}) iyonlaşma sonucu katoda giderken, negatif yüklü anyonlar (Me^{n-}) anoda gider (Bakan 2011).



Şekil 1. Şematik elektroliz sistemi ve temel bileşenleri (Gerhartz and Ullmann 2003)

İşte metallerin kaplanması farklı deney şartlarında bu çerçevede yapılır. Kaplama işleminde gerekli olan kaplama kalınlığı, kaplama süresi ve diğer hususlar Faraday kanunları ile hesaplanabilir. Kaplamada elde edilen kalınlık, uygulanan akım şiddeti ve kaplama süresi ile doğru orantılı olarak değişir. Kaplanan malzemenin mukavemeti doğrudan parçanın mukavemetini ve üzerine yapılan kaplama ise onun yüzey görünümünü ve sertliğini belirler (Aydın vd. 2001).

Metallerin elektrolizle elde edilmesinde de temel felsefe hep bu indirgeme ve saflaştırma işlemlerinin bir sonucudur. İşlem esnasında anottan oksidasyon sonucu çözünen iyonlar katotta redüklenirler (biriktirilirler). Şayet çözenmez anot kullanılmışsa (soy metaller, grafit, kurşun gibi) anot reaksiyonu elektrolitte bulunan bir anyonun oksidasyonu sayesinde. Sulu çözeltilerde ifade edilen bu reaksiyon suyun oksidasyonudur ve bunun neticesinde anot ta gaz çıkışı olacaktır.

Sisteme elektrik akımı verildiğinde çözelti içinde bulunan pozitif yüklü iyonlar (katyon) katotta aşağıdaki reaksiyon sonucu biriktirilirler.



Çözünmez anod kullanılması durumunda, elektroliz sırasında anotta toplanan elektronlar devamlı artar ve suyun oksidasyon potansiyeline geldiğinde ise anottan oksijen çıkışı başlar.



Şayet sistemde çözünmeyen anot kullanılmışsa oluşacak reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Anodik reaksiyonu neticesinde ortaya çıkan elektronlar, birinci sınıf iletkenler vasıtasıyla katoda iletilir ve böylece anodik ve katodik reaksiyonlar birbirlerine doğru karşılıklı olarak gerçekleşir.

Michael Faraday temelde elektrokimyasal konuları içerisinde yer alan elektroliz olayını aşağıda ifade edilen şu iki kanunu ile açıklamıştır:

1. Birinci Faraday Elektroliz Kanunu: Herhangi bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde, elektrotlarda redüklenen (biriken) veya oksitlenen (açığa çıkan/çözünen) madde miktarı, çözeltiden geçen elektrik yükü (miktarı) ile doğru orantılıdır.

2. İkinci Faraday Elektroliz Kanunu: Sistemden geçen bir elektriksel yük miktarı sonucu, elektrotlarda biriken ya da açığa çıkan element miktarı, o elementin kimyasal eşdeğer ağırlığı ile orantılı olması şeklinde ifade edilebilir (Bakan 2011).

Kimyasal eşdeğeri; iyonik ağırlıkların, kendi elektrokimyasal değerliğine (n_e) bölünmesiyle elde edilir. Bir elektrot disosye olduğunda değerliği z_+ olan v_+ katyon ve değerliği z_- olan v_- anyon vermişse bu durumda bu elektrolitin elektrokimyasal eşdeğerliği:

$$v_+ z_+ = v_- z_- = n_e \text{ olur.} \quad (2.4)$$

Örneğin Ag^+ , Cu^+ , $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$, Fe^+ , $\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$, H^+ , Cl^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ çözeltilerinin her birinden aynı miktar akım geçtiğinde, bu iyonların kimyasal eşdeğerleridir. Örneğin (+1) değerlikli demir çözeltisi (Fe^+), (+3) değerlikli demir çözeltisine (Fe^{3+}) göre üç katı daha fazla demir biriktirecektir.

Faraday, bu durumu açıklamak için solüsyonda çözünen yüksüz moleküllerin iyon denilen eşit sayıda ve zıt yüklü parçacıklardan meydana geldiğini öne sürmüştür. Sisteme akım verildiğinde (+) yükü iyonlar (katyonlar) katoda ve (-) yüklü iyonlar (anyonlar) ise anoda doğru giderler. Faraday, buradan yola çıkarak disosyasyon kavramını ortaya koymuştur. Bir çözeltide iyonlarına ayrılan molekül sayısının toplam molekül sayısına oranına, disosyasyon veya iyonlaşma derecesi denir.

Bir elektrolitten 1 coulomb'luk elektrik yükünün geçmesi sonucu serbest hale geçen ya da çözünen maddenin gram miktarına, bu maddenin elektrokimyasal eşdeğeri denir. Gümüş elementinin elektrokimyasal eşdeğeri 0,001118 gramdır. Eğer gümüşün kimyasal eşdeğerini elektrokimyasal eşdeğerine bölersek; $107,88:0,001118=96494$ coulomb elde edilir. Bu elektrik miktarına 1 Faraday denir ve F harfiyle gösterilir. Yuvarlak olarak $1F = 96.500$ coulomb alınır. Böylece herhangi bir elektrolitten 1F akım geçirildiğinde elektrotta maddenin 1 eşdeğer gramı serbest hale geçer. Birden fazla elektrolit ihtiva eden bir çözeltiden 1F akım geçerse meydana gelen ürünlerin eşdeğer ağırlıkları toplamı birim miktarda yer alacaktır.

Serbest hale geçen elementin iyon miktarı A, elektrokimyasal eşdeğerliği n, çözeltiden geçen elektrik miktarı $Q=I.t$ (coulomb) ve katotta biriken madde miktarı m olarak alınırsa;

$$m = A.Q. / n.F \text{ veya} \quad (2.5)$$

$Q=I.t$ olduğundan Q yerine I.t alınarak formül yeniden düzenlenirse,

$$m = A.I.t / n.F \quad (2.6)$$

şeklinde Faraday kanununu yazmak mümkündür (Ehl and Aaron 1954; Baykut ve Atun 1989; Berkem 1993).

Formüldeki değerler birimleriyle birlikte alınırsa şu şekilde yazılabilir:

m = Elde edilen (katot da biriken) ürün miktarı (g),

A = Katot da biriken maddenin atom ağırlığı, $A_g=107,88$ (g/mol),

I = Sistemden geçen akım şiddeti (A),

t = Zaman (s),

n = Katot da biriken maddenin bileşikteki değerliği, A_g için=1

F = Faraday sabiti (96.500 A.s/mol)

Elektrolitik Metal Kaplama ve Temel Bilgileri

Elektrolitik kaplama, elektroliz yoluyla metal tuzlarının oluşturduğu elektrolite elektrik akımı verilerek metal iyonlarının katotta biriktirilmesidir. Biriktirilen bu iyonlar ya anot olarak kullanılan metal levhadan çözünerek elektrolite geçer (çözünen anot), ya da elektrolitin içine katılmış olan metal tuzları ile sağlanır (çözünmez anot). Çözünen anot kullanıldığında metal iyonları anotla birlikte elektrolitten de karşılanmaktadır. Elektrolitik kaplama kavramı çoğu defa kısaca kaplama şeklinde ifade edilebilir. Bir kaplama banyosunda kaplanacak metal tuzları, kompleks tuzları, iletkenliği sağlayan tuzlar, asitler, bazlar ve su bulunur. Bazı kaplama banyolarında banyonun parlaklığını, tutuculuğunu vb. gibi özelliklerini artırmak için organik katkı maddeleri de katılır. Ayrıca katılan bu katkı maddeleri, kaplamanın kristal tane büyüklüğünü, kaplamanın örtücülüğünü yani dağıtma

gücünü ve kaplama esnasında çıkabilen hidrojen gazını sıyrarak kaplanan parça yüzeyinin elektrolit ile temasını sürdürür (Koehler 1944; Çetinkaya 2006).

Dağıtma gücü kavramı, düzgün olmayan bir parça yüzeyinde elde edilen kaplamanın her tarafında aynı olma yeteneği şeklinde ifade edilebilir. Metal birikiminde etkili olan akım randımanı, akım yoğunluğuyla değişir. Bazı solüsyonlarda akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte akım randımanı da artar, bu durum ise dağıtma gücünü geliştirir (Saraç 1995). Örtme gücü büyük ölçüde çalışma yüzeyindeki çekirdeklenme enerjisinin bir yansımasıdır. Onu etkileyen parametreler arasında alt tabaka yüzeyinin doğası, bileşimi ve çalışma koşullarıdır. Genellikle kaplama gücü, akım yoğunluğunun artmasıyla artar ve sıcaklığın artmasıyla da azalır (Kanani 2004).

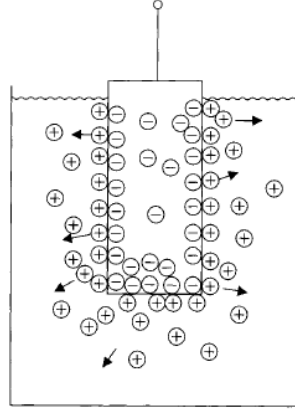
Kaplama çözeltilerinin bazılarında belli aralıklarla akımın yön değiştirilmesiyle birikimin daha homojen (üniform) olarak elde edildiği tespit edilmiştir. Bu durum ile siyanür solüsyonlarında ve hususan bakırın kaplanmasında karşılaşılır (Saraç 1995).

Metal elektro biriktirme (kaplama) ile elektroliz işlemlerinin çalışma prensipleri ve kullanılan ekipmanlar-malzemeler hemen hemen aynıdır. Ancak elektro kaplamada kullanılan çözeltilerin, kaplanması istenen metalin kimyasal tuzu ile hazırlanmış olması ve çözünen anot kullanılıyorsa anotun kaplanması istenilen metal (saf) ile aynı cins olması gereklidir.

Şekil 2’de elektro metal kaplamanın temel prensibi şematik olarak verilmiştir. Bir metal elektrod elektrolite daldırıldığında, metal atomlarının metal kafesinden ayrılarak elektrolite geçen pozitif iyonları oluşturduğu yani kendiliğinden bir çözünme meydana geldiği ifade edilebilir. Bu anodik çözünme neticesinde çok sayıdaki pozitif yüklü iyonlar metal elektrodun hemen yanında bulunur. Ayrıldıkları zaman bırakılan yerler ise eşit ve zıt bir yük ile yüklenir. Meydana gelen elektrostatik olay neticesinde negatif yüklü metal (katot), pozitif yüklü iyonları kendine doğru çekerler. Bu durum dinamik denge olarak adlandırılır ve aşağıda verilen reaksiyonla ifade edilebilir;



Buradaki çift yönlü ok, reaksiyonun sağdan sola veya soldan sağa doğru (tersinir) olduğunu gösterir. Potansiyel fark, $\Delta\theta = \varepsilon \text{ Me/Me}^{z+}$ denkleminde ifade edildiği üzere; sıcaklığı, pH’ı ve konsantrasyonu belli olan bir çözelti içine daldırılmış bulunan metal için sabit bir değere sahiptir. Yukarıdaki işlem, metal atomlarını kafesten neyin çıkardığını veya bunu yapmak için gerekli enerjinin nasıl elde edildiğini açıklamaz. Bu enerjinin ana kaynağı, bu şekilde oluşan metal iyonlarının serbest hidrasyon enerjisinde yatmaktadır (Kanani 2004).



Şekil 2. Elektrolit içine daldırılmış metalin elektrolit ara yüzeyindeki etkileşimi (Kanani 1995)

Anodik çözünme veya katodik metal biriktirme işlemi, yükün hareketini ima eder ve böylece sırasıyla anodik veya katodik olarak belirtilen bir elektrik akımı oluşturur. Tamamen keyfi bir yaklaşımla anodik akımın (I_a) pozitif ve katodik akımın (I_c) negatif olduğu kabul edilir. Bazı durumlarda, toplam akım ilgili parametredir. Diğer durumlarda akım yoğunluğu, yani birim yüzey alanı başına akım kritik parametredir. Dengede olan anodik ve katodik akımlar birbirine eşittir ve net bir akım akmaz. Bu, şu şekilde gösterilebilir:

$$I_a = I_c = I_0 \quad (2.8)$$

Burada, I_a anodik akım, I_c katodik akım ve I_0 denge değişim akım yoğunluğu olarak adlandırılır. I_0 birçok kaynakta i_0 olarak gösterilir. Denge şartları altında net bir reaksiyon gerçekleşmez.

Bununla birlikte, metal artık açık devrede değilse, ancak bir tel vasıtasıyla, örneğin bir elektron kaynağına bağlanırsa, bu denge bozulur. Metal parça, bir elektron kaynağına bağlanırsa, ona daha fazla elektron (katyon) akacağından daha negatif yüklü hale gelecektir. Böyle durumdaki metalin katodik olduğu söylenir ve elektrodpozisyon gerçekleşir.

Metal parça, elektron kaynağının pozitif kutbuna bağlı (ayrıca çözünür) olması halinde, pozitif olarak yüklenir (anodik olur) ve anotta katyonlarının itilmesiyle çözünme meydana gelir (Kanani 2004).

Bunlardan ilki yukarıda Şekil 2’de görüldüğü gibi herhangi harici bir kaynağa bağlı olmaksızın çözelti içine daldırılmış olan metal parçanın kimyasal birikim sonucu kaplanmasına “akımsız kaplama” denir ve elektrokaplamanın temelini oluşturur. Akımsız kaplamada sistem dengededir.

İkincisi ise Şekil 1’de harici bir elektrik kaynağının (doğru akım kaynağı) pozitif kutbuna anot ve negatif kutbuna katod bağlı olarak bir elektrolit içerisine daldırılmıştır. Sisteme düşük voltajda akım verilerek (akımla) yapılan kaplamaya ise elektro kaplama denir. Akımlı kaplamada sistem artık dengede değildir. Aşağıda Şekil 3’te elektrik akımıyla sulu

çözeltilerinde kaplanabilen metaller, periyodik tabloda çerçeve içinde gösterilmiştir (Kanani 2004).

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII				Ib	IIb	IIIB	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1 H																	1 H	2 He
3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku															

Şekil 3. Sulu çözeltilerinde kaplama yapılabilen metallerin periyodik tablodaki gösterimi (Kanani 1995)

Dengesiz halde Volmer ve Erdey-Gruz denklemi kullanılırsa;

$$I_0 = I_c = I_a = Fk_c C_c e^{-\beta F \Delta \phi_e / RT} = Fk_a C_a e^{(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT} \quad (2.9)$$

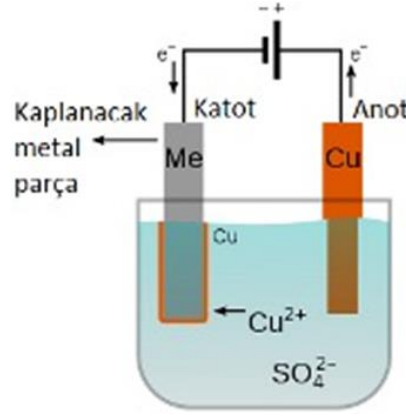
Formülde yer alan: β ; transfer katsayısı, C; iyon konsantrasyonu, F; Faraday sayısı, k; hız sabiti, R; gaz sabiti, T; termodinamik sıcaklık, $\Delta \phi$; dengesiz haldeki potansiyel değişim ve $\Delta \phi_e$; denge halindeki potansiyel değişim olarak gösterilmiştir.

Burada dengesiz haldeki potansiyel değişimi ile denge halindeki potansiyel değişiminin farkı alınarak polarizasyon veya fazla voltaj terimi açıklanır:

$$\Delta \phi - \Delta \phi_e = \eta \quad (2.10)$$

Diğer bir ifadeyle, önceden denge halinde olan sisteme artık dışarıdan bir akım verilmesiyle, dengede bulunan katot ve anot potansiyellerinden bir miktar sapma gözlenir. Görülen bu sapmanın büyüklüğüne polarizasyon veya fazla voltaj (η) denir. Bir elektroliz hücresinde reaksiyonun oluşması için polarizasyon, termodinamik olarak beklenenden daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar (Bockris et al. 2006; Bakan 2011).

Şimdi herhangi bir elektro kaplama işlemini daha yakından incelemek için bakır kaplamayı ele alalım. Şekil 4'te beherdeki bakır sülfat çözeltisi içine daldırılan bakır elektrotların bulunduğu bir metal kaplama hücresi göz önüne alınırsa (Saraç 1995);



Şekil 4. Şematik kakır kaplama (elektroliz) hücresi

Elektrolitik bir iletkende elektriğin taşınması elektriksel olarak yüklü atomlar ya da atom grupları olan iyonlar tarafından gerçekleştirildiğinden başlangıçta yüksüz olan CuSO_4 elektrolitinin sulu çözeltide iyonizasyonu gerekmektedir. Böylece bakır ve sülfat iyonlarının her biri kimyasal eşdeğerliklerine (bu örnekte 2 dir) eşit elektronik yükler taşırlar. Bakır sülfatın iyonizasyonu sonucu her bir bakır sülfat molekülü, bir bakır katyonu ve bir sülfat anyonu verir.



Bu tür bir çözeltinin elektrolizi sırasında, (+) yüklü olan bakır iyonlar (katyonlar), (-) yüklü olan katot tarafından çekilir ve katoda göç ederler. Burada elektronlar tarafından yükleri giderilir ya da nötralize edilirler. Sözü edilen katodik reaksiyonun ürünü bakır atomları, ya da aslında bakır metalidir. Katodik reaksiyon:



Katodik reaksiyonun ilerleyebilmesi için dış devre aracılığı ile anottan katoda elektronların taşınması gerekir. Bu elektronlar, katodik işlemin tersi bir reaksiyonla bakır atomlarının anottan iyonizasyonu (çözünmesi) ile sağlanır. Anodik reaksiyon ise:



(Cu_K : Katotdaki bakır, Cu_A : Anotdaki bakır)

Çözeltinin elektriksel olarak nötralliğinin korunabilmesi için elektrotlarda birbirine eşit miktarlarda reaksiyonların olması gerektiği açıktır. Eğer çözelti karıştırılmıyor elektrot sürecindeki hızlar yeterince yüksekse, ilgili elektrotlarda iyonların birikimi ya da tüketilmesi analizle kolayca tespit edilebilir. Buna göre anot çevresindeki çözeltide (anolit) toplanan bakır iyonlarına eşit miktarda katot bölgesindeki çözeltide (katolit) tüketilmesi gerçekleşir. Aynı zamanda sülfat iyonlarının anoda göçü ile anolit ve katolit her ikisinde de elektriksel dengenin belirli bir düzeyde kalması sağlanır.

Özetle ifade edilecek olunursa, bakır sülfat çözeltisinin bakır anot kullanılarak elektrolizi sonucu elektrot reaksiyonlarının birbirine eklenmesi sonucu elde edilen toplam hücre (pil) reaksiyonu elde edilir.



Bu reaksiyondan ise elektroliz sonucu bakır metalinin anottan katota taşındığı anlaşılmaktadır.

SO_4^{2-} anyonu reaksiyonlarda yer almadığından reaksiyon eşitliklerinde gösterilmemiştir. Sulu çözeltilerde metal iyonları daima hidrate halde bulunduğundan Cu^{2+} sembolü hidrate haldeki Cu^{2+} iyonlarını ve büyük bir ihtimalle $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonlarını ifade eder.

Yukarıdaki reaksiyonlara göre elektrolitteki toplam iyonik konsantrasyon elektroliz boyunca değişmeden kalacaktır.

Yine bakır sülfatın sulu çözeltide elektrolizi, iyonize olan (çözünen) anot yerine platin ya da benzeri diğer inert metallerin anot olarak kullanımı halinde katodik reaksiyon, yukarıdaki örnekte olduğu gibi bakırın birikimi şeklinde gerçekleşecektir. Ancak anotta ise gaz kabarcıkları şeklinde oksijen gazı çıkacaktır ve bu sırada anolit hidrojen iyonu yönünde zenginleşerek asidik hale gelecektir.

Anotta açığa çıkan hidrojen iyonu ve oksijen miktarına ve buna karşı gelen elektrik miktarına bağlı olarak anot reaksiyonu:



Buna göre anot reaksiyonu suyun bozunması reaksiyonudur. Katot ve anotta gerçekleşen toplam hücre reaksiyonu her biri için aynı elektrik miktarı söz konusu olduğundan her iki kimyasal eşitlik toplanır (Saraç 1995).



Burada bakır, anodik oksidasyon sonucu Cu^{2+} iyonları halinde çözünür. Çözünmüş olan (+) yüklü bakır iyonları Cu^{+2} katod yüzeyine ulaşır.



Burada Cu^{2+} iyonları anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal durumuna indirgenirler (Saraç 1995).



Her bir bakır iyonunun çözeltilde bir sülfat iyonu ile birlikte bulunduğu göz önüne alınırsa ve elektroliz sırasında sülfat iyonu miktarı değişmediğinden toplam kimyasal eşitliğin her iki yanına sülfat iyonu eklenebilir. Buna göre denklem;



şeklinde ifade edilebilir.

Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi bakır sülfat çözeltisinin bir platin anotla elektrolizi, bakır sülfatın su ile etkileşmesi sonucu bakır metali, oksijen gazı ve sülfürik asit oluşumuna eşdeğerdir (Saraç 1995).

Elektrolit Çeşitleri

Elektro metal biriktirme veya sıkça kullanımı ile kaplama işlemi, çeşitli metal tuzlarını ve diğer katkı maddelerini ihtiva eden ve farklı yapılarda hazırlanmış olan elektrolitlerde (sulu çözeltilerde) gerçekleştirilir.

Metal endüstrisinde elektro kaplama veya elektrodpozisyon işlemlerinin yapıldığı banyoların esası, sulu çözeltilere dayanır. Birincil bileşenleri, biriktirilecek metalin metal tuzudur, daha sonra çoğu durumda iletkenliği artırmak için bir asit veya alkalidir. Bazı durumlarda pH'ı kontrol etmek için banyo tamponlanır. Ek olarak, elektrodpozisyon işlemini hızlandırmak veya birikimin özelliklerini optimize etmek için katkı maddeleri de katılmaktadır (Kanani 2004).

Kaplama işleminde hazırlanan banyonun karmaşık olması cihetiyle bazı durumlarda kapmadan arzu edilen sonuca ulaşamayabilir. Örneğin asidik bir bakır kaplama solüsyonunu bakır sülfat ve sülfürik asit meydana getirir. Bazen yapılan kaplama süngerimsi yani bozuk olur. Bu durumda bilindiği üzere çeşitli katkı maddeleri katılarak daha düzgün yüzeyler elde etmek mümkündür (Baudrand 1997; Alp 2012).

Son yıllarda metallerin veya alaşımların birikimini sağlamak veya optimize etmek için yüzlerce farklı kaplama banyosu (elektroliti) geliştirilmiştir. Bu tür banyoları karakterize etmenin faydalı bir yolu, çalışma pH'larıdır. Bu bağlamda banyolar; asit, nötr ve alkali banyolar olmak üzere üç gruba ayrılır. Burada pH değerleri sırasıyla üçten küçük (<3), yediye eşit (=7) ve dokuzdan büyük (>9) olarak sıralanabilir. Her üç durumda da, elektrodpozisyon işlemi sırasında önemli pH değişikliklerinden kaçınmak hayati önem taşır. Bu nedenle, tüm kaplama elektrolitleri hazırlanırken asit, alkali veya tamponlar eklenir (Kanani 2004).

Asitli elektrolitler

Asit elektrolitleri genellikle sülfatlar veya klorürler gibi basit metal tuzlarına dayanır, daha az sıklıkla karşılaşılan fosfatlar veya sülfamatlardır. Ayrıca kısmen elektriksel iletkenliği optimize etmek, kısmen pH değişikliklerini en aza indirmek için yüksek bir ana asit konsantrasyonu mevcuttur. Metal tuzları her zamanki gibi kurucu anyon ve katyonlarına ayrılır. Tipik bir örnek olarak aşağıdaki asitli bakır banyosu (Roth 1984; Kanani 2004) verilebilir:

150-250 g/l: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 30-75 g/l: H_2SO_4 ($d=1.84 \text{ g/cm}^3$) ve 30-150 mg/l: NaCl.

Bakır tuzu metal iyonlarının kaynağıdır. Sadece bir bakır sülfat çözeltisinden bakır kaplama kaba kristalli ve kırılğan olacaktır. Asit ilave edildikten sonra kompakt, ince taneli ve sünek bir tabaka oluşur. Buna ek olarak elektrolitin iletkenliğini artırarak işlem, daha düşük bir voltajda gerçekleştirilebilir.

Asit ilave edilen sülfat çözeltisine, parlaticı katkı maddeleri de genellikle eklenir. Klorür iyonlarının eklenmesi, bu tür parlaticıların doğru çalışması için kritiktir ve bunun konsantrasyonu genellikle litre başına 30-150 mg aralığındadır. Litrede 20 mg'ın altında olan klorür konsantrasyonlarında çizgili ve kaba birikimler oluşur. Üst sınırın üzerinde ise mat birikimler meydana gelir ve kaplama gücü düşer. Bu tip elektrolit genellikle 20-45°C sıcaklık aralığında ve 1-20 A/dm² akım yoğunluğunda çalıştırılır (Kanani 2004).

Nötr elektrolitler

Bu başlık altında, zayıf asit ile zayıf alkalın aralığında çalışan sistemler bulunmaktadır. Bunlar zayıf iletken olduğundan, ortak kullanımda değildirler. Bununla birlikte, bunun önemli bir istisnası, 7,5-8,8 pH aralığında çalışan nötr çinko kaplama banyolarıdır. Belirli bir konsantrasyon oranında korunması gereken iki veya daha fazla çinko içeren kompleks içerirler. Örnek olarak $\text{Zn}[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ bileşimindeki, amonyum klorür çinko kompleksi verilebilir. Böyle bir elektrolitin tipik bir bileşimi (Jelinek 1984) şöyle olacaktır:

26-52 g/l = çinko (metal); 105-165 g/l = klorür (Cl^- iyonu) ve 45-90 g/l = yapıştırıcı madde.

Nötr bir elektrolitin başka bir örneği, iletkenliklerini arttırmak için ilave tuzlar içeren değerli metallerin elektrodepozisyonu için kullanılır. Böylece nötr (pH 6,8-7,5) altın banyo için tipik bir bileşim (Knodler 1984) olabilir:

7 g/l = $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ olarak; 7 g/l = $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ olarak ve 28 g/l = NaH_2O_4 .

Bu banyo 65-75°C'de 0,5-1 A/dm²'lik bir çökeltme akımı yoğunluğu ile kullanılır. Nötr bir elektrolitin son bir örneği, hem katyonik hem de anyonik metal iyon komplekslerinin oluşturduğu altın paladyum-nikel çözeltisidir:

[Pd (NH₃)₄]²⁺ veya [Ni (NH₃)₆]²⁺ ve [Au (CN)₂]⁻ veya [Au (SO₃)₂]³⁻ olarak bulunur (LPW 1988; Kanani 2004).

Alkalın elektrolitler

Bu grup siyanür içeren ve siyanür içermeyen olarak ikiye ayrılır. Burada her iki durumda da, alkalın elektrolitlerin havada karbon dioksit ile yavaşça reaksiyona girerek alkalın metal veya diğer metal karbonatları oluşturmak için reaksiyona girdiği belirtilebilir. Ajitasyon veya hava koruyucu gibi elektrolit-hava temasını arttıran her şey karbonat oluşum hızını artıracaktır. Belirli bir konsantrasyonun üzerinde, çözelti içindeki karbonatlar metal biriktirme işlemini olumsuz etkileyecek ve fiziksel veya kimyasal bir yaklaşım kullanılarak uzaklaştırılması gerekecektir (Kanani 2004).

Siyanür içeren elektrolitler

Bu gruptaki elektrolitler, önemli miktarda potasyum siyanür (KCN) veya sodyum siyanür (NaCN) ihtiva ederler. Bu tür çözeltilerin her zaman yeterince alkalın tutulması hayati önem taşır. Eğer böyle değilse HCN ölümcül hidrosiyanik asit gaz formunda oluşacak ve serbest bırakılacaktır. Bu durumda eğer önlem alınmaz ise büyük kazalara hatta ölüme neden olur. Aslında buna bağlı kazalar oldukça nadirdir. Yine de metal kaplama endüstrisi, siyanür bazlı süreçleri bu türü içermeyenlerle değiştirmek için sürekli baskı altındadır. Aşağıda formülü verilen siyanürlü bakır çözeltisini (Roth 1984) bu gruba örnek olarak vermek mümkündür:

25 g/l bakır (I) siyanür (CuCN); 30 g/l sodyum siyanür (NaCN); 3 g/l sodyum sülfid (Na₂SO₃) ve 6 g/l sodyum karbonat (Na₂CO₃).

Böyle bir banyo pH 12'de, 20-30°C'lik bir sıcaklıkta ve 2-2,5 A/dm²'lik bir akım yoğunluğunda çalışır. Bu elektrolitler çinko pres döküm parçalarının bakır alt kaplaması olarak kullanılır (Roth 1984; Kanani 2004).

Siyanür içermeyen elektrolitler

Özellikle küçük parçaların döner dolaplarda kaplaması için kullanılan bir dizi çinko banyosu verilebilir. Bu gibi elektrolitler için belirtilen bileşimler şunlardır:

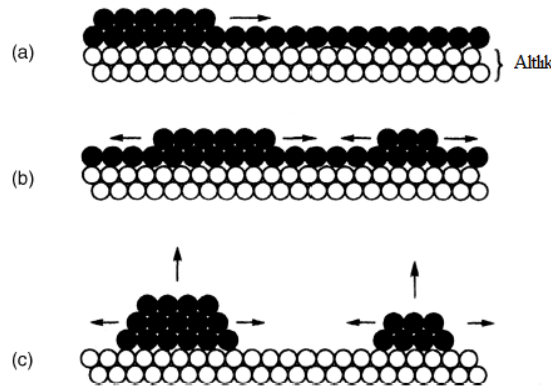
12-14 g/l çinko ve 120-160 g/l NaOH veya 11-13 g/l çinko ve 110-150 g/l NaOH.

NaOH'in çinko ile optimum oranları 8-10'dur. Çinko ve NaOH konsantrasyonları ne kadar yüksek olursa, akım verimliliği de o kadar yüksek olur, diğer şartlar eşittir.

Siyanür içermeyen bu alkalın çinko elektrolitleri, siyanür içeren muadillerinin stabilitesinden yoksundur. Esas olarak bu banyolar siyanürlerin zehirli kullanımından kaçınmak istendiğinde, ancak eşit dağılımlı kaplama kalınlığından ödün vermeden kullanılır. Bu sistemler genellikle 18-35°C'de 0,5-6 A/dm² 'lik bir akım yoğunluğunda kullanılır (Ramisch and Jelinek 1996; Kanani 2004).

Büyüme Mekanizması

Tutarlı bir depozit oluşumu (birikim) için iki temel mekanizma vardır (Budevski *et al.* 1996; Paunovic and Schlesinger 2006; Paunovic 2010): Bunlar tabaka büyümesi ve üç boyutlu kristalit (çekirdeklenme-birleşme) büyümesi. Bu iki mekanizmanın şematik bir resmi Şekil 5'te verilmiştir.

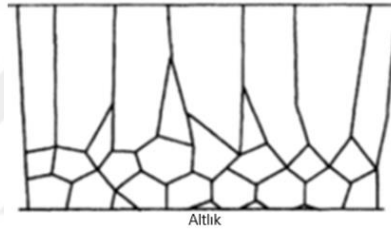


Şekil 5. Tabaka büyümesinin şematik gösterimi (a,b) ve çekirdeklenme-birleşme büyümesi (c).

Tabaka büyüme mekanizmasında bir kristal, ayrı katmanların (basamakların) yüzey boyunca birbiri ardına yayılmasıyla genişler. Bu durumda bir büyüme katmanı (bir basamak) tutarlı bir birikimin yapı bileşenidir. Basamaklar veya büyüme katmanları, metallerin elektro birikiminde (kolon kristalleri, lif dokusu gibi) çeşitli büyüme formlarının inşası için yapısal bileşenlerdir. Mono atomik adımlar, çok atomlu mikro adımlar ve çok atomlu makro adımlar arasında ayırım yapılabilir. Genel olarak, çok sayıda ince adımın birkaç kalın adımdan oluşan bir sisteme toplanma eğilimi vardır. Birçok mono atomik adım, bir poli atomik adım oluşturmak için birleşebilir (demet). Üç boyutlu kristalit büyüme mekanizmasında yapısal bileşenler 3D kristalitleridir ve bunların birleşmesi sonucunda tutarlı bir birikim oluşur. Çekirdeklenme-birleşme yoluyla elektrodpozisyonun büyüme dizisi dört aşamadan oluşur:

(1) İzole çekirdeklerin oluşumu ve bunların üç boyutlu kristalitler olarak büyümesi, (2) Üç boyutlu kristalitlerin birleşmesi, (3) Bağlantılı ağ oluşumu ve (4) Sürekli bir depozit oluşumu.

Sütunlu Mikroyapının Geliştirilmesi: Sütunlu mikro yapı, Şekil 6'da şematik olarak gösterildiği gibi alt tabaka (altlık) yüzeye diktir. Bu mikroyapı, altlığın yakınındaki nispeten ince tanelerden oluşur. Ancak daha sonra altlıktan uzaklaştıkça kaba taneli sütunsal bir yapıya dönüşür. Yüksek enerjili tanelerin lehine, düşük yüzey enerjili tanelerin hızlı gelişmesi yüzeydeki tanelerin ortalama tane büyüklüğünde bir artışla sonuçlanır. Altlığın yakınındaki ince taneli yapı artan kaplama kalınlığı nispetinde sütunlu tanecik boyutu değişir. Yani kalınlık arttıkça (tabandan uzaklaştıkça) tane boyutu da artar (Srolovitz et al. 1988). Büyüme formlarının aşırı potansiyeller üzerinde gelişmesi çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinin potansiyel bağımlılığından kaynaklanır. Çekirdeklenme ve büyüme süreçleri arasındaki rekabet katodun potansiyelinden büyük ölçüde etkilenir (Damjanovic et al. 1965; Paunovic 2010).



Şekil 6. Sütunlu birikimin altlığa dik olarak şematik kesiti (Paunovic 2010)

Elektrolitik Yolla (Galvanik) Kaplamanın Unsurları

Akım yoğunluğu

Kaplama yapılan yüzey göz önüne alındığında katot akım yoğunluğu mühim bir değişkendir. Belli bir zamanda akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte toplanan metal miktarı da artar veya istenen kalınlığa ulaşmak için kaplama işlemi daha kısa sürede gerçekleşmiş olur. Elektro kaplama işleminde limit akım yoğunluğu, istenilen kaplama kalınlığına ulaşılamayan yüksek değerdir. Bu değer üzerindeki birikim süngerimsi ve pudramsı bir görünümde bozuk olur.

Limit akım yoğunluğu değeri, kaplamadaki metal iyonlarının derişimine ve hücre şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Hızlı bir kaplama için yüksek derişimlere ihtiyaç vardır. Pratikte birçok kaplama sisteminde katot için akım yoğunluğu 1-10 A/dm² aralığında alınır. Parça yüzeyindeki kalınlığının her tarafında eşit olması için, katodun tüm noktalarında akım yoğunluğunun eşit olmasıyla mümkündür. Bunun için anodun en yakın noktasıyla katodun her noktası arasında kalan mesafe aynı olması gerekir. Ancak pratikte bunu sağlamak

zordur. Çünkü anot ile katodun farklı noktaları arasındaki direnç farklı olduğundan bu noktalar arasındaki akım yoğunluğunun da değişeceği kesindir. Dolayısıyla kaplama yoğunluğu da bütün noktalarda eşit olmayacaktır. Şayet direnç tek etkileyen faktör olsa kaplamanın tüm noktalarda eşit olmaması durumu sadece elektrotun geometrik şekline bağlı kalırdı. Fakat diğer faktörler de mesela elektrolitte birikimin tek düzelikliğini etkiler. Buna karşın kaplama ünitesinin geometrik düzenlenmesi de önemlidir (Saraç 1995).

Akım yoğunluğunun artması kaplamanın doğası cihetiyle iki zıt etkisi vardır. Kristal yapıları daha hızlı oluşacağından ince taneli bir kaplama elde edilir. Ancak akım yoğunluğunun daha fazla artması, katot civarında boşalan metal iyonları çözeltiden gelenlerle yeteri derecede karşılanamadığı durumda katottaki birikim daha az olur. Bunun neticesi olarak birikimin kalitesi bozuk olur, yani kaplama yanmış ve süngerimsi şekilde olur. Eğer katotta hidrojen çıkışı fazla ise akım yoğunluğunun arttığının göstergesidir (Berkem 1993; Berk 2004).

Elektrolitin sıcaklığı

İyi bir kaplamanın elde edilebilmesi için kaplama çözeltisinin sıcaklığı önemlidir. Elektrolitin sıcaklığının artması durumunda şu hususlar söz konusudur.

Elektrolitin elektrik iletkenliğinin artması sonucu kristalleşme daha hızlı gerçekleşir ve katotta toplanmış bulunan hidrojen gaz çıkışını artırır (Kavak 2001).

Sıcaklığın iki zıt tesiri görülür. Bir cihetten difüzyon hızının artmasıyla birlikte kristalleşme hızı da artacağından ince taneli bir yapı elde edilir. Diğer cihetten katot polarizasyonunu düşürür ve bunun sonucu olarak iri taneli bir kristal yapı oluşur. Bunun yanında hidrojen aşırı gerilimi de düşeceğinden hidrojen gazı çıkışı kolaylaşacak ve kaplama kaba görümlü süngerimsi şekilde olacaktır. Kaplama işleminde banyo türüne göre belli bir çalışma sıcaklığı bulunmaktadır (Berk 2004). Sıcak çözeltilerde metal tuzlarının çözünürlüğünün ve iletkenliğinin artması cihetiyle sanayide genelde sıcak banyolar tercih edilir. Söz gelimi parlak bakır ve nikel kaplama banyoları 60-70°C'de gerçekleştirilir ve parçalar hareket ettirilir. Sıcak ve hareketli banyolarda yapılan kaplamaların yapışma gücü yüksek ve görünümü daha iyi olur (Berkem 1989). Ancak hareket kaplama gücünü düşürdüğü gibi birikintilerin çözeltide asılı kalmasına sebep olur ve dolayısıyla kaplama kalitesini düşürebilir. Bu yüzden banyo periyodik olarak süzülmalıdır (Berkem 1993).

Elektrolitin pH'ı

Daha önceden de belirtildiği üzere kaplama elektrolitleri asit, nötr ve bazik olmak üzere üç'e ayrılır. Kaplama çözeltisinin çeşitine göre pH değeri de farklıdır. Kullanılan

banyonun pH'ın düşük olması halinde gaz (hidrojen) çıkışını kolaylaştırdığı için katot yüzeyinde gaz birikimi görülebilir (Kavak 2001). Kaplamada kullanılan elektrolitlerin pH değerleri önemlidir. Basit metal tuzlarının kullanıldığı elektrolitlerin asidik olması gerekir. Zira birçok kaplama metalleri bazik çözeltide hidroksit olarak çöker. Diğer taraftan siyanürlü kaplama çözeltileri bazik olmalıdır. Zira kompleks iyonların çoğu asidik çözeltide kararsız durum sergilerler. Elektrolitte hidroksil ve hidrojen iyonlarının varlığı iletkenliği artırır, bu nedenle bazen çok miktarda asit katılır. Fakat pH arttığında katotta hidrojen gazı çıkışı gözlemlenebilir. pH basit iyonun hidratasyon derecesine ve kompleks iyonun doğasına da tesir eder, bu da kaplamayı etkiler (Berkem 1989).

Karıştırma hızı

Kaplama solüsyonlarının bazısı sabit, bazısı hareketlidir yani karıştırılması gerekir. Karıştırma işlemi sonucu çözeltinin bileşimi her yerde aynı olur ve banyonun daha yüksek akım yoğunluklarında çalıştırmasını mümkün kılar. Bulunduğu kab içindeki çözeltinin hava ile karıştırılması kolaydır. Hava karıştırması “electrotyping” de kullanılabilir. Hava karıştırması çökeltiyi karıştırarak kaba birikimler oluşmasına sebep olduğundan pek kullanılmaz. Ayrıca tankın alt kısmındaki tortu ve kalıntılar çözeltide sürekli hareket edeceğinden kaplanan parçalar üzerine bunlar yapışabilirler (Berk 2004). Ancak banyonun hava ile karıştırılması yüksek akım yoğunluğu imkânı sağlar ve daha fazla metal birikimi olur. Siyanürlü banyolarda hava ile karıştırma karbonat oluşumunu hızlandıracığından pek istenilmez. En uygun karıştırma şekli varil kaplamadır. Bu metot 45° açıda kendi ekseninde çevresinde dönen ağız açık silindir şekilli bir tanktır. Kaplanacak parçalar, varil içindeki bağlı bulunan metalden yapılmış çubuklar yardımıyla negatif uç ile bitişik tutulmalıdır. Varil sisteminin olumsuz yönleri, anotun yer aldığı kısmın küçük olması ve çözeltinin işin sonunda tanktan boşaltma zorunluluğudur. Ancak sistemin basit yapıda olması onun olumlu bir yanıdır. Varil kaplamanın diğer bir çeşidi ise kaplanacak nesnelerin içine konulduğu yatay pozisyondaki delikli bir silindirden oluşur (Saraç 1995).

Katottaki bölgesel fakirleşmeyi karşılamak için banyo içindeki kaplanacak parçayı hareket ettirmek ve banyonun yer yer filtre edilmesi de faydalı olacaktır (Berk 2004).

Kaplama banyolarına hareket vermek için mekanik ve manyetik karıştırıcılar da kullanılır. Banyonun içerisine uygun bir pervane salınıp döndürülerek elektrolitin hareketi mekanik olarak sağlanır. Kaplama tankının alt tarafına yerleştirilen ve miknatıslanma özelliği olan bir pervane ile manyetik olarak ta karıştırma işlemi yapılabilir (Kavak 2001). Küçük hacimli kaplama işlemlerinde en pratik karıştırma şekli manyetik ısıtıcılı karıştırıcılar üzerinde kullanılan beher içine atılan balıklardır. Manyetik ısıtıcılı karıştırıcı açıldığında

üzerinde bulunan içi çözelti ile dolu kap içindeki balık dönerek karıştırma işlemi gerçekleşmiş olur.

Anot ve katot durumu

Elektrokaplama işleminde genellikle kaplanan metalin cinsine uygun çözünen anot kullanılır ve bu şekilde çözeltideki iyon derişimi sabit tutulur. Çözeltideki metal iyon derişiminin sabit kalması için anot ile katot akım veriminin aynı olmasıyla sağlanır. Şayet böyle bir durum mevcut değilse çözelti derişimi yer yer kontrol edilerek düzeltme yapılmalıdır. Kullanılan anodun pasifleşmemesi için dikkat edilmesi gereken bir husustur. Anodik tepkime bazı durumlarda metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabaka teşkil eder. Yüksek akım yoğunluğunda klorür çözeltisi içindeki bakır anot ince bir oksit tabakası ile pasif hale dönüşür.

Demir bazik çözeltilerde ince bir oksit filmiyle kaplanır ve nikel de yine aynı şekilde oksitlenmeye meyillidir. Şayet pasiflik oluşmuş ise elektrottaki potansiyel de değişerek oksijen açığa çıkar. Elektro kaplamada şartlar pasiflenme oluşmayacak surette seçilmelidir. Bunun için akım yoğunluğu ve çözeltinin doğru bir şekilde ayarlanmasıyla mümkündür. Anotun malzeme türü de ayrı bir etkileyici faktördür. Başka elementlerden az bir orandaki varlığı bile anotun pasifleşme ihtimalini düşürür.

Yine anot polarizasyonunun büyüklüğü de diğer önemli bir nedendir, bu ise toplam gerilime tesir eder. Anodik polarite, anot içine katılan diğer maddelerin kontrol edilebilecek oranda bulundurulması ve bu maddelerin fiziki durumlarıyla düşürülebilir. Bununla birlikte anotun çözünme biçimi de bu yöntemle kontrol edilebilir. Ayrıca filtrasyon yerine geçebilecek gözenekli bir torba veya diyafram kullanılarak anodun, birimin diğer bölgelerden ayrılmasını sağlamaktır.

Bazı elektrokaplama işlemlerinde çözünmeyen tip anot kullanılır. Bunlarda tanecik ortaya çıkması sorunundan bahsedilmez, fakat metal iyonu derişimi diğer bir kaynaktan takviye edilerek aynı oranda tutulmalıdır. Çözünmez anotların kullanılması durumunda anot tepkimesiyle oksijen gazı açığa çıkar ve dolayısıyla elektrolitin asitlik derecesinde bir yükselme gözlenir. pH'ın önem arzettiği kaplamalarda bu durumun düzeltilmesi için gerekli tedbirler alınmalıdır (Saraç 1995).

Kaplama banyosunda kaplanacak nesne katot (negatif uç) olarak bağlanır. Kaplama metali (çözünen anot kullanılıyorsa) ise anot (pozitif uç) olarak bağlanır. Bu iki uç bir elektrolit içerisine daldırır ve potansiyometreden düşük voltajda akım verilerek elektroliz

yöntemiyle kaplama işlemi gerçekleştirilmiş olur. Ancak kaplama işleminden önce iş parçası bir ön işlem uygulamasına devamlı tabi tutulur.

Kaplamada polarizasyon

Elektrokaplama olayında sistemden akım geçmesi sonucu bir pilin elektromotor kuvvet serisi (EMK)'nın ya da elektrodun, elektrod potansiyelinin reversibl değerinden sapmasına ve bu sapma ile alakalı olaylara polarizasyon denir. Termodinamik denklemlerle çıkarılan elektrod potansiyelleri, reversibl şartlar altında küçük akımlarda küçük bir pile uygulanabilir. Elektrolit ile elektrot arasında ayırt edilebilecek bir akımın geçmesi durumunda bu iki değer arasındaki fark polarizasyondur. Bu farkın kısmen veya bütünü kaldırılmasına depolarizasyon adı verilir. İyon oluşurken veya açığa çıkarken elektrodlarda meydana gelen reaksiyonlardan birinin veya birkaçının yavaşlığı polarizasyona sebep olur.

Bilinen bir akım yoğunluğu ve solüsyon için bir elektrotun, elektrot geilimi ile reversibl gerilimi arasındaki fark aşırı gerilimdir. Aşırı gerilim polarizasyonun büyüklük (kantitatif) ölçüsüdür. Bu durumda i akım yoğunluğu için aşırı gerilim;

$$\eta = E_1 - E_r \quad (2.21)$$

Formülü ile göstermek mümkündür. Burada,

E_1 : Elektrodun çözelti içindeki yüzeyinden i amper/cm² de geçtiği gerilimi,

E_r : Reversibl elektrod gerilimidir.

Gözlenen aşırı gerilim; Ohmik (η_o), konsantrasyon (η_e) ve aktivasyon (η_a) aşırı gerilimlerinin toplamına eşittir,

$$\eta = \eta_o + \eta_e + \eta_a \quad \eta_o = R.I \quad (2.22)$$

Genel olarak bir elektrolitin ayrılma gerilimi,

$$E = (E_a + \eta_a) - (E_k - \eta_k) + RI \quad (2.23)$$

formülü ile gösterilirse;

η_a : Anodun ve η_k : Katodun konsantrasyon ve aktivasyon aşırı gerilimleri toplamı,

$R.I$: Ohmik düşme olarak ifade edilir.

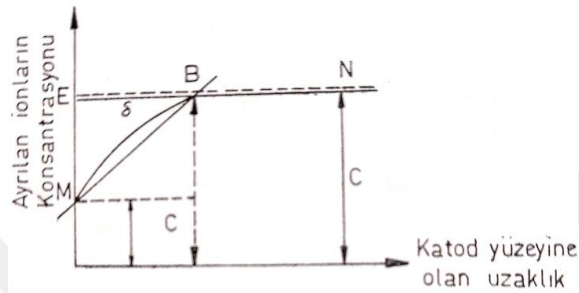
Polarizasyon anodu reversibl değerine göre daha pozitif, katodu ise daha negatif yapar. Elektrod potansiyeli olarak indirgeme potansiyellerinde işaret sisteminde, anodun aşırı gerilimi (+) ve katodun aşırı gerilimi (–) olarak alınır.

Ohmik polarizasyon (η_o): Bazı elektrod işlemlerinde elektrod üzerinde bir oksit film tabakası oluşur ve bu akımın geçmesine direnç gösterir. Şayet akım şiddeti I ve elektrod yüzeyinin direnci R olarak alınırsa ohmik aşırı potansiyeli,

$$\eta_0 = R.I \text{ olur.} \quad (2.24)$$

Bir solüsyonda ohmik aşırı potansiyel büyük değerler alabilir ve akım yoğunluğu ile de artar.

Konsantrasyon polarizasyonu (η_c): Elektroliz sırasında elektrodlar çevresinde konsantrasyonun değişmesinden ileri gelir ve uygulanan gerilime zıt yönde bir EMK oluşturur. İyonlar katotta ayrılırken bu iyonların elektrod-elektrolit temas yüzeyindeki konsantrasyonu solüsyon içindekilerden daha düşüktür. Konsantrasyonla elektrod yüzeyine olan uzaklık arasındaki ilişki Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Konsantrasyonla elektrod yüzeyine olan uzaklık arasındaki ilişki

Şekilde M, elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu c_e ; N çözelti içindeki konsantrasyonu (c) gösterir. Konsantrasyon farkı gradientinin MB doğrusal gradientine eşdeğer olduğu kabul edilir. EB diffüzyon tabakasının kalınlığıdır ve δ ile gösterilir. Esasen diffüzyon tabakası M den N ye doğru değişir. Ancak etkili diffüzyon tabakası EB dir. Özel bir iyon cinsi MB tabakasına diffüzlendiğinde hızı:

$$ds / dt = AD / \delta (\alpha - \alpha_e) \quad (2.25)$$

şeklinde Fick kanunu ile gösterilir. Burada;

A : Çözelti ile temas eden elektrod yüzeyi

D : İyonların diffüzyon katsayısı

δ : Hipotetik diffüzyon tabakası kalınlığı

α : Diffüzyon tabakasının çözelti tarafındaki iyon aktivitesi

α_e : Elektrod tarafındaki iyon aktivitesi

Aktivasyon polarizasyonu (η_a) : Çoğu durumda ohmik ve konsantrasyon aşırı gerilimleri ortadan kaldırıldıkları halde elektrodun hala bir aşırı gerilime sahip olduğu görülür. Aktivasyon polarizasyonu denen bu aşırı gerilim bir elektrodta meydana gelen olayların reversibl hale göre daha yavaş olması ve daha büyük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymasından ileri gelir. Aktivasyon aşırı gerilimi, maddenin elektrot üzerinde elektrolitik

olarak ayrılması esnasında oluşur. Elektrotun yüzeyi, sıcaklık, pH ve kolloidlerin eklenmesiyle aktivasyon aşırı gerilim üzerinde etkilidir.

Ohmik konsantrasyon veya aktivasyon polarizasyonlarından yalnızca biri incelenmek istenirse diğer iki tip ihmal edilecek hale getirilmesi gerekir. Ohmik polarizasyon incelenmesi arzu edilirse akım yoğunluğu artırılır ve ohmik polarizasyon çok artar. Çözeltinin hızlı bir şekilde karıştırılmasıyla konsantrasyon polarizasyonu düşürülür. Konsantrasyon polarizasyonu incelenmek istendiğinde, aktivasyon polarizasyonu ihmal edilebilen bir elektrot (örneğin Hg/HgNO₃) seçilir (Baykut ve Atun 1989).

Kaplama yüzeyinin özellikleri

Adhezyon

Adhezyonu farklı iki maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvveti şeklinde ifade etmek mümkündür. Yapılan kaplamanın yüzeye iyi tutunması için yüzeyin mükemmel olarak temizliğine bağlıdır. Yüzeyin temizliği denince, yalnızca yüzeyin yağ, kir vb. kontaminantlardan arındırılmış olması yeterli değildir. Aynı zamanda sülfidler, oksitler ve diğer korozyon tabakaları ve absorblanmış bileşikler de yüzeyden izole edilmelidir. Kaplamanın adhezyonu için yüzey temizliğinin yanısıra yüzey pürüzlülüğü, artık gerilmeler, yüzey sünekliliğinin farklılığı ve altlık malzemesi de rol oynar. Bu husus kaplanmış parçanın mekanik bir şekil değişimine maruz kaldığında ortaya çıkar (Burakowski and Wierzchon 1999; Dikici 2009).

Yüzeyi temiz olan parçalara yapılan kaplamada yüzeyler arası atomik mesafe kısaltmakta ve hatta kaplama ile parça arasında atomlar birbirleriyle bağ oluştururlar. Çünkü kaplanan parça ile kaplamanın arasında serbest valans elektronları ve doymamış elektronlarıyla etkileşirler. Burada parça ile kaplamanın Kristal yapısının birbirine benzerliği nispetinde yapışkanlık artmakta veya azalmaktadır (TSE 1983).

Yapışma, kaplama-altlık arayüzünde bir bağın bir yerden bir yere geliştirilme derecesi olarak görülebilir. Böyle bir bağın mukavemeti, dâhil olan iki malzemenin zayıflığının yapışma mukavemetine eşit veya fazla olmalıdır. Metalik yüzeylerin yapışması genellikle normal servis için gerekenden daha iyidir. Plastik üzerine kaplama ciddi bir yapışma sorunu oluşturabilir (Kanani 1995).

Kaplama ile parça arasında iyi bir yapışkanlık varsa bir alaşım oluşmuş gibidir. Kaplanan parça yüzeyinin pürüzlülüğü (gerçek alanın görünür geometrik alana oranı) oranında iyi bir yapışkanlık meydana gelir. Kaplanan malzeme ile kaplama arasında kabarma ve

soyulma olmaksızın mekanik ve ısı etkilere karşı dayanımlı olması için iyi bir yapışkanlık şarttır (Kavak 2001).

Sertlik

Sertlik, en basit ifadesiyle bir malzemenin plastik şekil değişimine karşı gösterdiği dirençtir. Malzemenin yüzeyinde meydana gelebilecek etkilere karşı karakteristik bir değerdir (Burakowski and Wierzchon 1999). Malzemenin sertliği onun yüzey bileşimi ve mikro yapısının kontrol edilmesiyle sağlanır. Yüzey ne kadar sert olursa aşınma direnci o kadar düşüktür (Özkan 2006; Dikici 2009).

Sertlik değeri kaplamanın karakterizasyonunu tespit etmek için kullanılan başlıca parametrelerden biridir. Sertlik derecesi; uygulanan kaplama türüne, kaplanan malzemeye ve diğer deney şartlarına bağlıdır.

Kaplama sırasındaki akım yoğunluğundaki artış, organiklerin varlığı, kristalizasyonu yavaşlatıcı inhibitörlerin içeriği gibi hususlar sertliği artırır. Elektrolitin sıcaklığı yükseldikçe kaplamanın sertlik değeri düşer. Elektroliz yöntemle yapılan alaşımlı kaplamalar veya kimyasal amorf kaplamalar ısı ile işlemle sertliği artırılabilir. Bu husus bilhassa aşırı doymuş çözeltiler için doğrudur (Burakowski and Wierzchon 1999; Dikici 2009). Mukavemet ve süneklik göstergesi olarak da bilinen sertlik, kaplamanın özelliklerinin tespiti için en çok kullanılan test türüdür.

Sertlik ölçümleri belirli bir malzemenin mukavemeti veya sünekliği ile deneysel olarak ilişkili olduklarında değerlidir. Aşınma direncinin bir göstergesi olarak da yararlı olabilirler (Kanani 2010).

Gerilme

Artık gerilme, kaplama malzemesi ile kaplama yüzeyinin farklı ısı genleşme katsayılarına sahip olduklarından dolayı kaplama sırasında meydana gelen bir durumdur. Bu gerilmeler (özellğine göre) pozitif veya negatif olabilir. Genel olarak çekme gerilmeleri olumsuzken, basma gerilmeleri olumludur. Artık gerilmeler işlem parametreleri ve doğru malzeme seçimi ile düşürülebilir. Elektro kaplamada artık gerilme; kullanılan elektrolitin türüne, kullanılan çözeltilerin sıcaklığına, akım yoğunluğuna, pH değerine, bileşenlerin konsantrasyonuna, katkı maddelerin cinsine ve miktarına bağlı olarak değişir (Burakowski and Wierzchon 1999; Dikici 2009).

Elastiklik

Boya ile kaplanmış yüzeylerin elastikliğiyle eşdeğer olmasıyla birlikte metal

kaplamaların (sünekliği, yapışma kaybı olmaksızın), şekil değişikliklerine karşı göstermiş oldukları duyarlılığa elastiklik denilebilir. Daha düşük gevreklikte ve sertlikte olan kaplamalar daha sünektir. Kaplamada genellikle gevreklik arzu edilmeyen bir durumdur. Ancak gevreklik sertlikle ilintilidir, şayet yüksek sertlik değeri isteniyorsa, kaplamanın gevrek olması da kaçınılmazdır (Burakowski ve Wierzchon 1999).

Kaplama Öncesi Yapılan İşlemler

Mekaniksel olarak parça yüzeyinin temizlenmesi

Çeşitli üretim teknikleriyle (torna, freze, döküm vb.) üretilen iş parçaları son işlem olarak kaplanabilirler. Kaplama öncesi parça yüzeyinin pürüzlülük derecesi istenilen değerde değilse, yüzey parlatma işlemine tabi tutulur. Bu işlemde yüzey mekaniksel olarak sırasıyla kaba, orta, ince ve çok ince taneli zımpara kâğıtlarıyla sulu şekilde zımparalanırlar. Ardından polisaj makinesinde yine sırasıyla pomzalama ve cilalama işlemleri yapılarak yüzey ayna parlaklığında parlatılmış olunur.

Yağ alımı

İş parçaları çeşitli mekaniksel işlemlere tabi tutulması sonucu çalışma esnasında yağlanır. Meydana gelen bu yağ ve varsa oksit tabakasını temizleyebilmek için asitlerle işlem görmesi gerekir. Bunu üç grupta toplamak mümkündür (Yonar 1979).

Gaz ve benzinle yağ alımı

Bu sistemde yağı alınacak parçalar açık veya kapalı kazanlarda elle fırça ile ve otomatik olarak yapılabilir. Buharlaşımadan ötürü yangın çıkması olasıdır. Kazanlar genellikle kirli ve temiz olmak üzere iki bölmeli olarak imal edilir. Daha kirli olan parçalar ilkönce kirli bölmesinde sonra temiz bölmesinde yağı alınır. Bu bölümde sürekli taze havaya ihtiyaç vardır. Ayrıca güvenlik kuralı gereği yangına karşı koruyucu sistem eksiksiz hazır bulundurulmalıdır (Yonar 1979).

Sıcak yağ alımı

Bu sistemde potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum silikat, soda vb. kimyasallar kullanılır. Demir ve çelik parçalar 95-100°C'de; alüminyum, bakır, çinko, kurşun, kalay, pirinç ise 70-85°C arasında yağ alım işlemine tabi tutulur. Yağ alım sonrası parçalar suda yıkanıp ve fırçalanarak temizlenir. Bazı yağ alım elektrolitlerinde pH'a dikkat edilmelidir. Örneğin demir ve çelik malzemeler için pH 13-14 arasında olmalıdır (Yonar 1979).

Elektrolitik yağ alımı

Çıplak gözle bakıldığında yüzeyi düzgün olarak görülen parçalar, mikroskop altında incelendiğinde aslında tam olarak düzgün olmadığı, mikro boyutta olsa da küçük çukurlar gözüktür. Sıcak yağ alım banyolarında kullanılan kimyasalların molekülleri büyük olmalarından dolayı parça üzerindeki bu mikro çukurları tam olarak temizleyemezler. Bu nedenle parçalar ikinci bir işlemle elektro yağ almaya tabi tutulur. Elektro yağ alım solüsyonları bazik esastır. Banyoda işi yapan daha ziyade sudur. Yağ alma işlemi ile su, katotta hidrojen gazı olarak açığa çıkar. Hidrojen gazı küçük molekül yapılı olup parçanın bu küçük çukurlarında da oluşur. Oluşan bu gaz yukarı doğru çıkacağından parça yüzeyini yalar ve eğer varsa yağı da sürükler. Çözeltide az miktarda bulunan kimyasal madde de bu yağı çözerek emülsifiye eder (Çetinkaya 2006).

Elektrolitik yağ alım banyolarında 1-2 dakika gibi kısa bir sürede yağ alımının gerçekleşmesinden ötürü kullanışlı ve pratik bir metottur. Yağ alımına tabi tutulacak parça anot ya da katot olarak asılır. Banyo çalışma gerilimi 6-12 Volt ve akım yoğunluğu ise 3-10 A/dm² aralıklarında değişir. Yağ alım banyolarında demir-çelik, bakır ve pirinç katot ve anot olarak çalıştırılırsa daha olumlu sonuçlar alınır. Ancak altın, gümüş, çinko, kalay ve alüminyum sadece katot olarak çalıştırılmalıdır. Aşağıda anot ve katot yağ alım banyo örnekleri Tablo 2’de verilmiştir (Yonar 1979).

Tablo 2. Elektrolitik yağ alım banyo örnekleri

Bileşik	Bileşik oranı, birim		
	Anot yağ alım banyoları (I-II)		Katot yağ alım bany.
Sodyum hidroksit	60 g/l	7 g/l	60 g/l
Sodyumfosfat	40 g/l		
Cam suyu	10 g/l		
Sodyum karbonat		20 g/l	20 g/l
Trisodyum ortofosfat		9 g/l	
Sodyumsiyanür			20 g/l
Banyo sıcaklığı	50-70°C	353 K	
Akım yoğunluğu	8-10 A/dm ²	3 A/dm ²	8-10 A/dm ²
Çalışma gerilimi (Anot-kat. ar. 15 cm için)	6-8 V		6-8 V
Zaman	30 s	2 dk.	1 dk.
Anod		Paslanmaz çel.	

Asidik temizleme

İş parçalarına kaplama öncesi uygulanan temizlik işlemlerinden biri de parça yüzeyindeki yağ, kir ve pas gibi artıklardan uzaklaştırılmasıdır. Daha ziyade demir-çelik ürünlerinde sıklıkla karşılaşılan bu tabakanın, dikkatli bir şekilde çeşitli asitli çözeltilerinde temizlenmelidir. Temizlemede seyreltilmiş tuz asiti ve sülfürik asit başlıca kullanılan çözeltilerdir. Seyreltik olarak hazırlanan bu çözeltilere iş parçası daldırılarak yüzeyde bulunan birikintiler uzaklaştırılır. Fakat yüzeyin kalıntılardan uzaklaştırılmasından sonra seyreltik asit çözeltisinin parça yüzeyini aşındırıp zarar vermesini önlemek için inhibitör kullanılması gibi tedbirler alınmalıdır. Özellikle yüksek sertlik değerine sahip çelik malzemelerde ifade edilen bu işlem çok daha önem arz etmektedir. Bu bağlamda böylesi çelik malzemelerin paslanmalarını önlemek veya asgariye indirmek için gerekli tedbirleri almak, bu tehlikeyi düşürmek adına alınması gereken en önemli hususlardan biridir (Dikici 2009).

Bakır Kaplama

Bakırın tanımı ve özellikleri

Bakırın kimyasal simgesi Cu, atom ağırlığı 63,57 g/mol ve birleşme değeri 1-2 dir. Özgül ağırlığı 8.93 g/cm³'tür. Elektrolitik bakır açık kırmızı renktedir. Kaplamada krom ve nikel göre daha hızlı yüzey kaplayıcı ve doldurucudur. Bakır, soğukta nitrik asit sıcakta sülfürik asit ve hidroklorik asitte çözünür (Yonar 1979).

Tablo 3. Bakırın bazı fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Sembol	Cu
Ergime sıcaklığı	1083°C
Isıl genleşme katsayısı	17,7 10 ⁻⁶ K
Isıl iletkenlik	401 W/(m.K)
Elektrik iletkenliği	40-59 m/Ω mm ²
Elastisite modülü	125.000-128.500 N/mm ²
Mol kütlesi	63,546 g/mol
Kaynama noktası	2567°C
Boyca genleşme katsayısı	0,0000166 cm/°C (0°C)
Yoğunluk	8,96 g/cm ³
Renk	Turuncu

Bakır, sürekli şerit ve nikel kaplama hariç en yaygın olan metal kaplamadır (Flott 1996). Elektroliz bakırın başlıca kullanım alanları plastikler, baskılı kablo panoları, çinko kalıp dökümleri, otomotiv tamponları, rotogravür ruloları, elektro rafine etme ve elektro

şekillendirir. Bakır kaplama, dekoratif ve mühendislik alanında çok çeşitli mekanik ve fiziksel özellikler gerektiren birçok uygulamada kullanılmaktadır (Sard 1986).

Bakır, bir alt kaplama için mükemmel bir seçimdir, çünkü ana metaldeki küçük kusurları düzeltir. Çok yüksek bir kaplama verimliliğine sahip olup iletkenliği yüksektir. Bu yüzden basılı kablo panoları ve elektrik iletiminde kullanılan çelik tellerin üzerinin kaplanmasında kullanılır (Flott 1996). Bakır alt kaplama, farklı termal genleşme katsayılarına sahip olan metallerde veya malzemelerde oluşan stresi emerek termal genleşme bariyeri olarak da işlev görürler ve bu durum, özellikle plastik altlıklar için yararlıdır (Dini and Synder 2010).

Bakır kaplama öncesi yüzey hazırlığı

Kaplanacak yüzeyler önceden de bahsedildiği üzere bir dizi hazırlık aşamasından geçirilmesi gereklidir. İş parçası yüzeyi ilk önce oksit ve pastan mekaniksel temizliği yapılır. Sülfürik asit veya hidroklorik asitle sulandırılmış 1/10'luk çözeltide oda sıcaklığında yeteri kadar tutulur, çıkarılıp su ile yıkanır ve kurulur. Daha sonra elektrolitik olarak yağ alım banyosunda 30-60 saniye süresince yağı alınır, yine yıkanıp kurularak kaplamaya hazır hale getirilir.

İnce bir tabaka kaplama yeterli ise siyanürlü bakır banyosunda katot akımı 0,3-0,5 A/dm² arasında 20-60 dakika süresince kaplanır. Şayet daha kalın kaplama isteniyorsa, katot akımı 1 A/dm² ve 1-3 saat süreyle asitli bakır banyosunda kaplanır (Yonar 1979).

Bakır kaplama banyo türleri

Bakır banyoları, siyanürlü ve asitli olmak üzere iki ana başlık altında toplanır. Son yıllarda siyanür yerine, bazı siyanürsüz alkalin banyo sistemleri geliştirilmiştir. Çeşitli bakır kaplama çözeltilerinin uygulama alanları bir ölçüde iç içe girse de en çok kullanılan banyo tipi, asitli bakır sülfat çözeltileridir. Siyanür çözeltilerinde üretilen kaplamalar tipik olarak incedir (<12,5 µm) ve nikel ve krom için bir alt kaplama olarak veya ilave kaplamadan önce bir ara adım olarak kullanılır. Siyanür çözeltileri, toksisiteleri ve atık arıtma problemleri nedeniyle gittikçe yerini siyanür olmayan çözeltilere bırakmaktadır (Safrenek 1986).

Bakır kaplama, bahsedildiği gibi genel olarak asitli ve siyanürlü olmak üzere iki ana başlıkta toplanır. Ancak bütün çeşitleri ayrı ayrı belirtilecek olursa bunlar; asitli, siyanürlü, siyanürsüz ve pirofosfat kaplama banyoları şeklinde detaylandırılır.

Asitli bakır banyoları

Asitli çözeltilerin bileşenlerini, Cu^{2+} sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve sülfürik asit veya Cu^{2+} fluoborat ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$) ve fluoborik asit teşkil eder. Bakır sülfat ile sülfürik asit bileşenlerinden oluşan ve asitli plastik bakır banyosu olarak da ifade edilen banyo terkibi aşağıda Tablo 4’de verilmiştir (Yonar 1979):

Tablo 4. Asitli plastik bakır banyo örneği

Bileşik, şartlar	Bileşik oranı, birim	
Bakır sülfat	220 g/l	
Sülfürik asit	30 g/l	
	Hareketli	Hareketsiz
Banyo sıcaklığı	20-25°C	45-50°C
Akım yoğunluğu	1-1,5 A/dm ²	3-4 A/dm ²
Çalışma gerilimi	1,7-2,5 V	3,7-5 V

Bakır tuzları metal iyonlarını, aşağıda Tablo 5’te görülen geleneksel ve yüksek atımlı çözeltilerle sağlar. Bakır tuzları, asitsiz sulu çözeltilerinden ziyade, düşük katot akım yoğunluklarında biriktirilebilir, daha yüksek akım yoğunluklu sülfat çözeltisinde birikintiler süngerimsi olur. Her iki çözeltiye de serbest asit eklendiğinde çözelti iletkenliği artar ve anot ve katot polarizasyonu büyük ölçüde azalır. Katot polarizasyonu 1M (250 g/l) üzerindeki bakır sülfat konsantrasyonlarında hafifçe artar (Kimber et al. 1967; Dini and Synder 2010). Çok yüksek katot akım yoğunlukları kullanıldığında, Tablo 5.’te verilen sınırlar dâhilinde yüksek bir bakır sülfat konsantrasyonu önerilmektedir.

Tablo 5. Sülfatlı ve fluoboratlı bakır kaplama çözelti formülleri

Bileşik, birim	Bakır sülfatlı çözeltiler		Bakır fluoboratlı çözeltiler	
	Konvensiyonel çöz.	Yüksek atımlı çöz.	Düşük konsant. çöz.	Yüksek konsant. çöz.
Bakır sülfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	200-250	60-100		
Sülfürik asit, H_2SO_4 (g/l)	45-90	180-270		
Klorür (mg/l)		50-100		
Bakır fluoborat, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (g/l)			225	450
Fluoborik asit, HBF_4 (g/l)			15	30
Borik asit, H_3BO_3 (g/l)			15	30

Günümüzde ticari olarak sadece sülfat ve fluoborat çözeltileri kullanılmaktadır. Asit çözeltilerinden bakırın elektro birikimi, elektro şekillendirme, elektro rafine etme ve elektro kaplama için yaygın olarak kullanılmaktadır. Rafineri ve kaplama sektöründekiler, özellikle maliyetleri düşük, hazırlanması basit ve kontrolünün kolay olmasından dolayı asit çözeltilerini kullanırlar. Asitli bakır sülfat çözeltileri, baskılı devre kartlarının kaplanması

ve yarı iletken ara bağlantı teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Asitli bakırın mükemmel mikro germe gücü nedeniyle, çelik veya çinko yüzeylerindeki çukurlar, gözenekler veya çatlaklar bakırla iyi doldurulur ve bu korozyona veya kabarmaya karşı direnci artırır (Millage 1965). Kabul edilebilir birikimler elde etmek için sülfat çözeltisine sülfürik asit veya floroborat çözeltisine floroborik asit eklenmesi gerekir. Ticari çözeltilerin yüksek iletkenliği ve anot ve katot polarizasyonları küçük olduğundan, bakır biriktirmek için gereken voltajlar alkalın çözeltilerinden daha düşüktür. Elektro rafine tesisleri büyük ölçüde bu nedenle bakır sülfat çözeltisini kullanırlar (Dini and Synder 2010).

Anot ve katot verimleri tüm pratik akım yoğunluklarında yaklaşık % 100'dür. Elde edilen biriktirme oranı esas olarak aşırı polarizasyonu önlemede karıştırmanın verimliliğine bağlıdır. Bakır depozit oluşumunun ilk aşamaları birikme hızına, altlık yüzey yapısına ve biriktirme tekniğine bağlıdır. Büyümedeki son aşama, elektrokimyasal olarak çözünen ve çökelen bakır dengesini içerir. Bakır kaplamalarının karakteri; bakır tuzları, katkı maddeleri, serbest asit, sıcaklık, katot akım yoğunluğu ve karıştırma şekli ve hızından etkilenir (Fukunaka *et al.* 1983).

Sülfürik asit konsantrasyonu arttırıldığında bakır sülfatın çözünürlüğü azalır. Sülfürik asit konsantrasyonundaki değişiklikler, anot ve katot polarizasyonu ve çözelti iletkenliği üzerindeki bakır sülfat konsantrasyonundaki değişikliklerden daha fazla etkiye sahiptir. Bir bakır sülfat çözeltisine az miktarda sülfürik asit eklendiğinde katot polarizasyonu azalır, yaklaşık 0,4 M'de (38 g/l) minimum seviyeye ulaşır. Fırlatma gücü, düşük bakır (15 g/l), yüksek sülfürik asit çözeltilerinde önemli ölçüde artar. Parlak ve yüksek atımlı çözeltilerdeki klorür iyonu, anot polarizasyonunu azaltır ve yüksek akım yoğunluklu bölgelerde çizgili birikintileri ortadan kaldırır. Klorür iyonunun 60-80 ppm'de kontrol edilmesi önemlidir. Klorür iyonu; birikintilerin yüzey görünümünü, yapısını, mikro sertliğini, kristalografik uyumunu ve iç stresini etkiler. Yaklaşık 50 mg/l klorür varlığı, iç stresi artırmadan mikro sertlikte bir artış sağlamak için idealdir (Walker and Cook 1980; Dini and Synder 2010).

Küçük miktarlarda klorür iyonu varlığı bakırın kaplaması üzerinde hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Fazla klorür, anot yüzeyinde çözünmeyen bakır kloritler oluşturarak birikme sürecini engeller. Bakır floroborat, bakır sülfattan daha hızlı çözünür. Metal iyon konsantrasyonu, 50-75 g/l sülfürik asit içeren bir bakır sülfat çözeltisine kıyasla floroborat çözeltisinde iki kattan fazla olabilir. Fluoborat çözeltisindeki asit konsantrasyonu çok düşükse (pH 1,7'den fazla), birikimler donuk, koyu ve kırılıgandır. Çözeltiyi stabilize etmek ve bakır fluoboratin ayrışmasını önlemek için borik asit eklenir.

Asitli bakır sülfat çözeltilerine sıklıkla parlatma, sertleştirme, tane inceltme, yüzey düzgünleştirme, sınırlayıcı akım yoğunluğunu artırma ve azaltılması için ilave maddeler eklenir. Son teknik literatür yayınlarında bildirilen materyaller arasında benzotriazol, kadmiyum, kazein, kobalt, dekstrin, dimetilamino türevleri, disülfidler, etilen oksit, jelatin, tutkal, melas vb. gibi katkı maddeleri katılarak çok sayıda patenti alınmış banyolar vardır (Dini and Synder 2010).

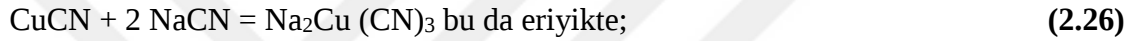
Banyo sıcaklıkları 18-60°C arasında değişebilir; bununla birlikte, 32-43°C arasındaki bir sıcaklık yaygındır. Sıcaklığın artması daha yüksek iletkenlik ve azalmış anot ve katot polarizasyonu ile sonuçlanır. İyi seviyelendirme gücünü korumak için asitli parlak bakır kaplama çözeltilerinde sıcaklık 30°C nin altında olmalıdır. Bu çözeltiler genellikle hava ile çalkalanır. Elektrotiplerin üretimi için, hava ile çalkalanan sülfat çözeltisi kullanıldığında genellikle 16-22 A/dm² katot akım yoğunlukları kullanılır. Yeterli çalkalama sağlanabildiği zaman daha yüksek akım yoğunlukları kullanılır. İşin hareketi pratik olmadığında veya hava çalkalaması tüm önemli yüzeylerde iyi karıştırma sağlayamadığında, akım yoğunluğu genellikle 3,7-5,4 A/dm²' de tutulur (Hsiao and Wan 1989; Dini and Synder 2010).

Filtrasyon ihtiyacı havanın kir yüküne, işin getirdiği kirlere ve ayrılan anot çamuru miktarına bağlıdır. Kaplamada büyük asit bakır çözeltileri için kauçuk veya plastik çelik tanklar tercih edilir, ancak küçük hacimli çözelti için cam elyaf takviyeli plastik tanklar kullanılır. Anot olarak sülfat ve florbat çözeltilerinde haddelenmiş, dökülmüş veya elektrolitik olarak elde edilmiş bakır levhalar kullanılabilir. Başka bir seçenek, çeşitli şekil ve boyutlarda ticari olarak temin edilebilen yüksek saflıkta, oksijensiz anotlar olabilir. Oksijensiz anotlar, anot çamurunun azaltılması açısından yararlıdır (Safrenek and Faust 1955). Öte yandan, anot filminin mukavemeti artar ve hava ile çalkalanan çözeltilerde anot yüzeylerinden ayrılan parçacık sayısı, dökme bakıra %0,02-0,04 fosfor eklenerek azaltılır. Anotlar torbalanarak (Dynel, polipropilen ile) ince bakır parçacıklarının katoda ulaşması önlenir. Bakır sülfat çözeltisindeki herhangi bir anotta aşırı polarizasyondan kaçınmak için, anot akımı yoğunluğu, çalkalamaya tabi tutulmayan çözeltilerde yaklaşık 5 A/dm²'den fazla olmamalıdır. Oksijensiz yüksek iletkenlik özelliğine sahip ve elektrolitik yolla üretilip haddelenmiş anotların, sıradan dökme anotlardan daha düşük safsızlık içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çok zamandır tamponlu asit bakır çözeltileri, nikel-krom kaplamalarına bir alt kaplama şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tamamen parlak, sünek ve ince yapılı kaplamaların üretilmesi, asitli bakır çözeltilerinin daha geniş alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Bakırın nikelden çok daha ucuz olması cihetiyle nikel kaplamaların altına yapılan bakır kaplama kalınlığı daha yüksek tutulur. Asitli bakır kaplamaları, çinko kalıp dökümlerinin kaplanması için bir siyanür bakır flaş üzerinde kullanılır. Bakır birikimlerin sünekliği plastik kaplamadaki en önemli parametrelerden biridir. Uzamanın en az %15 olması önerilmektedir. Plastik üzerine kaplama için tipik parlak bakır çözeltileri, yaklaşık 60 g/l bakır ve 60 g/l sülfürik asit içerir. Mükemmel tesviye kabiliyeti ve fırlatma gücü nedeniyle düşük bakır konsantrasyonları (10-20 g/l) ve daha yüksek sülfürik asit içeriği (200 g/l) de kullanılır (Suchentrunk 1993; Dini and Synder 2010).

Siyanürlü Bakır Kaplama

Siyanürlü bakır banyosunda en önemli tuz, bakır siyanür, sodyum siyanür, sodyum karbonat ve sodyumhidrosülfattır. Bakırsiyanür, esas bakır elementini taşıyan tuzdur ve sodyum siyanür ile bakırsiyanür sodyum kompleks tuzunu oluşturur.



+1 yüklü bakır iyonu (anyon) katoda gider ve 1 elektron alarak kendisi element haline geçerek kaplamayı sağlar. Bu konuda birçok elektrolit örnekleri mevcuttur. Aşağıda tüm metaller için ve siyanürlü parlak bakır banyo örnekleri kaplama şartları ile birlikte Tablo 6'de verilmiştir (Yonar 1979).

Tablo 6. Tüm metaller için siyanürlü bakır banyo örnekleri

Bileşik	Tüm metaller için siyanürlü bakır banyosu	Siyanürlü parlak bakır banyosu
CuCN	21,5 g/l	
NaCN	32 g/l	
Na ₂ CO ₃	15 g/l	
KCuCN		270 g/l
KFl		15 g/l
NaOH		5 g/l
Parlaklık mad., Trilon		2 g/l
Nemlendirici, Perigal		3 g/l
Banyo sıcaklığı	20-30°C	70°C
Akım yoğunluğu	0,3-0,5 A/dm ²	2-3 A/dm ²
Çalışma gerilimi	2,5-3 V	1-3 V
pH		11,8-12,5
Banyo		Hareketli

Bakır siyanür çözeltileri kendi arasında flash, Rochelle ve yüksek verimli olmak üzere sınıflandırılabilir. Aşağıda bu banyoların formülleri ve çalışma şartları ise Tablo 7'de verilmiştir (Dini and Synder 2010) :

Tablo 7. Siyanürlü bakır (flaş, Rochelle ve yüksek verimli) çözeltilerinin formülasyonları

Bileşik	Flaş (g/l)		Rochelle (g/l)		Yüksek verimli	
	Tipik	Sınırları	Tipik	Sınırları	Tipik	Sınırları
CuCN	22	15-30	26	19-45	75	49-127
NaCN	33	23-48	35	26-68	102	62-154
veya						
KCN	43	31-64			136	76-178
Na ₂ CO ₃	15	0-15	30	15-16		
NaOH					15	22-37
veya						
KOH					15	31-52
Rochelle tuzu (KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O)	15	15	45	30-60		
Analizleri						
Bakır	16	11-21	18	13-32	55	34-89
Serbest siyanür	9	6-11	6	4-9	19	10-20

Flash Çözeltileri: Diğer metaller için bir alt kaplama olarak nispeten ince bakır kaplamaları uygulamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır flaş çözeltileri, diğer metallerle kaplamadan önce alüminyum ve çinko kalıp dökümlerine ince bir bakır kaplama uygulamak için kullanılır (Dennis and Such 1993).

Flaş çözeltileri genellikle 40-60°C sıcaklık aralığında çalıştırılır. Katot verimleri, 1,0-3,3 A/dm² normal kaplama aralığında nispeten düşüktür (%10-60). Çözelti bileşimi ve çalışma karakteristikleri gerçek ticari uygulamada büyük farklılıklar gösterir. Birçok kullanıcı 15-30 g/l sodyum karbonat eklemeyi tercih eder. Çelik parçalar kaplandığında, iletkenliği artırmak için 15-30 g/l sodyum hidroksit eklenebilir (Dini and Synder 2010). Ticari kullanımdaki bakır flaş çözeltileri, metal içeriğine göre değişir. Ancak genellikle 10-16 g/l bakır metal konsantrasyonunda tutulur (Graham and Read 1938).

Rochelle Çözeltileri: Daha yüksek sıcaklıklarda, kontrollü pH'da ve daha yüksek metal konsantrasyonunda çalıştırılarak ve çözeltiye önemli miktarda Rochelle tuzu ilave edilerek elde edilir. Ortalama katot verimliliği, flaş çözeltilerinden elde edilenlerden yaklaşık %50 daha yüksektir. Rochelle tuzu çözeltileri iyi atma gücüne sahiptir, çünkü katot verimliliği mevcut yoğunluktaki artışla azalır. Anot akım yoğunlukları 1,5-5 A/dm² arasında değişebilir. Anot ve katot verimi, çalkalama sıcaklığı ve derecesine göre değişir. Rochelle çözeltilerinin

fırlatma gücü, yüksek verimli siyanür çözeltilerinden daha üstündür. Rochelle çözeltileri, genel olarak, yüksek verimli çözeltiler kadar kontaminasyona duyarlı değildir ve ara kalınlıkta bakırın uygulandığı uygulamalarda kullanılır. Bu çözeltilerden elde edilen depozitler donukluktan yarı parlak tona değişir; parlaklık çoğu uygulama için büyük önem taşımaz.

Yüksek Verimli Bakır Çözeltileri: Anot ve katot verimi %100 olarak bilinen ve kullanılan diğer bir grup ise yüksek verimli bakır çözeltileridir. Biriktirme oranları, flaş veya Rochelle çözeltilerinden elde edilebileceğinden çok daha yüksektir. Yüksek verimli siyanürlü bakır çözeltileri genellikle, otomotivlerin parlak kaplama parçalarının üretiminde kullanılır. Yüksek verimli siyanür çözeltileri normalde 60-80°C sıcaklık aralığında çalıştırılır (Tablo 8) ve maksimum kaplama hızı için daha yüksek sıcaklık tercih edilir. Çözelti sıcaklığındaki bir azalmanın, parlak kaplama aralığının genişliğini ve maksimum kullanılabilir akım yoğunluklarını kısıtlayabileceği vurgulanmaktadır. Ticari uygulamadaki katot akım yoğunluğu aralığı, kaplanacak parçaların konturuna bağlı olarak yaklaşık 1-11 A/dm² arasında değişir. Anot akım yoğunlukları 1,5-5 A/dm² arasında değişebilir. Çözeltinin dolaşımı veya elektrolitin hareketi performansın elde edilmesinde önemlidir. Dolaşım, ticari olarak elektrolitin pompalanması veya hava çalkalanması yoluyla gerçekleştirilir (Jernstedt 1948; Dini and Synder 2010).

Tablo 8. Tipik siyanür banyoları için çalışma şartları (Dini and Synder 2010)

Şartlar, birimler	Flaş çözeltisi	Rochelle çözeltisi	Yüksek etkili çözeltisi
Sıcaklık (°C)	40-60	55-75	60-80
Katot ak. yoğ. (A/dm ²)	0,5-4	1,5-6,5	1-11
Anot ak. yoğ. (A/dm ²)	0,5-1	0,8-3,3	1,5-5
Verimlilik aralığı			
Katot (%)	10-60	30-90	70-99+
Anot (%)	95-100	50-70	-
Anot- katot oranı	3:1	2:1	3:2
Karııştırma			
Katot çubuk	opsiyonel	önerilir	biri ya da
Hava			her ikisi
Solüsyon voltajı (V)	6	6	0,75-4
Kalınlık sınırı (µm)	2,5	13	>25

Ticari olarak başarılı olan ilk yüksek verimli bakır siyanür çözeltisi 1938'de piyasaya sürüldü. Sonraki yıllarda çinko döküm ve çelik parçaların kaplanması ve otomotiv endüstrisinde kullanıldı. Metal kaplama endüstrisinde siyanür esaslı bakır kaplama, yaygın olmamakla birlikte birçok alanda kullanılmaktadır. Olası çevre kirlenmesi, işçi güvenliği hususları, yüksek atık arıtma ve raporlama maliyetleri bazı dezavantajlardır. Baz metalleri

korumak veya yapışmayı arttırmak için bir astar kaplama olarak; rotogravür, baskı ruloları ve çinko döküm parçalarının dekoratif kaplamasında yüzey iyileştirme için; çelik parçaların nikel ve krom kaplamadan önce bakır ile kaplanmasında vb. gibi yerlerde yüksek hızlı bir siyanür bakır kaplama işlemi kullanılır. Anot korozyonunu iyileştirmek ve elektrolitin iletkenliğini arttırmak için çözeltiye alkali eklenmiştir (Wernlund *et al.* 1942).

Flaş ve Rochelle çözeltilerindeki serbest siyanürün bakır metal içeriğine oranı, yüksek verimli çözeltilerden biraz daha yüksektir. Flaş kaplamaların mükemmel yapışması, büyük ölçüde düşük metal ile kombine edilmiş yüksek serbest siyanüre bağlanabilir. Bakır anotların iyi korozyonunu sağlamak için bakır kaplama çözeltilerinde serbest siyanür gereklidir. Çok düşükse, anotlar polarize olur ve bir yalıtım filmi ile kaplanır. Kaplamada sodyum veya potasyum hidroksit, öncelikle iyi elektriksel iletkenlik sağlamak ve fırlatma gücünü artırmak için yüksek verimli çözeltilere eklenir. Potasyum çözeltileri sodyum çözeltilerine nazaran iletkenlik, özellikle yüksek karbonat konsantrasyonlarında daha yüksektir. Flaş ve Rochelle çözeltilerinde bulunan karbonat, 10,8-11,5'lik bir pH'da güçlü bir tampon etkisi uygular ve pH kontrolünü kolaylaştırır. Bu çözeltilerdeki anot polarizasyonunu da azaltır. Ticari yüksek verimli siyanürlü bakır çözeltileri, ortalama 50 g/l sodyum karbonat içerir. Bununla birlikte, maksimum kaplama hızı gerekiyorsa, konsantrasyonlar bu seviyelerin altında kontrol edilmelidir. Düşük verimli çözeltilerde tartaratlar kullanılır. Tartarat içeren çözeltiler, anot korozyonunu bozmadan düşük serbest siyanür ile ve daha yüksek akım yoğunluklarında ve verimliliklerinde çalıştırılabilir. Siyanürlü bakır sistemlerinde ilave katkı maddeleri, aktif kükürt gruplarına sahip olan ve/veya selenyum veya tellür gibi metaloidler içeren bileşiklerdir (Dini and Synder 2010).

Siyanürlü bakır kaplamada ilave maddeler ve esas tuzların etkisi

Sodyum siyanür: Siyanürlü bakır banyolarında en önemli tuzdur. Kaplamada anot reaksiyonunu kolaylaştırır. Ancak uzun kaplamalarda parçanın üzerinde kahverengi kırmızı lekeler meydana gelir. Akım yoğunluğunu %65-75'te tutar. Siyanürlü bakır banyosunda 10-12 saniyede açık kırmızı renkte iyi bir kaplama sağlar.

Sodyum karbonat: Anot polarizasyonunu önler ve elektrolitin pH'ını kontrol eder. Karbonat katıldığında banyo çalışırken yükseltgendir. Karbondioksit gaz halinde serbest sodyum siyanür, sodyum karbonat, siyan asiti oluşur. Eğer siyanürlü bakır banyosu yüksek sıcaklıkta çalışıyorsa hemen etki eder. Sodyum karbonatın katılması durumunda donmaması veya çökmemesi, baryum klorür ile mümkündür.

Sodyum hidrosülfid: İndirgeme yapar ve yüzeylerin kaplanmasında yardımcı olur.

Sodyum sülfid: En fazla 0,5-1 g/l siyanürlü bakır banyolarında kullanılır. İyi bir renk ve parlaklık sağlar (Yonar 1979).

Siyanürlü bakır kaplama çözeltilerinin bakım ve kontrolü

Çözeltilerin bakım ve kontrolü açısından Hull hücresi, organik kontaminasyonu tespit etmek, ilave ajanları kontrol etmek ve çeşitli saflaştırma işlemlerinin etkinliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari işlemlerde çözeltilerin bileşimi büyük ölçüde değişir. Ortalama çözeltinin bakır metal içeriği yaklaşık 45-55 g/l'de tutulur. Bununla birlikte, çelik tel veya çubuğun kaplanması için kullanılan çözeltiler genellikle 60-90 g/l metal konsantrasyonunda tutulur. Serbest sodyum siyanür normalde 10-20 g/l aralığında tutulur. Metal içeriği düşük olduğunda serbest siyanür daha düşük olabilir. Yüksek metal içeren çözeltiler, optimum kaplama performansı için genellikle serbest siyanürde hafif bir artış gerektirir. Yüksek verimli çözeltiler normalde aktif karbonla dolu bir filtreden geçirilerek sürekli olarak saflaştırılır. Saflaştırmanın etkinliği, bazı durumlarda karbonu eklemekten önce çözeltiye yaklaşık 1 ml %1 hidrojen peroksit eklenerek geliştirilebilir (Dini and Synder 2010).

Kaplamada aşırı akım yoğunlukları, anot yüzeylerinde bir yalıtım filmi oluşturarak polarizasyonuna neden olur. Rochelle ve yüksek verimli çözeltiler için dökme, haddelenmiş veya oksijensiz yüksek saflıkta bakır anotlar tercih edilir. Yüksek verimli çözeltiler için bakır anotlar büyük oranda oksit içermemelidir. Bakır oksit parçacıkları, kaplanan parçalar üzerinde ciddi bir pürüz oluşturur, çünkü bakır oksit, katottaki bakır parçacıklarına kolayca indirgenir. Kauçuk ya da polivinilklorür (PVC) kanallı çelik kaplama tankları, yüksek verimli siyanür bakır kaplama çözeltileri için düz çelikten daha tatmin edicidir. Bununla birlikte, bazı olumsuz koşullar altında çelik, elektrolitten kaynaklanan korozyona duyarlı hale gelebilir. Hidroksit ekleyerek ve serbest siyanür içeriğini yükselterek çözeltinin alkalın derecesinin artırılması, çeliğin korunmasına ve çözünmesinin önlenmesine hizmet eder (Horner 1987; Dini and Synder 2010).

Siyanürlü bakır kaplama işlemleri nispeten kolaydır ve mükemmel birikimler üretir; ancak, son derece tehlikelidir ve bu nedenle işçileri ve çevreyi zehirleme potansiyeli nedeniyle dikkatle izlenmelidirler. Siyanür tankına kazara asit dökülmesi veya kanalizasyon sistemine dökülen siyanür çok tehlikeli bir duruma neden olabilir. Siyanürün atık arıtımı ayrıca, yakından kontrol edilen koşullar altında ayrı bir tankta çok dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Siyanür içeren çözeltiler, siyanürün klor veya hipoklorit gibi bir oksitleyici ajan ile oksitlenmesini ve ardından ağır metallerin çökmesini gerektirir. Düşük sıcaklıklarda (40°C) düşük konsantrasyonlu siyanür çözeltilerinde biriken bakır kaplama, kaba taneciklidir. 60°C'da biriken siyanürün tipik elyaflı yapısı, Rochelle tuzları eklenerek veya bakır siyanür

konsantrasyonunun 75 g/l' ye ve sıcaklık 80°C'ye yükselterek ince taneli, ekstrüde bir yapıya dönüştürülebilir (Dini and Synder 2010).

Siyanürsüz bakır çözeltileri

Alkali siyanür olmayan bakır kaplama çözeltileri, 1980'lerin ortalarından beri çevresel konular nedeniyle artan bir popülerlik bulmuştur. Siyanürlerin kullanımının ve atılmasının maliyeti ve buna bağlı çevresel endişeler, siyanürlerin yerine geçme çabalarına yol açmıştır. Bu çözeltilerin çalışması güvenlidir ve nikel, asit bakır ve asitler için kullanılan aynı arıtma işleminde kireçle kolayca işlenir (Synder 1991). Dezavantajları arasında daha yüksek işletme maliyetleri, safsızlıklara karşı daha fazla hassasiyet ve kontrol edilmesi daha zor bir kimyası bulunmaktadır (Synder 1991). Alkali siyanür olmayan çözeltiler için bakır konsantrasyon sınırları ve çalışma koşulları Tablo 9'de özetlenmiştir. Tipik olarak, siyanür olmayan çözeltilerin fırlatma gücü, çok iyidir. Bununla birlikte, siyanür olmayan işlemler daha yüksek akım yoğunluklarında çalışabilir, böylece toplamda daha hızlı kaplama elde edilir. Siyanür olmayan prosesler, kaplama öncesinde mükemmel temizlik gerektirir ve siyanür işlemleri kadar zayıf temizlik uygulamalarına toleranslı değildir.

Bununla birlikte, yapışma siyanür ile elde edilen kadar iyi olabilir. Bu kaplamalar, siyanürlü kaplamalara göre daha yüksek süneklik ve ayrıca üstün metal dağılımı ve iyi mekanik özellikler gösterir (Tomaszewski and Tremmel 1985; Dini and Synder 2010).

Tablo 9. Alkali siyanür olmayan bakır kaplama çözeltilerinin konsantrasyon sınırları ve çalışma şartları (Dini and Synder 2010)

Şartlar, birimler	Flaş çözeltisi	Rochelle çözeltisi	Yüksek etkili çözeltisi
Sıcaklık (°C)	40-60	55-75	60-80
Katot ak. yoğun. (A/dm ²)	0,5-4	1,5-6,5	1-11
Anot ak. yoğun. (A/dm ²)	0,5-1	0,8-3,3	1,5-5
Verimlilik aralığı			
Katot (%)	10-60	30-90	70-99+
Anot (%)	95-100	50-70	-
Anot- katot oranı	3:1	2:1	3:2
Kariştirme			
Katot çubuk	opsiyonel	önerilir	biri ya da
Hava			her ikisi
Solüsyon voltajı (V)	6	6	0,75-4
Kalınlık sınırı (µm)	2,5	13	>25

Pirofosfat bakır çözeltileri

Bu çözeltiler, bakır pirofosfat ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), potasyum pirofosfat ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) veya ilgili sodyum tuzu ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), nitrat (NO_3) ve amonyak (NH_3) ve katkı maddeleri içerir. Pirofosfatlı bakır banyoları, dalga kılavuzları, boya sprey maskeleri, sarmal antenler, ısı eşanjörleri, oyuncak kalıpları, aşınmaya dayanıklı kaplamalar vb. yerlerde kullanılır. Ayrıca çelik, alüminyum parçalarda ve bazı durumlarda siyanür kaplamalarının yerine kullanılır. Diğer uygulamalar arasında, parlak nikel ve krom kaplamadan önce çinko kalıp döküm parçaların kaplanması (Safenek and Miller 1968) vb. yerlerde kullanılır.

Tipik formüller Tablo 10'da verilmektedir. Kaplama çözeltisinin bakır ve pirofosfat içerikleri, birinin diğerine oranı açısından kritik öneme sahiptir. Anot korozyonunu teşvik etmek ve elektrik iletkenliğini arttırmak için, çözelti aşırı kompleksleştirici bileşik içermelidir. Her ne kadar her ikisi de kullanılabilirse de, sodyum tuzu yerine potasyum pirofosfat tercih edilir, çünkü daha çözünürdür ve potasyum çözeltisi potasyum iyonlarının daha yüksek hareketliliği nedeniyle daha yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir.

Tablo 10. Pirofosfatlı bakır çözelti bileşenlerinin optimum aralığı

Analitik bileşikler	Bileşik oranı, g/l
Bakır, Cu^{2+}	22-38
Pirofosfat, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$	150-250
Nitrat, NO_3^-	5-10
Amonyum, NH_3	1-3
Ortofosfat, $(\text{HPO}_4)^{2-}$	113 ten küçük
Organik katkılar	Gerektiği kadar

Bu çözeltilerde nitratın varlığı, daha yüksek bir maksimum akım yoğunluğu ile sonuçlanır, çünkü özellikle $3,2 \text{ A/dm}^2$ 'nin üzerindeki akım yoğunluklarında, nitrat iyonu, denkleme göre bir hidrojen alıcısı olarak hareket ederek katot polarizasyonunu azaltır (Passal 1984).

Ayrıca daha düzgün ve parlak kaplamalar üretmek ve anot korozyonunu iyileştirmek için banyoya az miktarda amonyak katılır. Fazla amonyak bakır oksit oluşumuna neden olabilir ve bu yapışmayı engelleyebilir. Amonyak kaplama çözeltisinden buharlaştığı için, genellikle günlük olarak ya tankın büyüklüğüne bağlı miktarlarda, örneğin günde maruz kalan yüzeyin metrekaresine 140 g amonyum hidroksit veya kimyasal analizle belirlendiği şekilde ilave edilir. Çözeltideki pirofosfatın hidrolizi ile oluşan ortofosfat, anot korozyonunu teşvik etmesi ve bir tampon görevi görmesi açısından faydalıdır. Ortofosfat konsantrasyonunun

arttırılması çözeltinin fırlatma gücünü ve verimliliğini azaltır ve birikintilerin sünekliğinde bir azalmaya neden olur (Rothschild 1978).

Katkı maddeleri, kaplama özelliklerine diğer kaplama değişkenlerinden daha fazla etkiye sahiptir. Kontrollü, sınırlı konsantrasyonlarda kullanıldığında, organik katkı maddeleri tane yapısını inceltir, istenen gerilme ve süneklik özelliklerini sağlar, kaplama çözeltisine tesviye özellikleri kazandırır ve parlaticı görevi görür. Bununla birlikte, aşırı bir katkı konsantrasyonundan ayrılan ürünler kırılğan bakır birikintilerine neden olabilir. Bu nedenle, optimum kalitede tortular için, bir çözeltiye kayıpları tüketim ile değiştirmek için gerekenden daha fazla katkı maddesi eklenmemelidir. Parlaticı olarak patent literatüründe organik katkı maddeleri arasında merkaptotiadiazoller, merkaptotiazoller, merkaptobenzimidazol ve pirimidinler (Albright & Wilson Ltd.1968) yer alır. Optimum kaplama için pirofosfatın bakıra ağırlık oranı 7:1-8:1 aralığında tutulmalıdır. 8,5:1 veya daha yüksek oranlar ortofosfat oluşumunu teşvik eder ve böylece parlak kaplama aralığını azaltır. 7:1'den daha düşük bir oranla çalışma, pürüzlü bir yüzey oluşturma eğilimindedir ve çözeltiyi kararsız hale getirir. Bir bakır pirofosfat kaplama çözeltisi, nispeten geniş bir aralıkta çalıştırılabilir. Couch ve Stareck (Couch and Stareck 1963) tarafından verilene benzer optimum aralık Tablo 11'da gösterilmiştir.

Tablo 11. Profosfatlı bakır çözelti bileşenlerinin optimum deney şartları

P ₂ O ₇ - Cu oranı	7,0 : 1 - 8,0 : 1
pH	8,0 : 8,8
Sıcaklık, °C	50-60
Katot akım yoğunluğu, A/dm ²	1-8
Anod ve katod verimi, %	100
Anot-Katot oranı	1 : 1 - 2 : 1
Hareket	1-1,5 rpm

Optimum çözelti pH'ı 8-9 arasındadır. Bu aralığın dışındaki bir pH, pirofosfatın ortofosfata hidrolizi veya çökelti oluşumu ile sonuçlanır. Ayrıca, pH çok yüksekse, hem anot korozyonu hem de çalışma akımı yoğunluk aralığı azalır. Ayarlamalar yapılması gerektiğinde, pH'ı düşürmek için pirofosforik asit ve yükseltmek için potasyum hidroksit kullanılır. Çözelti genellikle 50-60°C arasında çalıştırılır. 60°C'den yüksek sıcaklıklar ortofosfatın hızlı oluşumuna yol açabilir. Katot akım yoğunluğu, kaplama çözeltisinin sıcaklığının ve çalkalamanın bir fonksiyonudur. Bununla birlikte, standart çalışma koşulları altında, 1-9 A/dm²'lik bir akım yoğunluğu uygundur. Anot akım yoğunluğu oldukça kritiktir ve 2-4 A/dm² arasında tutulmalıdır. Çok yüksek bir anot akım yoğunluğunda çözünmeyen bir oksit oluşma

eğilimi vardır. Bakır pirofosfat çözeltileri en kuvvetli şekilde çalkalanması gereken çözeltiler arasındadır. Yeterli çalkalama olmadan kahverengimsi bir tortu elde edilir ve çalışma akım aralığı büyük ölçüde azalır. Gurylev ve diğ. ultrasonik çalkalamanın anot ve katot polarizasyonunu azalttığını ve yoğun mekanik çalkalama ile elde edilene göre birikme oranında 4-4,5 kat artışa izin verdiğini iddia etmiştir (Gurylev *et al.* 1969).

Kaplamada kullanılan tank, ısıtıcı ve filtre ekipmanı, parlak nikel kaplama için kullanılan ekipmana benzer. Kauçuk astarlar, koroseal, PVC veya bir plastisol ile kaplanmış çelik bir tank uygundur. Çözeltiyi ısıtmak için, buhar ısıtma serpantinleri veya paslanmaz çelikten yapılmış elektrikli daldırma ısıtıcılar veya Duriron kullanılabilir. Anod olarak OFHC anotları en iyisidir; bununla birlikte, elektrolitik tabaka ve haddelenmiş elektrolitik bakır anotlar da tatminkârdır. İyi saflıkta döküm anotlar da kullanılabilir, ancak kurşun, nikel, gümüş ve kalay gibi safsızlıklardan arındırılmalıdır. Çünkü bunlar birikintilerin pürüzlülüğünü teşvik etme eğilimindedir (Dini and Synder 2010).

Gümüş Kaplama

Gümüşün Tanımı ve Özellikleri

Kimyadaki sembolü Ag, atom ağırlığı 107,88, birleşme değeri genellikle 1, özgül ağırlığı 10,5 gr/cm³, ergime noktası 961,5°C, elektrokimyasal eşdeğeri Ag⁺ için 4,0245 gr/A.h olan beyaz renkli kıymetli bir metaldir (Yonar 1979). Gümüşün diğer özellikleri Tablo 12’de gösterilmiştir.

Tablo 12. Gümüşün fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikleri (Mühür 2015)

Özellikler	Değerler
Simgesi	Ag
Atom numarası	47
Atomik ağırlık, amu	107,8682
Latis sabiti 20°C, nm	0,40774
Atomik yarıçapı, nm	0,14415
Kafes yapısı	Yüzey merkezli kübik
Elektron yapısı	[Kr] 4d10 5s1
Ergime noktası, °C/°K	961,93 / 1235,08
Kaynama noktası, °C/°K	2187 / 2460,15
Ergime sırasındaki % hacim artışı	5
Yoğunluk, g/cm ³	
20°C’de tavlanmış	10,49

Tablo 12. (devamı)

Ergime noktasında sıvı	9,3
1250°C'de sıvı	9,05
Elektriksel iletkenlik, 20°C, % IACS	108,4
Elektriksel direnç (öz direnç), 0°C, $\Omega \cdot m$	$1,467 \times 10^{-8}$
25°C'deki özgül ısı, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	0,23
Termal iletkenlik, $Wm^{-1}K^{-1}$	418
Elektrokimyasal potansiyel, V	0,798
Gerilim sertliği, Mpa	140
Vizkozite (1043°C'de eriyik), $mPa \cdot s$	3,697
İyonlaşma potansiyelleri, eV	
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	7,574
$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e^-$	21,960
$Ag^{2+} \rightarrow Ag^{3+} + e^-$	36,10

Gümüş altına göre daha az sünek ve dolayısıyla işlenebilirliği (haddeleme vb.) düşüktür. Polisajla cilalanarak yüksek derecede parlatılma özelliğine sahiptir. Işığa karşı büyük bir refleksiyon kabiliyetine sahip olduğu için hemen hemen tüm reflektörlerde kullanılır. Gümüş, antik çağlardan beri bilinmektedir. Exodus ve Genesis'te bahsedilmektedir. İnsanoğlunun gümüşü M.Ö. 3000 kadar erken dönemde kurşundan ayırabildiğine dair güçlü işaretler var. Gümüş nabit veya kurşun, çinko, bakır vb. cevherlerde bulunabilir. Gümüş, bakırın elektrolitik rafine edilmesi sırasında da geri kazanılabilir. Saf gümüş, tüm metallerin en yüksek elektriksel ve termal iletkenliğine sahiptir. Bu özelliği elektrolizle kaplanmış ince film şeklinde de korur. Bu elektroliz, gümüşü birçok baskılı devre sisteminin önemli bir bileşeni yapar (Wiley 2010).

İnceltilmiş veya konsantre asitler örneğin tuz asidi, sülfürik asit, sirke asidi gümüşü çok az bir miktarda etkiler. Gümüş ekseri tuzlara karşı, organik maddelere karşı da dayanıklıdır ve etkilenmez. Ancak bol oksijenli ortamda kükürtlü hidrojen etkiler ve gümüş sülfür meydana getirir.



Burada siyah renkte gümüş sülfür oluşmuştur.

Gümüş mutfak eşyalarında, bayan takımları, süs eşyaları vb. yerlerde çokça kullanılır. Hassas şalterlerde kontak yapımında, kimyasal çalışmalarda, korozyona karşı dayanıklı olmasından geniş sahada kullanılır. Yüksek bir polisajla çinko alaşımları, alpaka, bakır ve pirinç elektroliz yoluyla parlak gümüş kaplanabilir. Çeşitli elementlerin üzerine ince bir

gümüş kaplama ile korozyona karşı dayanaklığı sağlanır. Gümüş kaplamanın kullanımı çoktur. Bunlar, dekoratif etkisi nedeniyle sofrta takımları aynalar, resim çerçeveleri, makyaj takımları vb. gibi nesnelerin kaplanmasıda kullanılır. Ayrıca, elektronik bileşen uygulamaları, rulmanlar, sıcak gaz contaları vb. gibi bir dizi endüstriyel kullanımı da vardır (Yonar 1979).

Gümüş kaplama öncesi iş parçasına uygulanan işlemler

Bakır, pirinç, alpaka ve çinko metal ve alaşımlarını kaplamak için parça üzerindeki oksit tabakası konsantre nitrik asitle oda sıcaklığında 2-3 saniye sarartım yapılır. Eğer parça alpaka ve çinko ise 1/10'luk sülfürik asit içerisinde dağlanır ve yıkanır. Akabinde elektrolitik olarak organik yağı 30-60 saniye süresince alınır, yıkanır ve kurulanır. Gerek duyulursa elektriksiz ön kaplama için civa dağlama çözeltisine (litrede 10 gram potasyum civa siyanür ve 20 gram potasyum siyanür) oda sıcaklığında 2-3 saniye daldırılır ve sonra suda yıkanır. Bu çözelti demir-çelik hariç bütün metallere tatbik edilebilir (Yonar 1979).

Gümüş kaplama banyoları

Gümüş kaplama için en erken patent 1840'a kadar verilmemiştir (Elkington and Elkington 1840). Bu tarih elektro kaplama endüstrisinin başlangıcını gösterir. Bu banyo günümüzde hala çok kullanılan banyolardan biridir ve fazla serbest siyanür içeren çift gümüş siyanür ($KAg(CN)_2$) kompleksidir.

Yıllar boyunca nitrat, iyodür, tiyoüre, tiyosiyanat, sülfamat ve tiyosülfat gibi banyolar önerilmiştir (Natarajan and Krishnan 1971). $AgCN$ çözeltiler yerine nitrata dayalı farklı gümüş elektrolitleri, tiyoüre ve diğer bileşiklerin kullanılması yönünde bir dizi girişimde bulunulmuştur. Ancak ticari olarak hala siyanür bazlı çözeltiler kullanılmaktadır. Çünkü bu çözeltiler dengesizlik gösterir ve ortaya çıkan birikimler yapışma ve benzerleri açısından düşük kalitededir. Bu nedenle, toksisitelerine rağmen şu anda siyanür çözeltileri kullanılmaktadır. Siyanür konsantrasyonunu en aza indirmenin tek yolu (Sanches et al. 1996) Tablo 13'deki formülasyonun önerdiği gibi daha düşük bir miktar kullanmaktır.

Gümüş (siyanür) kaplama banyolarının özel bileşimi, gerekli gümüş plakaya uymalıdır. Daha yüksek gümüş konsantrasyonları daha yüksek akım yoğunluklarını mümkün kılar ve bunun sonucunda daha ekonomik kaplama hızları kullanılabilir. Burada, günümüzün birçok gümüş kaplama banyosunun, 150 yıl önceki ilk patent de tarif edilene benzer olduğunu belirtmek gerekir. Tablo 13'de bugüne kadar yaygın olarak kullanılan gümüş biriktirme banyosu bileşimlerini vermektedir (Sanches et al. 1996; Schlesinger 2010).

Tablo 13. Siyanürlü tipik gümüş banyo örnekleri (Schlesinger 2010)

Bileşik	Bileşik oranı, birimler	
	Parlak gümüş kaplama (Konvensiyonel)	Yüksek hızlı kaplama (Kalın birikim)
Gümüş (metal)	20-45 g/l	35-120 g/l
Gümüş siyanür	31-55 g/l	45-150 g/l
Potasyum siyanür (toplam)	50-80 g/l	70-230 g/l
Potasyum siyanür (serbest)	35-50 g/l	45-160 g/l
Potasyum karbonat	15-90 g/l	15-90 g/l
Potasyum nitrat	-	40-60 g/l
Potasyum hidroksit	-	4,0-30 g/l
Akım yoğunluğu	0,5-1,5 A/dm ²	0,5-10,0 A/dm ²
Sıcaklık	20-28°C	35-50°C
Parlatıcılar	Gerektiği kadar eklenirler	

Gümüş elektro kaplama için son zamanlarda literatürde sunulan tipik bir banyo bileşimi (Sanches et al. 1996): $\text{AgCN} = 0,0185 \text{ M}$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 0,3027 \text{ M}$ ve $\text{KCN} = 0,1228 \text{ M}$ gibi hazırlanabilir.

Pratik açıdan düşük gümüş içeriği ve yüksek serbest siyanür atım gücünü geliştirir. Öte yandan, daha yüksek gümüş konsantrasyonları daha yüksek akım yoğunluklarının kullanılmasına izin verir. Bu nedenle, gümüş içeriği düşük olan banyolar, 2-5µm arasındaki kalınlıklar için kullanılır.

Alkali siyanür iletkenliği artırır ve katot polarizasyonu, gümüş kompleks iyonunu oluşturma işlevinden bahsetmemekle birlikte, iyi anot korozyonu sağlar. Ayrıca NaCN değil KCN kullanılır, çünkü daha yüksek çözelti iletkenliği, ortaya çıkan potasyum karbonat birikiminin daha yüksek çözünürlüğü ve daha yüksek sınırlayıcı akım yoğunlukları indükler. Potasyum karbonat aynı zamanda banyo iletkenliğini, fırlatma gücünü ve anot katot polarizasyonlarını artırır. Karbonat konsantrasyonu, siyanürün ayrışmasıyla artar. Böylece başlangıçta banyoya eklenen konsantrasyon önerilen minimumda tutulur. Gümüş siyanür karmaşık bir $\text{KAg}(\text{CN})_2$ oluşturur. Bir gram AgCN , serbest siyanüre ek olarak yaklaşık 0,5 g KCN gerektirir.

Gümüş biriktirme, metal biriktirme alanında iyi incelenmiş bir teknolojidir. Gümüş iyonuna elektron transferi hızlı olmakla birlikte, Budevski ve ark. tarafından gösterildiği gibi ideal gümüş yüzeyler yavaş çekirdeklenme ile elde edilebilir (Budevski et al. 1966; Schlesinger 2010).

Siyanür gümüş kaplama banyoları oldukça kararludur ve bakımı kolaydır. Katot ve anot akım verimleri %100'e yakındır ve çözelti, uzun süreli çalışmalarda dengede tutulabilir. Bu nedenle yüksek kaliteli gümüş anotların (%99,98 veya üzeri saflıkta) kullanılması önerilir.

Gümüş kaplama yapılacak metal yüzeylerin ön işlemden geçirilmesi, flaş bir gümüş kaplama, standart temizleme ve dağlama aşamalarını içerir. Bu ilave işlemin açıklaması, çoğu temel metalin gümüşten daha az asil olmasıdır. Flaş banyoları düşük gümüş metal ve yüksek serbest siyanür konsantrasyonları içermelidir. Bu şekilde ana metal tarafından elektrokimyasal yer değiştirme eğilimi büyük ölçüde azalır. Ayrıca, işlem düşük verimli hidrojen aktivasyonunu içerir. Çelik yüzeyler için uygulama bir çift flaş kullanmaktır: Sırasıyla bir miktar bakır siyanürlü düşük gümüş içerikli bir çözelti ile normal bir flaş çözeltisidir. Flaş bakır banyo örnekleri Tablo 14'te gösterilmiştir (Schlesinger 2010).

Tablo 14. Çelik yüzeyler için flaş banyo örnekleri (Schlesinger 2010)

Bileşik	Bileşik oranı, birimler	
	Çelik için I. flaş banyosu	Ni ve demirdışı metaller ve çelik için II. flaş banyosu
Gümüş siyanür	11,5-2,5 g/l	1,5-5,0 g/l
Bakır siyanür	10-15 g/l	
Potasyum siyanür	75-90 g/l	75-90 g/l
Akım yoğunluğu	1,5-3,0 A/dm ²	1,5-3,0 A/dm ²
Gerilim	4-6 V	
Sıcaklık	22-30°C	22-30°C

İnce film biliminin altında yatan kavramlardan biri de yüzey enerjisidir (YE). Bu, bir yüzey oluşturmak için gereken enerjidir. İlginç bir şekilde, kural olarak metaller yüksek bir yüzey enerjisine sahipken, oksitler düşük bir yüzey enerjisine sahiptir. YE'nin nispi değerleri, bir malzemenin diğerini ıslatıp ıslatmadığını ve böylece elektro-kaplamalı metal durumunda gerektiği gibi düzgün bir yapışkan tabaka oluşturup oluşturmadığını belirler. Düşük YE'li malzeme yüksek YE'li bir malzemeyi ıslatma eğiliminde olacaktır. Tersine, biriken malzeme daha yüksek bir YE'ye sahipse, kümeler oluşturma eğilimi gösterecektir; yani düşük YE substratında toplanacaktır. Su geçirmezlik, yüzey enerjilerini manipüle etmenin bir yoludur. Organik maddeler düşük YE'ye sahip olma eğilimindedir (Schlesinger 2010).

Tablo 15. Bazı metallerin yüzey enerjisi ve diğer değerleri

	Yüzey Enrjsi (YE) (erg cm ⁻²)	Gizli Isı (GI) buhar- laşması (kcal mol ⁻¹)	Oran (YE/GI)	Atomlararası potan- siyel (eV atom ⁻¹)	Yapışkan enerji (kcal mol ⁻¹)
Bakır	1700	73,3	0,22	0,58	80,4
Gümüş	1200	82	0,15	0,65	68
Altın	1400	60	0,24	0,47	87,96

Bağlanma enerjisi, bir mol katı veya sıvının düşük basınçta gaza dönüştürülmesi için gereken enerji olarak tanımlanır. Bu, süblimleşme enerjisi (katıyı gaza dönüştürme) veya buharlaşma enerjisi (sıvıyı gaza dönüştürme) ile neredeyse aynıdır, ancak gaz, düşük basınç yerine bir atmosfer basıncında ölçülür. Bu enerjiler atomlar arasındaki atomlar arası

potansiyel enerji ile ilgilidir. Sadece en yakın komşu etkileşim yaklaşımını kullanarak, süblimasyon, buharlaşma, erime ve kristalleşmenin ısı enerjisini yüzey enerjileriyle ilişkilendirebiliriz. Bir maddenin molü başına bağlanma enerjisi şu şekilde ifade edilir (Schlesinger 2010) :

$$E_b = \frac{1}{2} n_c N_A \epsilon_b \quad (2.30)$$

N_c = koordinasyon sayısı

N_A = Avagadro sayısı

ϵ_b = tekli bağ başına bağlanma enerjisi

Pratik olarak farklı şekillerle siyanürlü gümüş banyoları hazırlanabilir. En basit bir siyanürlü gümüş banyosunda (elektrolitinde) sodyum veya potasyum gümüş siyanür, sodyum veya potasyum karbonat kullanılır. Zayıf gümüş elektrolitlerinde genellikle sodyum siyanür vardır. Kuvvetli gümüş banyolarında ise potasyum bazik tuzları bulunur. Bu banyolarda belli ölçülerde serbest siyanür bulunması icap eder. Bu durum gümüş anodun, elektrolite kolayca gümüş iyonu vermesine yardım eder. Fakat banyoda serbest siyanürün çok olması kaplama tabakasının hava kabarcıklı olması gibi zararları söz konusudur (Yonar 1979).

Siyanürlü gümüş banyolarını üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

Ön gümüş banyoları

Adından anlaşılacağı gibi zayıf bir gümüş tabakası elde edilmesi için kullanılır. Daha ziyade kaynak (lehim) yerlerinin kaplanmasını sağlar. Demir-çelik, nikel alaşımları, tüm alpakalar akımsız olarak gümüş kaplanabilir. Sonradan arzu edilen kalınlık elektrolitik yolla sağlanabilir.

Demir-çelik, nikel ve alaşımları, çinko, kurşun, alüminyum, kalay ve diğer alaşımlar önce bakır veya pirinç kaplanmalıdır. Burada gümüş kaplamadan önce bakır ve alaşımları ile kaplama işlemi katiyen yapılmalıdır. Sonra ön gümüş banyosuna daldırılarak bir film kaplama elde edilir. Ön dağlama için aşağıda Tablo 16’da verilen eriyikler kullanılabilir;

Tablo 16. Ön dağlama çözelti örnekleri (gümüş kaplama öncesi)

Bileşik	Bileşik oranı, biriml.	
	Çözelti 1	Çözelti 2
Potasyum civa siyanür	5-10 g/l	
Sodyum siyanür	25-45 g/l	
Civa nitrat		10 g/l
Nitrik asit		60 cm ³

Yalnız bu eriyikler demir ve çelik malzemeler üzerine bu ince kaplamayı kabul etmezler. Bu sebeple çelik yüzeyler ilkönce nikel veya başka flaş banyoları ile kaplanırlar ve daha sonra gümüş kaplamaya geçilir. Ancak alpakadan mamül kaşık, çatal, bıçak vs. sapları direk olarak gümüş kaplanabilir.

Mat gümüş banyoları

Mat gümüş banyoları farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olup çeşitli süs eşyalarının kaplanması için uygundur. Sağlam bir gümüş kaplama elektrolitinde litre başına 10 gram yeterlidir. Lüks eşyalar için 15 gram (örneğin kaşık, çatal, bıçak, şekerlik, vs. için) ve daha lüks eşyalar için litre bazında 20-30 gram bulunmaktadır.

Kuvvetli ve parlak siyanürlü gümüş banyoları

Siyanürlü banyolarda genellikle gümüş siyanür, sodyum veya potasyum siyanür ve sodyum veya potasyum karbonat kullanılır. Banyoda potasyum bileşiği sodyum bileşiğine nazaran daha yüksek katot akımına müsaade eder ve büyük bir iletkenliğe sahiptir. Kuvvetli gümüş banyolarında elektrolitte 25-30 g/l gümüş bulunmalıdır. Tablo 17’de açıklanan bu banyoların formülleri ve şartları verilmiştir (Yonar 1979).

Tablo 17. Ön, mat ve parlak gümüş banyoları

Bileşik, şartlar	Ön gümüş kapl. bany.	Mat gümüş kaplama banyosu	Parlak gümüş banyosu – (A)	Parlak gümüş banyosu- (B)
AgCN	5 g/l	-	-	-
NaCN	100 g/l	7-20 g/l	-	-
KCN	-	-	40 g/l	25 g/l
KAg(CN)	-	18-54 g/l	-	50 g/l
KCO ₃	-	8-25 g/l	45 g/l	30 g/l
Karbon sülfür	-	-	1 g/l	-
Banyo sıcaklığı	20°C	20-25°C	20-25°C	18-24°C
Çalışma gerilim	6 V	0,7-1 V	1 V	0,7-1 V
Akım yoğunluğu	1 A/dm ²	0,3-0,5 A/dm ² : Hareketsiz 0,8-1,2 A/dm ² : Hareketli	0,5-1,5 A/dm ²	0,3-0,5 A/dm ² : Hareketsiz 0,8-1,5 A/dm ² : Hareketli
Anod	Çelik anot			Gümüş anot
Banyo			Hareketli	
Analiz değerleri				
Banyodaki Ag mik.				25-30 g/l
Serbest potasy. siy.				25-30 g/l
Potasy. karbonat				100 g/l

Siyanürlü gümüş banyolarında parlaklık tuzu

Çoğunlukla organik olan bazı maddelerin küçük miktarları, birikimlerin şeklini veya yapısını belirgin şekilde etkileyebilir. Elektroliz sırasında adsorpsiyonun katot yüzeyinde gerçekleştiği varsayılabilir olduğundan, ilave edilen bir mol binlerce metal iyonunu etkiler. Genellikle çözeltiye eklenen maddeler istenmezler. Bununla birlikte, sonuç parlak veya düz bir yüzey ise veya iç stres azalırsa, eklenen madde bir kirletici olarak kabul edilmez. Örneğin siyanür gümüş banyosundaki karbon disülfür için aktivasyon aşırı potansiyelinde bir azalma gözlenir. Karbon disülfür ve tiyosülfat, gümüş kaplama banyolarında katkı maddeleri (parlatıcılar) yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok başka malzeme de kullanılmıştır. Bazıları zamlar, şekerler, doymamış alkoller, sülfonatlı alifatik asitler, hindi kırmızısı yağı, rodamin kırmızısı, antimon ve bizmut bileşikleridir. Çoğunluğu kükürt içeren organik bileşikler veya kükürt ve organik bileşiklerin başka reaksiyon ürünleridir. Ayna parlaklığı açısından oldukça arzu edilen birikimler veren çok sayıda tescilli katkı maddesi vardır. Bu tür ürünler, mevcut olduğunda, sadece değerli metal tasarrufu sağlamakla kalmayıp aynı zamanda daha düzgün bir kalınlık temin eden nihai parçanın parlatılması ihtiyacını da ortadan kaldırır (Schlesinger 2010).

Parlaklığı sağlamak için gümüş taneciklerin küçük olması gerekir. Çeşitli patentlerde parlak gümüş banyo formülleri vardır. Bunlarda parlaklık maddesi olarak organik ve anorganik veya kombine tuzlar kullanılır. Örneğin selenyum, tellür tuzları veya organik bağlayıcı karbonsülfür, amonyumtisülfat, yoğunlaştırılmış yumurta akı vs. sayılabilir (Yonar 1979).

Gümüş kaplamada anot

Siyanür gümüş kaplama banyoları oldukça kararludur ve bakımı kolaydır. Katot ve anot akım verimleri %100'e yakındır ve çözelti, uzun süreli çalışmalarda dengede tutulabilir. Bu nedenle yüksek kaliteli gümüş anotların (%99,98 veya daha iyi saflıkta) kullanılması önerilir (Schlesinger 2010).

Gümüş kaplama yapılacak metal yüzeylerin ön işlemden geçirilmesi, gümüş bir flaş eklenmiş olan standart temizleme ve dağlama aşamalarını içerir. Flaş (strike, kısa süreli) banyoları düşük gümüş metal ve yüksek serbest siyanür konsantrasyonları içermelidir. Bu şekilde ana metal tarafından elektrokimyasal yer değiştirme eğilimi büyük ölçüde azalır. Ayrıca, işlem düşük verimli hidrojen aktivasyonunu içerir. Çelik yüzeyler için prosedür, bir çift flaş uygulamaktır: birincisi bir miktar bakır siyanür ile düşük gümüş içeriği içeren bir çözelti ve ikincisi normal bir flaş çözeltisinden oluşur. Dekoratif daldırma kaplama için,

önerilen daldırma süreleri 10-25 saniye arasında değişirken, daha kalın birikimler için 15-40 saniye arasında değişebilir. Ayrıca, kaplanacak nesnenin, flaş veya kaplama banyosuna daldırılmadan önce katodik hale getirilmesi önerilir.

Gümüş banyolarında zengin kaliteli levha gümüş anot kullanılır. Anod askıları ve perçinlerin de gümüş olması gereklidir. Anot akımının katot akımına eşit olması için anot yüzeyi ile katoda asılacak parçaların yüzeylerin toplamı 1/1 oranında olmalıdır. Pratik anot akımı 0,2-0,3 A/dm² olmalıdır. Daha yüksek akım, anodu pasifleştirir. Bu şekilde de anodun çözünürlüğü azalır ve dolayısıyla elektrolitteki metal miktarı azalır.

Elektrolitteki serbest siyanür banyoda zengin gümüş iyonu sağlar. Anot akım randımanı %100'e yakın çıkar. Normal çalıştığında anot kendine has renge sahiptir. Ancak serbest siyanür çoğaldığında gümüş anot taş grisi rengini alır. Serbest siyanür çok azaldığında ise anot siyahlaşır (Schlesinger 2010).

Rodyum Kaplama

Rodyumun tanımı ve özellikleri

Sembölü Rh, atom numarası 45, atom ağırlığı 102,9055, ergime noktası 1960°C, yoğunluğu 12,41 g/cm³ olan beyaz parlak platin grubu metallere biridir. Yansıtma gücü gümüşünün yaklaşık %80 olup ultraviyole ışınlarında gümüşünden üstündür. Rodyumun aksine gümüşün yüzeyi Ag₂S meydana geldiğinden matlaşır. Rodyum ise katıyın matlaşmamaktadır (Vitiello 1995).

Rodyum başta otomotiv endüstrisinde katalitik konvertör üretiminde, kimya teknolojisinde, termokupl yapımında, yansıtıcı özelliğinden dolayı otomobil farlarında, refrektörlerde, elektrik-elektronik sanayiinde vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Matthey 1998). Rodyumun son yıllarda ön plana çıktığı kullanım alanlarından bir diğeri ise baskı devre kartlarının kaplanmasıdır. Çünkü rodyumun kararmaması, ergime derecesinin ve iletkenliğinin yüksek olması bu alanda kullanılmasını sağlamıştır (Yavuz 2008). Rodyum, kuyumculukta gümüş takıların kararmasını önlemek ve aşınma direncini artırmak için elektrolizle rodyum kaplamada (rodaj) kullanılmaktadır. Rodyum kaplama gümüş kaplamanın aksine zamanla kararmaz, beyaz rengini ve parlaklığını kaybetmez (Yonar 1979).

Tablo 18. Rodyumun temel fiziksel özellikleri (Yavuz 2008)

İsim ve Sembol	Rodyum, Rh
Kristal Kafes Yapısı	YMK
Atom Numarası	45
Atom Ağırlığı	102,9 g
Yoğunluk	12,4 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı	1964°C
Buharlaşma Sıcaklığı	3695°C
Oksidasyon Kademesi	1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+
Spesifik Isı	0,242 J/gK
Buharlaşma Isısı	3695°C
Ergime Isısı	21,7 kJ/mol
Young's Modülü	275 GPa
Bulk Modülü	380 GPa
Poisson Oranı	0,26
Brinell Sertliği	1100 MN m ⁻²
Elektrik Direnci	4,3 mΩ cm
Yansıtıcılığı	%84

Rodyum kaplama banyo çeşitleri

Rodyum banyoları sülfürik ve fosforik asit ihtiva ederler. Her ikisiyle de yapılan kaplamalar kaliteli olur. Bu banyolarda genelde her bir litrede 2-2,5 g rodyum vardır. Piyasada bu değerlere yakın kullanıma hazır çözeltiler mevcuttur. Genelde 100 ml'lik hazır çözeltiler halinde satılmaktadır. 100 ml'lik bu çözeltilere 900 ml saf su eklenerek 1 litreye tamamlanarak kaplama banyosu hazırlanır. Banyolar rodyum sülfat veya rodyum fosfat tuzları suyla karıştırılıp asit ilave edilerek hazırlanırlar. Tablo 19'de rodyum kaplama banyo örnekleri görülmektedir (Yonar 1979).

Tablo 19. Rodyum kaplama banyoları

Bileşik	Banyo 1	Banyo 2	Banyo 3
Derişik rodyum çözeltisi	2,5 g/l	15-35 g/l	2 g/l
Saf, derişik sülfürik asit	20 g/l		35 g/l
%85'lik fosforik asit		15-35 g/l	
Saf su	977,5 ml/l	977-963 ml/l	973 ml/l
Sıcaklık	Ortam sıcaklığı	Ortam sıcaklığı	45-50°C
Gerilim	5 V	5 V	2,5-5 V

Rodyum kaplama çözeltilerinin nüfuz etme gücü çok yüksek olup, bu açıdan altın ve gümüşe yaklaşmaktadır. Birkaç saniyede beyaz parlak bir katman oluşmaktadır. Rodyum kaplamada gerek sıcaklık gerekse akım yönünden geniş bir aralığa sahiptir. Nitekim ortam sıcaklığı ile 60°C ve 1-11 A/dm² arası çalışılabilmektedir. Anot olarak platin kaplı titanyum veya tantalyum levha anot kullanılır. Platin çözülmediğinden sürekli kullanılabilir. Kaplama banyosu olarak cam kaplar uygun olmakta, işlemin sıcak yapılması halinde özel camlar tercih edilmelidir. Doğrudan gümüşün kaplanması uygun değildir. Çünkü rodyum kaplama filmi çok ince olduğundan gümüşü uzun süre koruyamaz. Bunun için gümüşle rodyumun arasına alt kaplama olarak parlak nikel kaplama yapılması tavsiye edilir (Vitiello 1995).

Ancak bu çalışmada rodyum kaplama, gümüş kaplama üzerine yapıldığı için buna gerek kalmamıştır. Zaten implant gibi vücutta kullanılacak biyomalzemelerde nikel kaplama kullanımı doğru olmayacaktır. Bu sebeple bu çalışmada 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş (ince) altın kaplama yapılarak üzerine sırasıyla gümüş ve rodyum kaplama yapıldı.

Rodyum kaplamada akım randımanı düşük olup azami %35-40 arasındadır. Bu durum geniş hidrojen çıkışını ve bu da rodyum katmanının sertliğini açıklamaktadır. Genelde kalınlık 0,1 mikron olup işlem dakikanın alt katları kadar sürmektedir. Kaplanan metal sarfiyatı kullanılan akım ve süreye bağlı olarak değişir. Yaklaşık olarak dm² başına 15 mg olabilir. Kaplama işleminden sonra parçalar saf su ile yıkanır, alkole batırılır ve ahşap talaşı ile kurutulur (Vitiello 1995).

Korozyon

Tanımı

Metallerin çoğunluğu doğada bileşik halinde bulunur. Bu bileşikler ve ilave malzemeler kullanılarak metal veya alaşım elde edilir. Elde edilen metal ve alaşımlar ise önceki kararlı halleri olan bileşik hallerine geri dönme eğilimindedirler. Bundan ötürü metaller içinde bulundukları çevrenin elamanlarıyla reaksiyona girip önce iyonik duruma, sonra diğer elementlerle birleşerek bileşik oluşturmaya çalışırlar. Bu reaksiyonlar neticesinde metaller kimyevi değişime veya bozunuma maruz kalırlar. Diğer bir ifadeyle metallerin fiziki, kimyevi vb. hususiyetlerinde arzu edilmeyen bir kısım değişimlerin ortaya çıkmasıdır. Oluşan bu değişiklik sonucu metalden mamul parçaların kullanılmaz hale gelmesi demektir. Bazı uygulamalarda malzemede oluşan bozunma (özellik kaybı) davranışı ve bunun olumsuz davranışlarının ihmal edilmesi tasarım mühendisini bazen istenmeyen sonuçlarla karşı karşıya bırakır (Callister 2015).

Metalik malzemelerin çevresiyle yapmış olduğu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde metalik hususiyetlerini yitirmesine korozyon denir (Yalçın ve Gürü 2010).

Korozyon büyük ekonomik kayıplara ve zararlara neden olmaktadır. Korozyondaki malzeme, emek ve enerji kayıplarının yıllık olarak değeri hesaplandığında, ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin ortalama %5'i kadar olmaktadır. Bu azımsanmayacak boyutta olan ekonomik bir kayıptır. Korozyon sadece maddi kayıplarla sınırlı kalmaz. Bunun yanında çevre kirliliğine de neden olur. Bu itibarla korozyonu önleme prensiplerinin metalik malzemeleri kullanan herkes özellikle bu alanda çalışan teknik personeller tarafından bilinmesi ve uygulanması faydalı olacaktır.

Korozyon, dışarıdan enerji vermeden metal malzemelerin çevresindeki unsurlarla reaksiyona girmeleriyle tabi olarak oluşabilir. Suyun bulunduğu ortamlardaki korozyona “sulu ortam korozyonu” adı verilir. Toprak içinde, atmosferde, suda veya her çeşit sulu kimyasal ortamlardaki korozyonlar örnek olarak verilebilir. Suyun kararlı olmadığı yüksek sıcaklıklarda metallerin gazlarla yapmış oldukları reaksiyon sonucu oluşan korozyona ise “kuru korozyon” denir. Buna örnek, kazanların sıcak gazlarla veya alevle temas eden yerlerinde oluşan korozyon verilebilir.

Korozyon türleri

Homojen dağılımlı korozyon

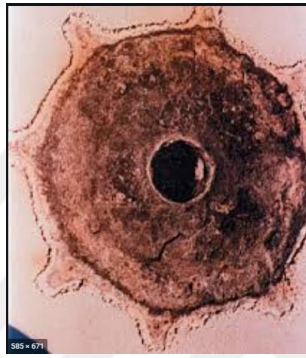
Kısaca homojen korozyon elektro-kimyasal korozyonun bir türü olup, reaksiyon malzeme yüzeyine eşit yoğunlukta (üniform) etki eder ve geride tufal (oksit tabakası) kalır. Mikro ölçekte anodik ve katodik reaksiyonların belli bir bölgede değil, tüm yüzey üzerinde rastgele oluşur. Demir ve çeliğin paslanması gümüşün kararması en çok karşılaştığımız örnekleridir (Callister 2015).

Metal parçaların yüzeylerinde birbirine yakın durumda olan mikroanot ve mikrokatot bölgeleri arasında elektrokimyasal bir olay sonucu oluşan ve en yaygın korozyon türüdür. Anot ve katot bölgelerinin devamlı olarak yer değiştirmeleri sonucu oluşan korozyon homojendir ve oluşan korozyon hızı sabittir. Bu korozyon genellikle açık havada veya homojen ortamlardaki az alaşımlı çelikler, alaşımsız çelikler, galvanizli çelikler, çinko ve belirli seviyede bakır ve alaşımlarında rastlanır. Bu korozyonda diğerlerine göre daha çok metal kaybına uğrar. Fakat homojen dağılımlı korozyon hızı basit testlerle tespit edilerek korozyona maruz kalan parçaların kullanma ömürleri tahmin edilebilir. Bu sebeple homojen dağılımlı korozyonun çok tehlikeli olmadığı kabul edilir. Bu korozyon yüzey kaplama ve

katodik koruma metotlarıyla kontrol altına alınabildiği gibi, korozyon önleyici madde kullanılarak ta hemen hemen önlenabilir.

Galvanik korozyon

Farklı cins metal veya alaşımların birbirine temas eden yüzeylerinde oluşan korozyon türü olarak karşımıza çıkar. Bunda aktifliği daha yüksek olan metalde korozyon hızı daha çok, aktifliği daha düşük (soy) olan metallerin korozyonu yavaşdır veya büsbütün önlenabilir. Buna örnek vermek gerekirse çelik ve bakır boruların birleştiği yerlerde ve deniz suyunda pirinç malzemelerle bitişik olan çelik vidalarda olan korozyondur. Şekil 8’de bir çelik malzeme ile magnezyumun teması sonucu oluşan galvanik korozyon görülmektedir.



Şekil 8. Çelik malzeme ile magnezyumun teması sonucu oluşan galvanik korozyon

Galvanik korozyonun hızı, elektrolit içindeki katot-anot yüzey alanıyla ilgilidir. Belirli bir katot alanı için anodun küçük olması halinde, büyüğe nispeten daha hızlı korozyon oluşacaktır. Galvanik korozyonu önlemek için:

- Farklı iki metal birlikte kullanılacaksa, galvanik serideki birbirine yakın olanlar tercih edilmelidir.
- Benzer olmayan metaller bir arada kullanılacaksa temas yüzeyleri izole edilmelidir.
- Anot alanı katoda göre mümkün olduğunca büyük alınmalıdır (Callister 2015).

Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu

Bu tür korozyon parça yüzeylerinde çok ufak çukurcuk (pit) olarak ortaya çıkar. Meydana gelen çukurcukların boyutu ve sıklığı malzemenin cinsine ve bulunduğu çevreye göre değişir. Oyuklanma korozyonu sonucu oluşan malzeme kaybı, homojen dağılımlı korozyon kaybindan daha düşüktür. Fakat oyuklanma korozyonuna maruz kalan parçalar kısa sürede delinip kullanılmaz duruma gelebilirler. Bunun yanında çukurcuk dip kısımlarında oluşan gerilim yığılması da malzemede çatlaklara yol açabilir. Sıklıkla karşımıza çıkması, zor kontrol edilmesi ve metal malzemelerde bozunuma yol açması nedeniyle en tehlikeli

korozyon olarak görülür. Çukurcuk (oyuk) ilk olarak yüzeyde bulunan bir çatlakla vb. kusurla veya bileşimdeki değişimden ortaya çıkabilir. Yapılan araştırmalar sonucu parlatılmış olan yüzeylerin çukurcuk korozyonuna daha dayanımlı olduğu tespit edilmiştir. Oyuk korozyonuna karşı dirençleri düşük olan paslanmaz çeliklere, %2 molibden katılırsa önemli derecede korozyona karşı olan dirençleri artacaktır (Callister 2015). Bu korozyon türü klor ve brom iyonlarını ihtiva eden nötr ortamlarda karşılaşılır. Deniz suyunda sodyum klorür ve oksijence zengin olması cihetiyle bu korozyonun oluşumuna iyi bir ortamdır. Örneğin deniz suyuna düşen paslanmaz çelik parçalar kısa sürede çukurcuk korozyonu sonucu bozunuma uğrarlar. Hareketli ortamlara nispeten durgun ortamlar çukurcuk korozyonunu yavaşlatır. Örneğin deniz suyunun pompalanması işinde kullanılan çelik parçalar devamlı şekilde çalışmaları durumunda korozyona olan dirençleri daha fazla olurken, çalıştırılmadıklarında ise çabucak korozyona uğrarlar (Savaşkan 2018).

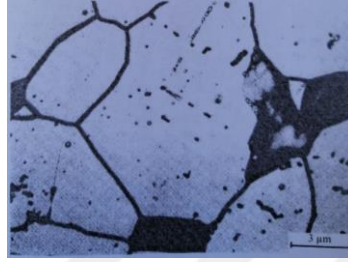
Aralık korozyonu

Dar aralıklarda oluşan korozyon türü olup birbirine temas eden malzemelerin aynı olması gerekmez. Biri metal veya alaşım olurken diğeri cam veya plastik olabilir. Aralık korozyonu malzemedeki çatlak, tufal, kir vb. gibi katmanlarının altında yada makine aksamalarının birleştirilmesi sırasında oluşan aralık ve dar bölgelerin içinde başlar. Gözden uzak yerlerde olduğu için kolaylıkla fark edilmeyebilirler. Aralık korozyonu aralık içindeki elektrolitteki oksijenin yetersiz olmasıyla oluşur. Aralığın dışı atmosferle temasta olduğu için oksijen yönünden zengindir. Fakat elektrolit, aralığın hava almasını engelleyerek elektrolit içindeki oksijen miktarı farklı oranlarda olur. Aralık dışındaki bölgede bol miktarda oksijen bulunmasıyla burası katot, iç bölgesinde ise oksijenin az olması nedeniyle anot görevi yüklenir. Böylece söz konusu aralık, korozyona uğrar (Savaşkan 2018).

Taneler arası korozyon

Bu korozyon kristal tane sınırları civarında oluşan bir bozunumdur. Ergiyik halde olan bir metalin katı hale geçmesi ya da katı durumdaki metalin ısı işlemleriyle metalin tane sınırlarında korozyon açısından bir kısım bozukluklar oluşur. Bu durumda metal korozyon ortamına girerse bahsedilen bu kısımlarda taneler arası korozyon oluşur. Bu korozyon taneler arası bir safsızlıktan örneğin metalin içinde bulunması gereken bir alaşım elementinin olmamasından ya da fazla olmasından kaynaklanır. Alüminyum içinde az miktarda çökelmiş olan demir bu tür korozyona sebeptir (Yalçın ve Gürü 2010). Tane sınırlarındaki çökeltme hızlı olduğundan tane sınırlarına yakın kısımlar çökeltiyi meydana getiren elementlerce fakirleşir. Bu korozyon sonucu taneler şeklini ve bütünlüğünü muhafaza ederken taneler

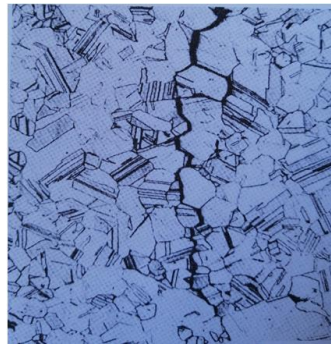
arasındaki bağ bozunuma uğrar. Bu korozyon türü daha ziyade paslanmaz çeliklerde ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür (Savaşkan 2018). Çelik alaşımları 500-800°C arası uzun bir süre ısıtıldıklarında korozyona uğrar. bu korozyon paslanmaz çeliklerin kaynağında kaynak bozunması olarak ifade edilen ciddi bir probleme neden olur (Callister 2015). Örnek verilirse östenitik paslanmaz çelik taneler arası korozyona uğradığında elle ezilerek ufalanabilir. Şekil 9'da kaynar haldeki sülfat veya sülfürik asit çözeltilerinde tutulan bir paslanmaz çelikte oluşan korozyon görülmektedir.



Şekil 9. Kaynar haldeki sülfürik asit çözeltisinde tutulan bir paslanmaz çelikte oluşan korozyon

Gerilmeli korozyon

Gerilmeli korozyon isminden de anlaşılacağı gibi, korozyon ve gerilme tesiri altında kalan malzemelerde oluşan bozunum olarak tarif edilebilir. Bu korozyon, metal ve alaşımların tane sınırlarında çatlak meydana getirerek malzemenin dayanımını düşürür. Korozyon parça yüzeyindeki çatlaklarda ya da gerilme yığılmasına sebebiyet veren geometrik düzgünsüzlüklerde başlar. Bu korozyonun en bariz hususiyeti kimyevi ve mekaniksel tesirlerin birbirlerini desteklemesidir. Gerilmeli korozyon korozif ortamlarda bulunan metal ve alaşımların çekme gerilmesi tesiriyle çatlak oluşumu ve ilerlemesi şeklinde ortaya çıkar. Şekil 10'da bir pirinç parçada oluşan çatlaklar hem gerilmenin hem de korozyonun etkisiyle belirli hızla ilerler. Sonunda malzeme uygulanan yükü taşıyamayacak duruma geldiğinde kopar (Savaşkan 2018).



Şekil 10. Pirinç bir mazemede gerilmeli korozyon çatlağının görünümü

Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek maksadıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir kısmı aşağıda kısaca belirtileceği üzere, alaşım elementi ilave etme, saf metal kullanma, ısıtma işlemi, katodik koruma, uygun tasarım, korozyon önleyici (inhibitör) kullanma ve yüzey kaplama olarak sayılabilir.

Alaşım elementi katma

Bazı metallere alaşım elementleri ilave edilerek korozyon direnci iyileştirilebilir. Mesela östenitik paslanmaz çelikler 880-1380°C sıcaklıklar arasında soğutulduklarında tane sınırlarında krom karbürler birikir. Böylece çelik taneler arası korozyona karşı hassas hale gelir. Bunu önlemek için ya kararlı karbürler meydana getirmek ya da karbür oranını düşürmek gerekir. Çeliği kararlı hale dönüştürmek amacıyla içine titanyum ve kolombiyum ilave edilir. İlgileri karbona karşı yüksek olan bu elementler, yüksek sıcaklıklarda östenit fazında çözünmeyen kararlı karbürler meydana getirirler. Bunun akabinde krom ile birleşebilecek çok az miktarda karbon kalır ve krom karbür oluşumu büyük ölçüde engellenir. Bu suretle çelik daha kararlı hale getirilmiş sayılır. Bir kısım alaşım elementleri malzeme yüzeyinde gözeneksiz oksit tabakası meydana getirerek malzemenin korozyon direncini artırır. Örneğin paslanmaz çeliğe ilave edilen molibden, bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır (Savaşkan 2018).

Saf metal kullanma

Homojensizlikleri azaltmak veya asgariye indirmek için yüksek saflıkta metaller kullanılır. Böylece metalin farklı bölgeleri arasındaki gerilim farkı en az seviyeye indirilmesiyle oyuk korozyonu büyük oranda giderilebilir. Böylece parçanın bozunuma karşı direnci artırılmış olur.

Malzemeye ısıtma işlemi uygulama

Döküm parçalarının birçoğunda segregasyon ortaya çıkar. Bunun için parçalara homojenleştirme, kararlı hale getirme ve çözündürme- su verme- yaşlandırma gibi ısıtma işlemleri uygulanarak içyapıları homojen duruma getirilerek korozyon dirençleri artırılır. Soğuk olarak işlenmiş olan metal ve alaşımların korozyon dirençlerini artırmak içinde yeniden kristalleşme ve gerilim giderme işlemleri tatbik edilir (Savaşkan 2018).

Katodik koruma

Korozyondan korunması istenen metal veya alaşımların galvanik bir pil oluşturmaları prensibine dayanır. Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birinde korozyondan korunmak istenen metal kendisinden daha aktif olan yani daha üstte olan başka bir metal ile birleştirilerek galvanik çift meydana getirilir. Diğerinde ise korozyondan korunmak istenen parça, harici doğru akım kaynağı kullanılarak katot yapılır. Bu yöntemde anot olarak magnezyum ve çinko kullanılır. Gemilerin katodik yöntemle korunması için magnezyum ve çinko anotlar bağlanır. Ev ve endüstriyel su ısıtıcıları ile su tanklarının korunmasında ise genellikle magnezyum anotlar kullanılır. Dış akım kaynaklı katodik koruma metodunda ise anot olarak grafit, karbon ve platin gibi asil malzemeler kullanılır. Bu durumda gerilim kaynağı vasıtasıyla doğru akım verilir ve korunmak istenen malzeme katot yapılır. Katodik korumada korunmak istenen metal doğru akım kaynağının negatif (-) ucuna, anot malzemesi ise pozitif (+) ucuna bağlanır. Böylelikle oluşturulan pil sayesinde anot çözünür ve katod korunur (Savaşkan 2018).

Uygun tasarım

Parçanın korozyona uğramasını önlemek veya en asgari seviyeye düşürmek amacıyla tasarımın doğru şekilde yapılması gerekir. Elektromotor kuvveti serisinde birbirlerine uzak olan elementler birbirleriyle temas ettirilmemeli, şayet bu mümkün değilse galvanik korozyonun önüne geçilmesi için parçaların birbirlerine temas ettikleri yerlerde plastik veya iletken olmayan malzemeler kullanılmalıdır. Çeliğe göre alüminyum daha fazla anot olması cihetiyle, çelik levhaların birleştirilmesinde alüminyum perçin kullanılırsa korozyona uğraması beklenir. Tersî durumunda yani alüminyum levhaların birleştirilmesinde çelik perçinler kullanılması halinde alüminyum levhada galvanik korozyon oluşarak perçinlerin gevşemelerine sebebiyet verir. Parçaların cıvata ve perçinle birleştirilmelerinde temas yüzeyleri iletken olmayan bir malzeme ile izole edilerek teması önlemek yada bu temas eden bölgeler önce çinko kromat sonra alüminyum boya sürülerek korozyon engellenebilir (Savaşkan 2018). Kaynaklı birleştirmelerde kaynak elektrodu, ana metalle aynı bileşimde olacak şekilde seçilmelidir. Genellikle demir veya bakır malzemeye yapılmış olan lehimin dip kısmında korozyon hızlıdır. Su doldrulan tankların tamamen dolu veya boş olması oksijenin katodik tesiri azaltılarak, bu kapların korozyona karşı dayanımları yükseltilir (Onaran 2000).

Korozyon önleyici (inhibitör) kullanma

Korozif etkiyi önlemek veya azaltmak için kullanılan maddelerdir. Bunlar metal yüzeyinde koruyucu bir örtü meydana getirerek korozyonu engellerler. İnhibitörler ortama

nispeten düşük oranlarda katıldıklarından korozyon etkisini azaltan maddelerdir. Doğal olarak kullanılacak inhibitörlerin çeşidi, alaşıma ve korozif ortama göre değişir. İnhibitörlerin etkinliği çeşitli usullerle izah edilebilir. Bazıları reaksiyona girerek çözeltideki aktif rol oynayan kimyasal maddeyi önemli oranda ortadan kaldırırlar. Diğer bazı inhibitörlerin molekülleri korozyona uğrayan parçanın yüzeyine bağlanır oksidasyonu engeller ya da yüzeyde çok ince koruyucu bir film tabakası teşkil eder (Callister 2015). Binalardaki kalorifer tesisatındaki suya ve otomobil radyatörlerinin içine konulan antifirize inhibitör ilave edilir. Yine korozyona maruziyeti söz konusu olan ortama oksitleyici maddeler konularak krom, alüminyum ve mangan gibi metallerin yüzeylerinde oksit tabakası oluşturarak korozyondan korunmaları sağlanır (Savaşkan 2018).

Metal kaplama

Metaller elektrokaplama, sıcak daldırma, mekanik kaplama ve difüzyon gibi metotlarla yapılır. Uygulamada en çok korozyondan korunma amacıyla çinko ya da alüminyum kaplamalar kullanılır. Sıvı metale daldırmak suretiyle çelik malzemenin çinko, kalay, kurşun, kadmiyum alüminyum ile kaplanır ve bunun çok geniş uygulama alanları mevcuttur. Bilindiği üzere çelik malzemelerin çinko ile kaplanması işlemine kısaca galvanizasyon denir. Nikel kaplamalar genelde krom, gümüş altın ve rodyum kaplamalara alt kaplama olarak yapılır. Nikel korozyona dirençlidir fakat atmosfer ortamda zamanla matlaşabilir. Bakır kaplamalar, bilhassa çinko esaslı döküm parçalarına yapılan nikel ve krom kaplamalara alt kaplama olarak yapılır (Savaşkan 2018).

Kaplamalar parça yüzeyinde oksitlenmeye, korozyona, aşınmaya karşı yüzey modifikasyonlarını geliştirmek için önemli bir işlemdir. Kaplama metal ile çevresi arasında bir bariyer oluşturarak veya içerisindeki korozyon önleyici kimyasalların sayesinde bir taban malzemeyi koruyabilirler (Gavgalı vd. 2007).

Metal olmayan kaplamalar

Metal malzemelerin korozyondan korunması ve güzel görünmeleri amacıyla boya veya organik maddeler kullanılır. Boya, vernik gibi maddeler malzeme üzerine sürülerek yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturulur. Böylece soyulma, çizilme ve çatlama olmadığı sürece, bu tabaka malzemeyi korozyondan korur.

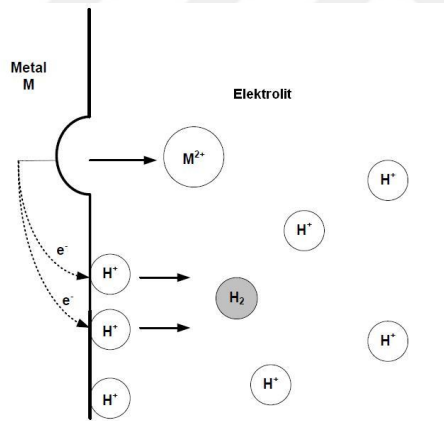
Bu kaplama sınıfında yer alan en çok ve en ekonomik yöntem polimer esaslı boyalarla yüzeyi kaplamaktır. Çelik parçalarda yüzey fosfatlama işlemi ile kaplanır. Fosfat tabakası yüzeyi muhafaza ettiği gibi boşluklu olduğundan boyayı emerek yüzeye daha iyi yapışır (Onaran 2000).

Metal malzemeler içinde bulundukları ortamla reaksiyona girerek toz ve oksit filmi oluşur ve bu tabakalar bir koruyucu kaplama görevi görürler (Savaşkan 2018).

Elektrokimyasal parametreler ve yöntemler

Korozyon hızının tespit edilmesinde sıkça elektrokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Korozyonda anot ile katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik vücuda getirir. Bu değişime bağlı olarak korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli ölçülebilir. Elde edilen değerler zamana bağımlı olarak eğriler meydana getirir. Bu eğriler sayesinde korozyon hızını bulmak mümkün olur.

Elektrik akımı meydana getirildiğinde elektrodun potansiyeli de değişime uğrar. Bu değişime polarizasyon denir. Bu husus Şekil 11’de şematik olarak belirtilmiştir. Metalin elektrolitte çözünmesi ve meydana çıkan ürünler görülmektedir. Korozyona uğrayan metal ortama metal iyonlarını verir. Elektrodun oksitlenmesi sonucu oluşan iyonlar, katodik reaksiyonlarla bitirilmektedir. Hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle birlikte elektrolitte hidrojen gazı açığa çıkmaktadır.



Şekil 11. Korozyon olayının meydana gelişinin şematik olarak gösterilmesi

Korozyon reaksiyonları sırasında elektrolite geçen metal çözünmesi veya iyonizasyon pozitif yüklerin artmasına ve çözünen bölgelerin potansiyelinin daha pozitif değerlere ötelenmesine sebep olmaktadır. Negatif yüklenme dolayısıyla H₂ gazı açığa çıkma potansiyeli negatif değerlere doğru sapmasına sebep olur (Onaran 2004).

Açık devre korozyon potansiyeli

Zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülen OCP değerleri kullanılarak paslanmaz çelik, alüminyum alaşımları, bakır alaşımları ve diğer pasif alaşımlarla ilgili bilgiler elde edilir. Birçok bilimsel çalışmalarda farklı metallerin korozyon potansiyelindeki değişimleri incelenmiştir. Korozyon potansiyelindeki değişim, sulu ortamlarda biyofilmin bölgesel

korozyona uğraması ile ilgili ipuçları vermektedir. Biyofilm mevcudiyetinde korozyon potansiyeli, paslanmaz çelikte +400 mV SCE değerinden daha yüksek değerlere çıkmıştır. Korozyon direnci daha düşük olan 300 serisi alaşımlarda korozyon potansiyeli daha negatif değerlere düşmüştür. Mo ilave edilmiş paslanmaz çeliklerde, titanium alaşımlarında ve süper alaşımlarda korozyon potansiyeli daha yüksek değerlere kaymaktadır (Dexter 2005).

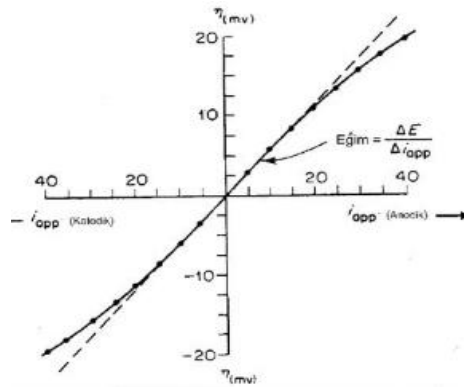
Lineer polarizasyon direnci

Diğer yöntemlere oranla daha küçük potansiyeller uygulanarak korozyon hızı bulunur. Korozyon potansiyelinin -10 mV ila +10 mV arasında tatbik edilmesi sonucu elde edilen polarizasyon eğrilerinde, dış akım yoğunluğu ile aşırı gerilim arasında lineer bir değişim (Şekil 12) gösterir.

Polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeli yakınındaki lineer bölgedeki eğim, polarizasyon direncini verir. Daha açık bir ifadeyle uygulanan potansiyelin, uygulanan akıma oranına ($\Delta E/\Delta I$) polarizasyon direnci (R_p) denir. Deney sonucu tespit edilen bu polarizasyon direnci korozyon hızının bulunmasında kullanılabilir. Bu maksatla Stern-Geary tarafından bulunan bu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,3 \cdot R_p (\beta_A + \beta_C)} \quad (2.31)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_A ve β_C ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleri şeklinde ifade edilir (Yalçın ve Gürü 2010).



Şekil 12. Lineer polarizasyon direnci eğrileri (Yalçın ve Gürü 2010).

Bu metotla diğer metotlarla tespiti imkânsız olan çok küçük ve anlık korozyon hızları bile çok kısa zamanda ölçülebilir. Bunun yanında çok koroziv ve direnci çok büyük ortamlarda ölçümler zor olur ve bunlar çok hatalı olur. Bu nedenle yüksek dirençli ortamlarda yapılan ölçümlerde başarılı olarak kullanılabilen alternatif akım empedansı yöntemi ise çok

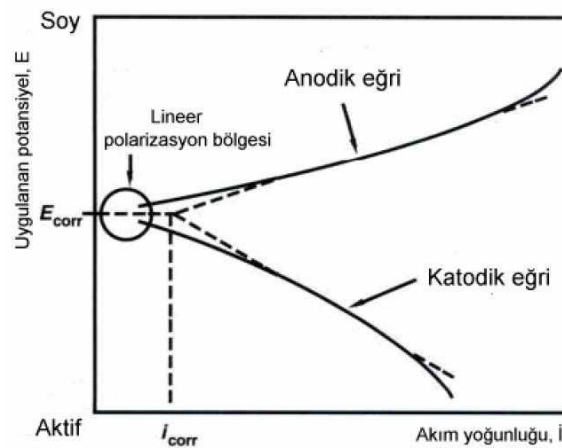
daha iyi sonuçlar verilmektedir. Ölçümlerin korozyon potansiyeli civarında yapılmasıyla yüzey polarize edilmediğinden tekrarlanabilirliği yüksektir (Erbil 1984).

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edildikten sonra polarizasyon direnci ölçümleri kullanılarak oluşan eğim hakkında bilgi sahibi olunur (David 1997). Bu metotla 0.1 mpy civarında çok küçük korozyon hızları çok kısa sürelerde ölçülebilmektedir.

Tafel ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinde belirli potansiyel aralığında anodik ve katodik eğriler ile logaritmik akım yoğunluğu bulunur. Korozyon potansiyeli, çalışma elektrodun referans elektroda karşı olan potansiyel değişiminden meydana çıkar. Katodik polarizasyon değerlerini ölçmek daha kolay olduğu için tercih sebebidir. Uygulamalarda korozyon hızı akım ile artmaktadır. Tafel eğrisi ve içindeki değişkenler aşağıda Şekil 13'te verilmiştir.

Tafel eğrisi incelendiğinde düşük akımlarda lineer değilken akımın artmasıyla birlikte lineerlik de artmıştır. Korozyon potansiyelinden bir kaç mV yukarısı genellikle daha lineerdir. Akımın lineer olarak değiştiği bölgeler Tafel bölgesi olarak ifade edilir. Anodik eğride metalin çözünmesi ve katodik eğride hidrojen gazı meydana gelmektedir. Bu şekilde yapılan polarizasyon ölçümlerinden korozyon hızını bulabilmek için Tafel bölgesi ekstrapole edilir yani bu çizgiden bir eğim çizgisi geçirilir ve anodik bölge ile kesiştirilir. İki bölgenin kesişim noktasının yatay bileşeni korozyon akımını, dikey bileşeni ise korozyon potansiyelini verir. Korozyon potansiyelinde hidrojenin çıkış hızı metalin çözünme hızına eşittir. İdeal şartlarda Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu ağırlık kaybı metoduyla eşdeğerdir. Bu yöntemle oldukça düşük korozyon hızlarını daha kısa zamanda ölçmek olasıdır. Ölçüm hızlı olmasına rağmen sonuçların doğruluk değeri yüksektir. Tafel ekstrapolasyon metodu sadece tek bir indirgenme reaksiyonu ihtiva eden sistemlere uygulanabilir. Çünkü birden fazla indirgenme reaksiyonu Tafel bölgesinin bozulmasına sebep olur (Dexter 2005; Onan 2010)).



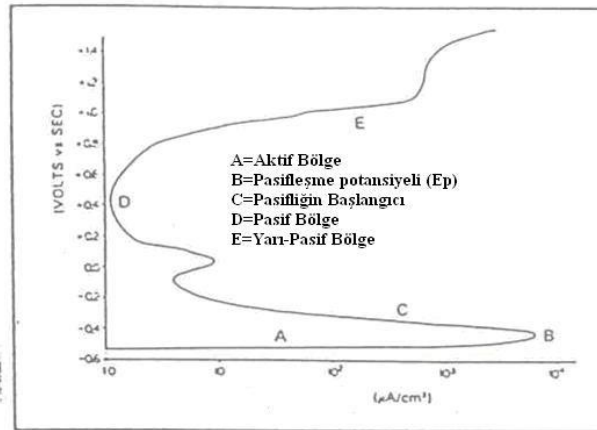
Şekil 13. Tafel eğrisinin şematik olarak gösterilmesi

Tafel extrapolasyon yönteminin sunduğu üstünlükler şunlardır: Düşük korozyon hızlarının ölçülebilmesi, uygun şartlarda bu yöntemin doğruluğu, konvansiyonel ağırlık ölçüm yöntemlerine göre eşit veya daha iyi olması, korozyon hızında olan ani değişimlerin tespit edilebilmesi ve korozyon hızıyla doğrudan ilişkili olan korozyon akımının direkt ölçümüne imkân sağlaması (Popov 2002).

Potansiyodinamik tarama yöntemi

Potansiyodinamik tarama yöntemi bakır alaşımlarına ve çeliklere uygulanabilmektedir. Bu yöntemden faydalanarak şu önemli bilgiler elde edilir: Pasif bölgedeki korozyon hızı ölçülür, farklı çözeltilerde malzemenin kendiliğinden pasifleşme eğilimi hakkında bilgi verir ve numunenin pasif kaldığı potansiyel bölgesinin bitişi tespit edilir (Popov 2002).

Metallerin korozyon davranışı ile ilgili bilgileri önceden elde etmek mümkündür. Koruyucu ya da pasif film oluşumu ile ilgili veriler elde edilir. Tarama hızı deneysel değişkenlerin başında gelir. Yüksek değerlerde (60 mV/s) tarama hızı kullanıldığında anodik aktivitesi yoğun yerler tespit edilebilir. Düşük değerde (1 mV/s) tarama hızlarında aktif olmayan anodik bölgeler tanımlanmaya çalışılmaktadır. Film oluşumunun düşük tarama hızında meydana gelmesi için gerekli olan süreye izin vermektedir. Tarama hızının düşük olması metal yüzeyinde maksimum stabiliteyi sağlamasına karşın biyofilmdeki ya da çevredeki değişim olasılığını artırır (Dexter 2005).



Şekil 14. Potansiyodinamik tarama yöntemi ile metalin korozyon davranışı

Alternatif akım empedans yöntemi

Metal-çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olan elektriksel devreden faydalanılarak bulunan R_p değerleri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak korozyon hızı hesaplanır. Elektriksel

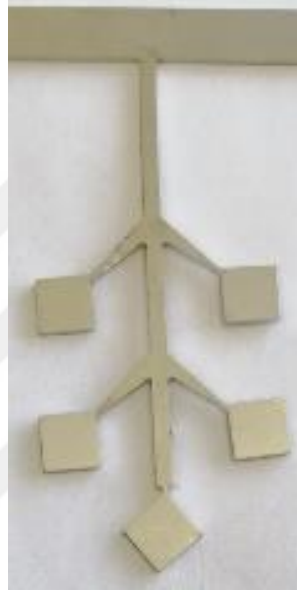
eşdeğer devreler, metal yapısına ve çalışılan ortama bağlı olarak farklılık gösterdiklerinden, R_p 'nin hesaplanması her zaman kolay değildir.



MATERYAL ve YÖNTEM

Altlık Malzeme

Sunulan tez çalışması çerçevesinde 316L paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. Numune boyutları 1,5x10x10 mm ölçülerinde lazer kesimle kesilerek hazırlanmıştır. Numuneler Şekil 15’de görüldüğü üzere salkım şeklinde kesilerek kaplama için altlık malzeme hazırlanmıştır.



Şekil 15. Lazerle kesilerek hazırlanmış olan salkım şeklindeki 316L paslanmaz çelik altlık numuneler.

Altlık malzemesi olarak kullanılan numunelerin kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilmiştir. Yukarıda verilen ölçülerde kupon halinde kesilen dört adet numunelere kaplama işleminden önce sırasıyla şu ön işlemlere tabi tutulmuşlardır. Paslanmaz çelik 316L SS numuneler 80°C de 5 dakika ultrasonik temizleme, 40°C’de 4,0 Volt verilerek önce 1 dakika anodik daha sonra 1 dakika katodik olarak elektrolitik yağ alma ve %15 H₂SO₄ ile 15-20 saniye asitli dağlama işlemleri yapılmıştır.

Kaplama Numunelerinin Hazırlanması

Flaş kaplama

Ön işlemlerin ardından numunelerden biri referans numunesi olarak ayrıldıktan sonra kaplama yapılacak diğer üç adet numuneye alt kaplama (flaş kaplama) olarak Mervesan marka MS-305 model adlı güç kaynağı cihazıyla, 0,7 µm kalınlığında altın kaplama yapılmıştır. Galtek firmasına ait altın kaplama (Auruna 311) banyosunun çalışma şartları

şöyledir: Akım yoğunluğu $2,0 \text{ A/dm}^2$, banyo sıcaklığı 40°C , pH 0,6 ve banyodaki altın miktarı 4,0 g/l dir.

Flaş Altın+Gümüş Kaplama (Ag-1) numunesi

Auruna 311 altın kaplı olan numunenin üzerine siyanürlü gümüş kaplama (Arguna 621) yapılmıştır. Elektro kaplama işlemleri Mervesan marka MS-305 model adlı güç kaynağı cihazıyla, Umicore marka siyanürlü hazır gümüş banyosunda (Arguna 621) $10,8 \mu\text{m}$ kalınlığında kaplama yapılmıştır. Kaplama deney şartları şu şekildedir: Akım yoğunluğu $1,5 \text{ A/dm}^2$, banyo sıcaklığı 25°C , pH>12 ve banyodaki gümüş miktarı 40,0 g/l dir.

Flaş Altın+Gümüş+Rodyum Kaplama (Rh-1) numunesi

3 no'lu flaş + gümüş kaplı numuneye üst kaplama olarak rodyum kaplama (Rhoduna J1) yapılmıştır. Yine aynı firmaya ait sülfat esaslı rodyum hazır banyosu (Rhoduna J1) ile yaklaşık $0,01 \mu\text{m}$ kalınlığında film kaplama yapılmıştır. Kaplama banyosu, Galtek firmasından 100 ml konsantre olarak satın alınan rodyum çözeltisine 900 ml damıtık saf su ilave edilerek iyice karıştırılarak hazırlandı. Rodyum kaplama deney şartları şöyledir: Akım yoğunluğu $1,0 \text{ A/dm}^2$, banyo sıcaklığı 40°C , pH<12 ve banyodaki rodyum miktarı 2,0 g/l dir.

Flaş Altın+Bakır+Gümüş Kaplama (Cu-1) numunesi

Flaş kaplanmış 4. no'lu son numuneye ise asitli bakır banyosunda $22 \mu\text{m}$ kalınlığında bakır kaplama yapılmıştır. Kaplama banyosu 220 g/l bakır sülfat ile 30 g/l sülfürik asit bileşiminden oluşmuştur. Deney şartları ise: Kaplama voltajı 1,1 (0,8) V, akım yoğunluğu 0,4 (0,3) A, banyo sıcaklığı 25°C , pH 1,0 ve süre 12 dakikadır. Bakır kaplama yapıldıktan sonra yukarıda (Ag-1) izah edildiği üzere aynı şekilde gümüş kaplama yapılmıştır. Ancak bu numenede gümüş kaplama kalınlığı $22 \mu\text{m}$ alınmıştır.

Aşağıda Şekil 16'de sırası üzerine 316L işlem görmemiş paslanmaz çelik taban (referans) numunesi (a) ile flaş altın kaplama üzerine gümüş kaplama (Ag-1) numunesi (b), gümüş+rodyum kaplama (Rh-1) numunesi (c) ve bakır+gümüş kaplama (Cu-1) numunesi bir arada verilmiştir.



Şekil 16. 316L paslanmaz çelik referans numunesi (a) ile flaş Au (b) Ag-1 (c), Rh-1(d) ve Cu-1 (e) numunelerine ait resimler.

XRD Analizleri

Kaplama işlemine tabi tutulan numunelerin yapısal özelliklerini tespit etmek için X-Işını kırınım analizleri yapılmıştır. Bu analizler $\lambda=1.54443 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip, maksimum 25°C 'ye kadar $0,05^\circ$ adım hızıyla Cu-K α radyasyon kaynağı (40 mA, 45 kV) kullanılarak yapılmıştır. Analizde Şekil 17'de verilen PANalytical marka, Empyrean model X-Ray Difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD sonuçları, PANalytical X'Pert HighScore yazılımında, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) verileri esas alınarak analiz edilmiştir.



Şekil 17. X-ışını difraktometre cihazı

SEM ve EDS Analizleri

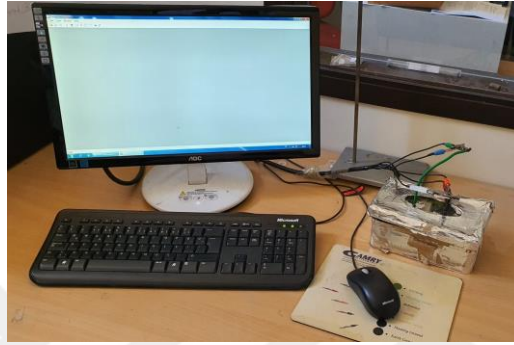
Kaplama numunelerinin yüzey morfolojileri korozyon öncesi ve sonrasında mikroyapısal karakterizasyonu için Şekil 18'de gösterilen Zeiss-Sigma 300 model taramalı elektron mikroskobu (SEM cihazı) kullanılmıştır. Kaplama numunelerinin yüzeylerinin farklı noktalarından farklı büyültmelerde görüntüler alınmıştır. İncelen numunelerin kimyasal kompozisyonunu tespit etmek amacıyla SEM cihazına bağlı olarak çalışan EDAX-Element marka enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) sistemi kullanılmıştır.



Şekil 18. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numunelerin Korozyon Testleri

Hazırlanan kaplama numuneleri (daha ziyade biyomalzeme olarak kullanılacağı düşünüldüğünden) vücut içindeki durumunu tespit edebilmek için Ringer sıvısında korozyon testine tabi tutulmuşlardır. Deneyde aşağıda Şekil 19’te verilen potansiyostat (Gamry PC114/750) cihazı kullanılarak potansiyo dinamik polarizasyon (PDS) yöntemi ile yapılmıştır. Deney üç elektrot sistemine göre referans elektrot olarak (RE) Ag/AgCl, karşıt elektrot (CE) olarak karbon (C) ve çalışma elektrodu (WE) olarak ta kaplanmış olan numuneler (iş parçaları) kullanılarak yapılmıştır.



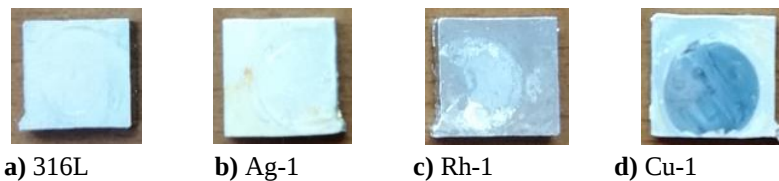
Şekil 19. Numunelerin korozyon deneyinin yapıldığı potansiyostat cihazı

Deneyde elektrolit olarak kullanılan 37°C sıcaklıktaki Ringer solüsyonunun kompozisyonu Tablo 20’de verilmiştir.

Tablo 20. Ringer solüsyonu kompozisyonu

Bileşik	NaCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	KCl
Miktar (g/lt)	8,6	0,33	0,30

Numuneler, deneyden önce açık devre potansiyeline (OCP) ulaşması için 5000 sn süre ile çözelti içerisinde bekletilmiştir. Elektrolitik dengenin temin edilmesinden sonra 1mV/sn tarama hızıyla -0,5 volt katodik potansiyelden başlayarak +2,0 Volt’a kadar polarize edilmiştir. Deneyde kullanılan taban malzemenin yoğunluğu 8 gr/cm³, eşdeğer ağırlığı 19,652 ve numunelerin korozyon alanı 0,38 cm² dir. Aşağıda Şekil 20’de korozyon sonrası sırasıyla 316L paslanmaz çelik numune (a) ile flaş altın kaplama üzerine gümüş (Ag-1) kaplama (b), gümüş+rodyum (Rh-1) kaplama (c) ve bakır+gümüş (Cu-1) kaplama (d) numunelerinin resimleri verilmiştir.



Şekil 20. Korozyon sonrası 316L paslanmaz çelik referans numunesi (a) ile Ag-1 (b), Rh-1 (c) ve Cu-1 (d) numunelerine ait resimler

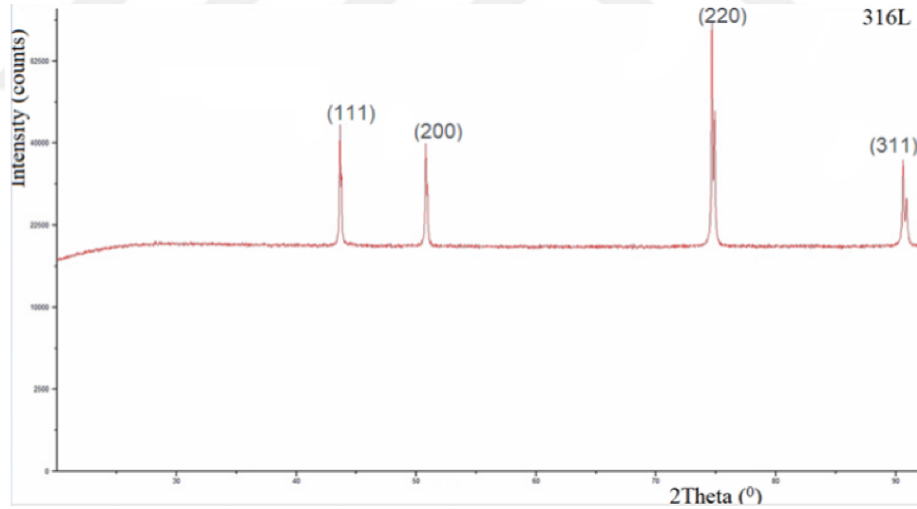
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

XRD Analiz Sonuçları

Kaplanmamış (taban) ve kaplanmış numunelerin XRD analizleri Grazing Incidence (GI) metoduyla alttaştan herhangi bir veri almadan analizleri yapılarak XRD grafikleri elde edilmiştir. Numunelere ait grafikler öncelikle ayrı ayrı verildikten sonra birbirleriyle karşılaştırmak için en sonunda bütün numunelere ait grafikler tek grafik üzerinde birleşik olarak sunulmuştur. Bu piklerin hangi düzlemlere karşılık geldiği Panalytical HighScore Plus veritabanındaki standart XRD kartlarıyla karşılaştırılıp doğrulanmıştır.

316L Paslanmaz Çelik Altlık (Referans) Numunesinin XRD Analiz Sonucu

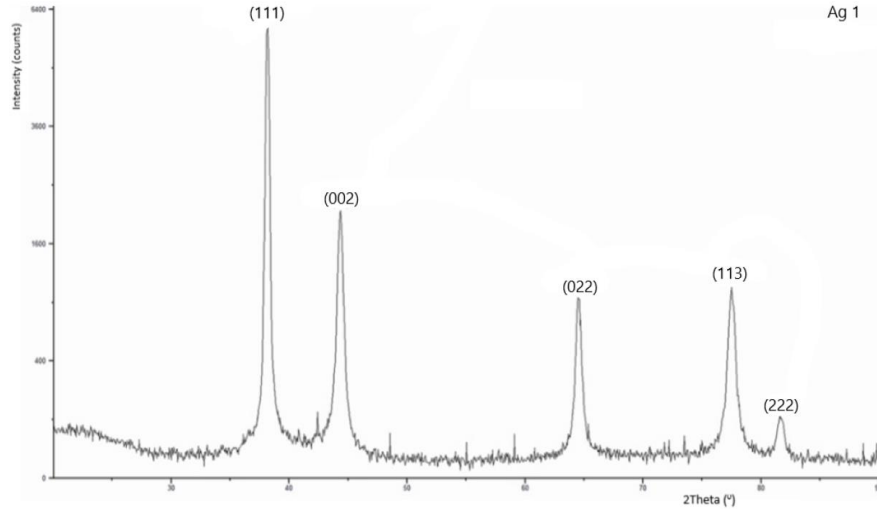
316L paslanmaz çelik altlık (kaplanmamış) numuneye ait XRD grafiği aşağıda Şekil 21’de verilmiştir. 316L paslanmaz çelik taban malzemenin XRD grafiğinde sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinde pikler elde edilmiştir. Bunlar içerisinde rölatif yoğunluğu en fazla olanı (220) düzlemlidir.



Şekil 21. 316L paslanmaz çelik altlık (kaplanmamış) numunesinin XRD grafiği

316L Paslanmaz Çelik Altlık Üzerine Flaş Altın+Gümüş Kaplama Numunesinin XRD Analiz Sonucu

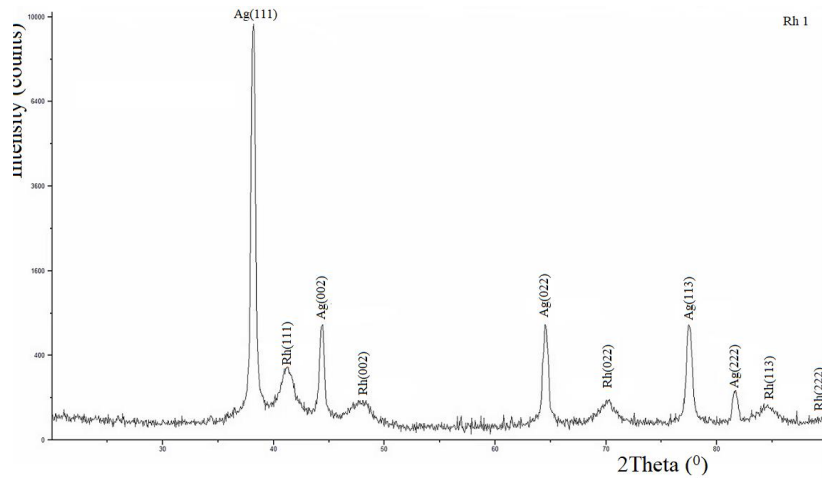
316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag kaplama (Ag-1) numunesinin XRD grafiği aşağıda Şekil 22’de verilmiştir. Ag-1 grafiğinde (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerinde gümüş kaplamaya ait piklerin olduğu görülmektedir. Ag-1 numunesindeki pikler incelendiğinde (111) pikinin rölatif yoğunluğunun diğerlerine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir.



Şekil 22. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag kaplama numunesinin XRD grafiği

316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+gümüş+rodyum kaplama numunesinin XRD analiz sonucu

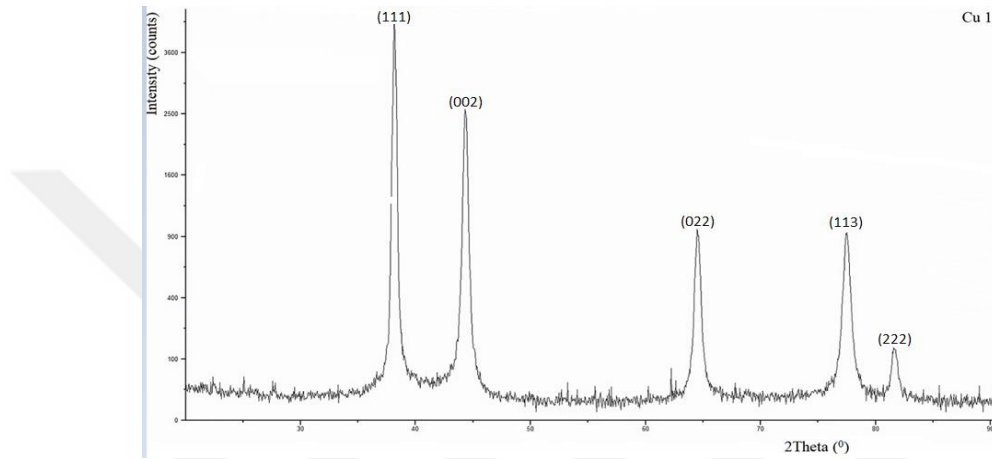
316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplama numunesi (Rh-1)'nin XRD grafiği aşağıda Şekil 23'te verilmiştir. Rh-1 numunesi grafiğinde rodyum pikleri yanında gümüş pikleri de elde edilmiştir. Yani ikisi birlikte aynı grafik üzerinde elde edilmiştir. Bunun sebebi rodyum film kaplamanın hemen altındaki gümüş kaplamadan kaynaklanmaktadır. Grafikte hem Rh karakteristik pikleri hem de Ag karakteristik pikleri aynı düzlemler farklı açılarda XRD desenleri oluşturmuştur. Bu karakteristik pikler (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Rh-1 ve Ag-1 pikleri incelendiğinde gümüşün (111) düzlemindeki pikinin rölatif yoğunluğunun daha fazla olduğu görülmektedir. Rh film kaplama tabakası Ag kaplama tabakasının üzerinde olmasına rağmen, Rh kaplama kalınlığının Ag kaplama kalınlığından az olduğu pik yoğunluğundan da görülebilmektedir.



Şekil 23. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplama numunesinin XRD grafiği

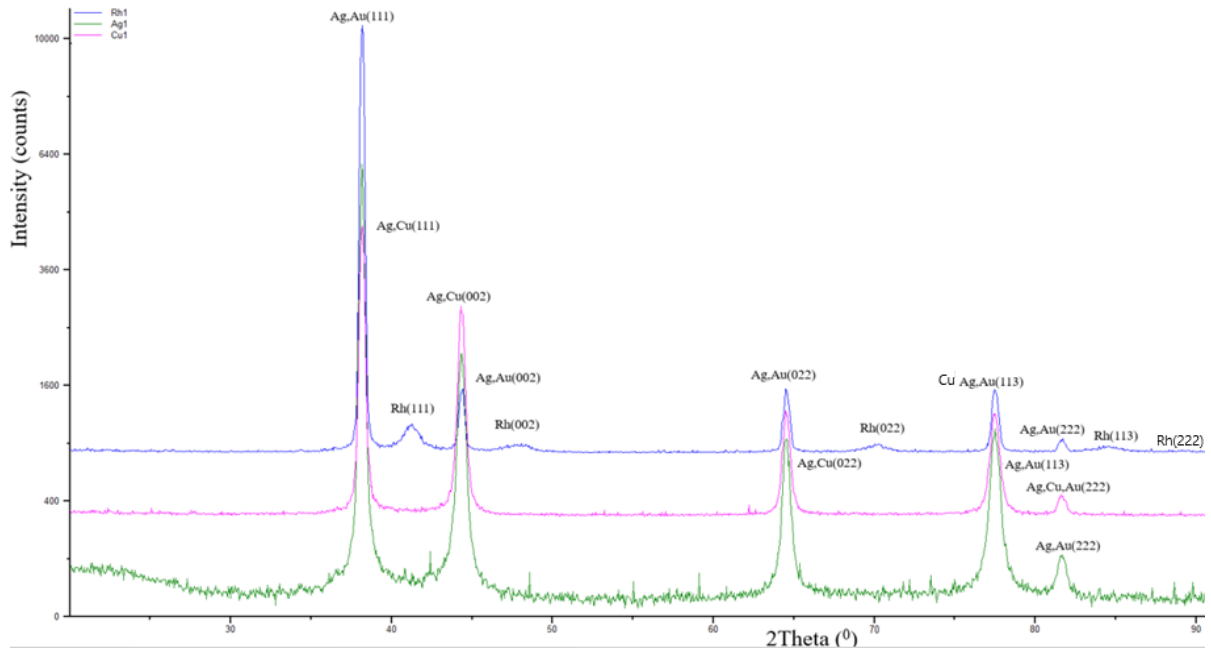
316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+bakır+gümüş kaplama numunesinin XRD analiz sonucu

316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplama (Cu-1) numunesinin XRD grafiği aşağıda Şekil 24'te verilmiştir. Cu-1 grafiğinde (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerinde bakıra (Cu) ait piklerin oluştuğu görülmektedir. Cu-1 grafiğindeki pikler incelendiğinde (111) kristal düzlemine yönelimli pikin rölatif yoğunluğunun diğerlerine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir.



Şekil 24. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplama numunesinin (Cu) XRD grafiği

Aşağıda Şekil 25'te her bir numuneye ait ayrı olarak verilen XRD grafikleri birleştirilerek tek bir grafik üzerinde sunulmuştur. Grafik incelendiğinde (111) düzlemindeki sırasıyla Ag, Au ve Cu pikinin rölatif yoğunluğunun diğer piklere göre daha fazla olduğu gözlenmektedir.

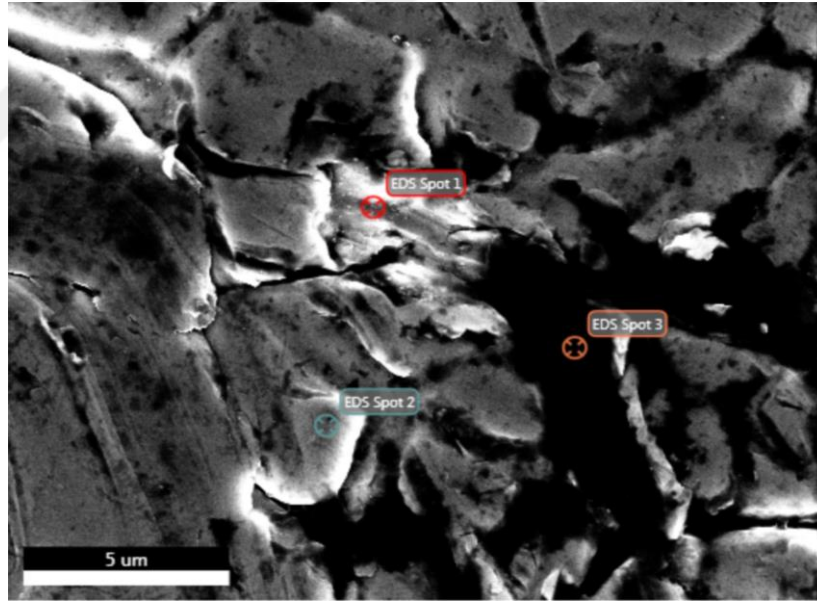


Şekil 25. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine Ag-1, Rh-1 ve Cu-1 numunelerinin birleştirilmiş XRD grafiği

Korozyon Sonrası SEM Görüntüleri ile EDS Analiz Sonuçları

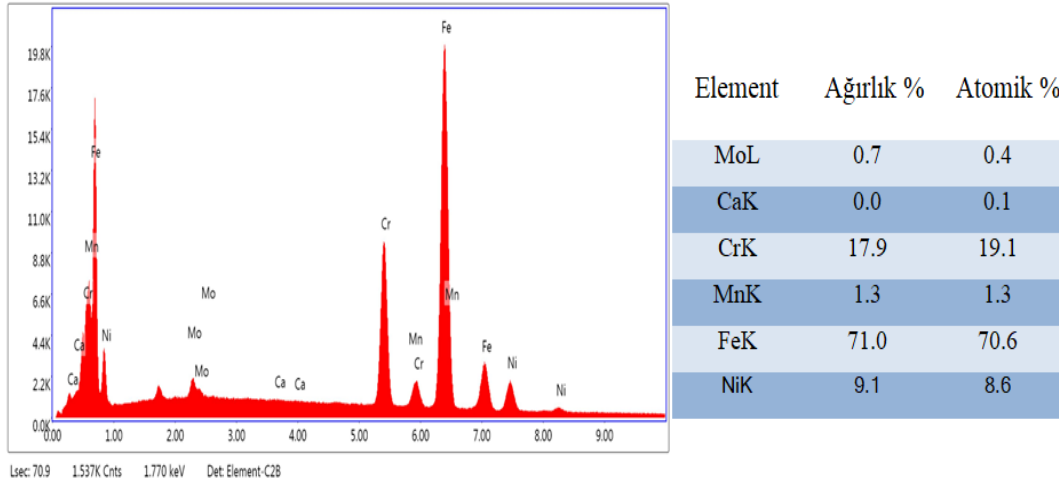
Kaplama numunelerinin korozyon sonrası SEM görüntüleri ve bu yüzeylerden alınan EDS analizleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Yapılan incelemelerde numunelerin korozyon sonrası yer yer yapısının bozulduğu, kaplama tabakasının aşındığı ve düzgün olmayan bir görünümde olduğunu söylemek mümkündür. Korozyon sonrası farklı noktalardan alınan EDS analizleri ile bileşen yapıları ve bileşen oranları farklı olarak elde edilmiştir. Bu ise korozyon sonrası numunenin her tarafında aynı derecede korozyon hasarına uğramadığından kaynaklanmaktadır.

Aşağıda Şekil 26'da 316L paslanmaz çelik numunenin korozyon sonrası yüksek büyültmelerdeki morfolojik yapısı ile Şekil 27-29'da ilgili noktaların EDS analizleri sunulmuştur. Şekil incelendiğinde düzgün tane yapısına sahip olan numune korozyon sonrası taneler arası sınır çizgilerin ortadan kalktığı ve tane yapılarının bozunuma uğrayarak karmaşık şekilli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir.



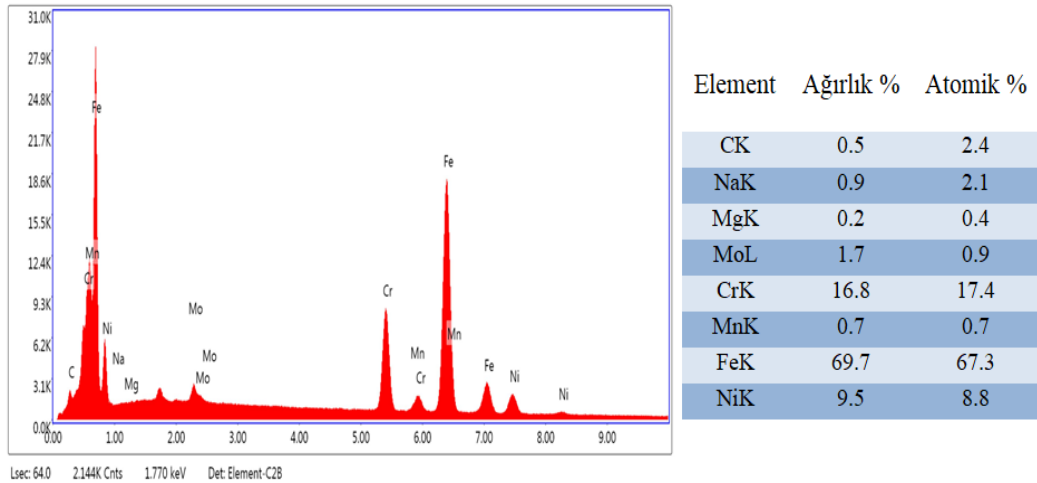
Şekil 26. 316L paslanmaz çeliğin korozyon sonrası görünümü ve farklı noktalardaki EDS analizleri

316L paslanmaz çelik (taban) malzemenin 1 no'lu bölgedeki EDS incelemesi sonucu elde edilen elementler ile bunların % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 27' de verilmiştir. EDS grafiği incelendiğinde numunenin temel bileşenlerinden Fe, Cr, Ni ve diğer elementlerine ait elde edilen pikleri numuneyi doğrulamıştır.



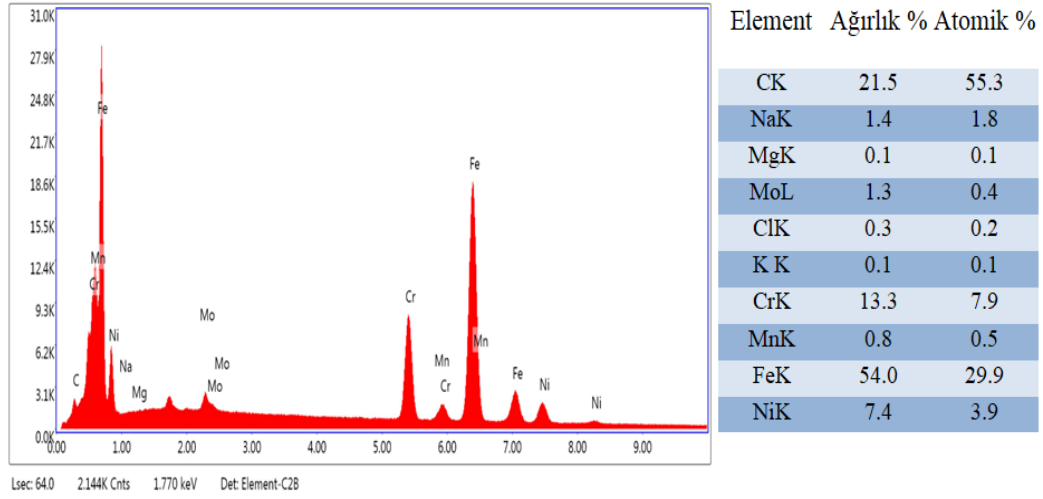
Şekil 27. Şekil 26'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

2 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 28'de verilmiştir. Bu noktada elde edilen Fe, Cr ve Ni pikleri 1 no'lu noktayla hemen hemen aynı yoğunlukta olup farklı olarak Na ve Mg pikleri ortaya çıkmıştır.



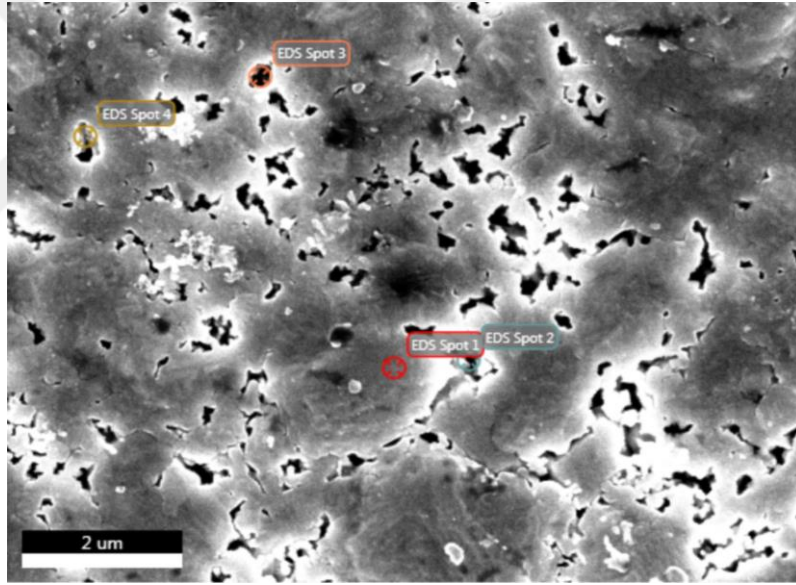
Şekil 28. Şekil 26'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

3 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ile bu grafikteki elementlere ait % ağırlık-atom oranları Şekil 29'da verilmiştir. 1 ve 2 no'lu noktalara göre bu noktada daha büyük farklılıklar ortaya çıkmıştır. Fe, Cr ve Ni ağırlıkça oranları düşmüş olup C, Na elementleri ortaya çıkmıştır. Bu noktanın daha koyu ve siyah olarak görülmesi C ağırlıkça oranının yüksekliğinden kaynaklanmış olabilir.



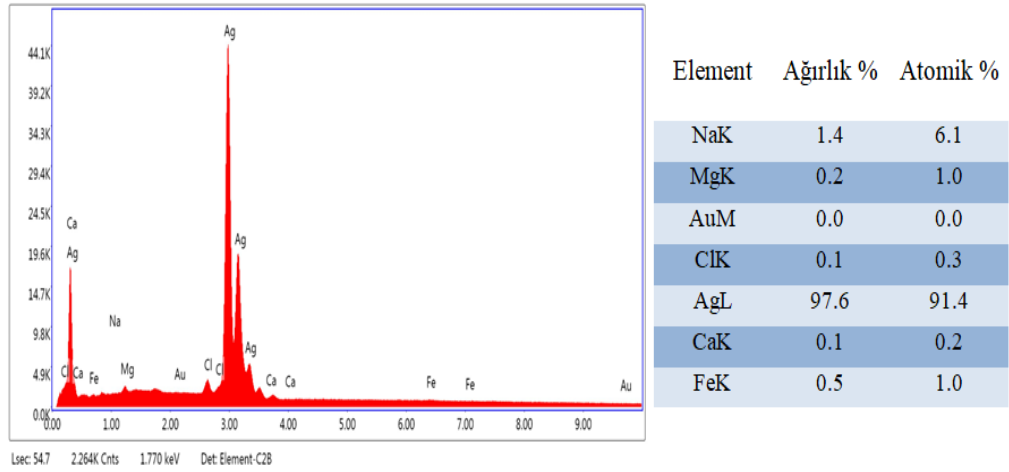
Şekil 29. Şekil 26'daki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

Aşağıda Şekil 30'da Ag-1 numunesine ait korozyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil incelendiğinde kaplamanın yer yer hasara uğrayarak daha ziyade yassı çukurcuk şeklinde korozyona uğradığı görülmektedir.



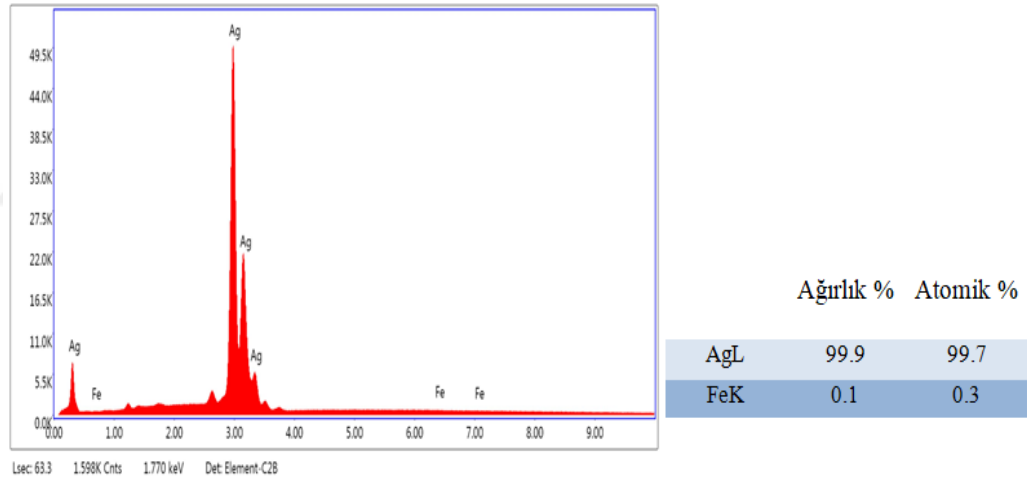
Şekil 30. Ag-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri

Ag-1 numunesinin 1 no'lu bölgesinde EDS incelemesi sonucu elde edilen elementler ile bunların % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 31'de verilmiştir. EDS grafiği incelendiğinde, numunenin alaşım elementlerini içeren piklerine rastlanmıştır. Korozyon sonrası farklı noktalardan alınan EDS analizleri ile bileşen yapıları ve bileşen oranları yine farklı olarak elde edilmiştir. Bu ise korozyon sonrası yine numunenin her tarafında aynı derecede hasara uğramadığı yönünde yorumlanabilir. Bu noktada korozyon esnasında Ringer solüsyonundaki Na elementinin kalıntıları gümüş kaplamayı örtük % ağırlıkça oranını düşürmüştür.



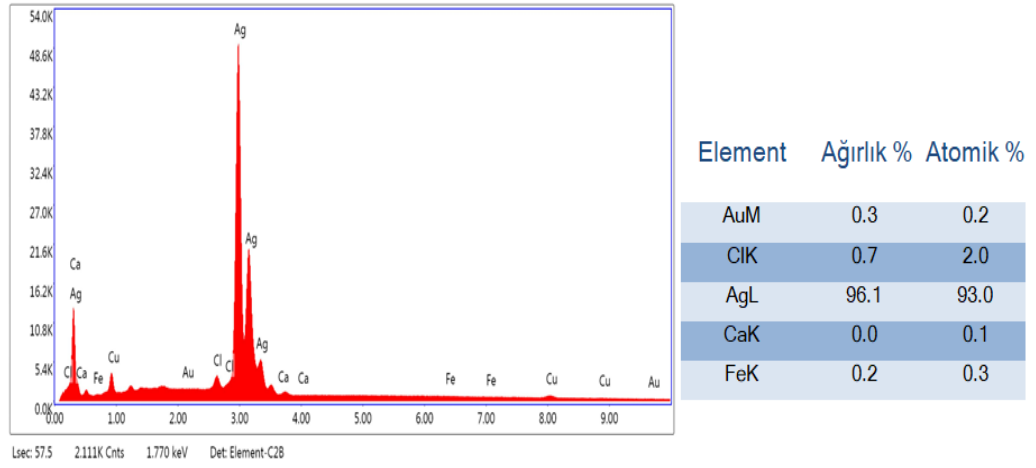
Şekil 31. Şekil 30'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

2 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bugrafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 32'de verilmiştir. Bu noktada Ag ağırlıkça oranının % 100'e yakın olması Ag kaplamanın hasara uğramadığının göstergesidir. 3 no'lu nokta da EDS grafiğiyle ve elementel sonucuyla bu nokta (2) ile özdeşir.



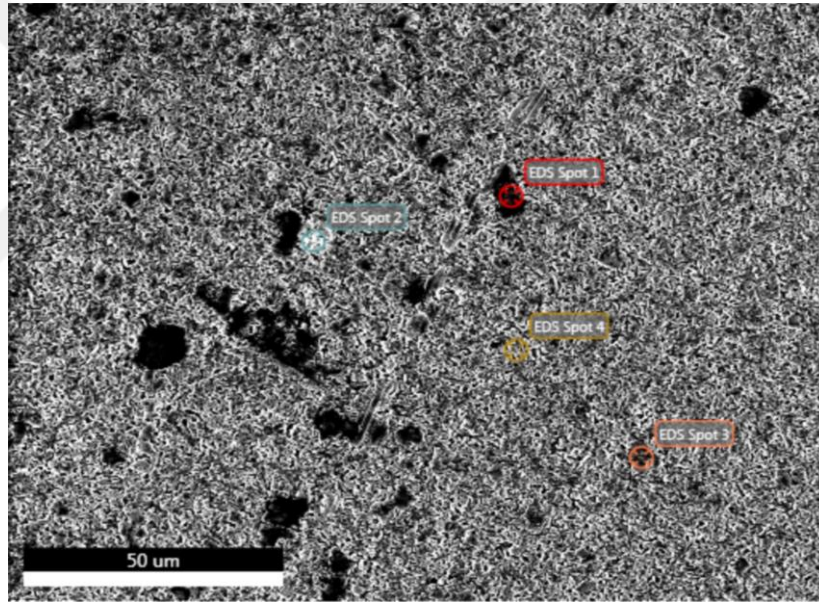
Şekil 32. Şekil 30'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

4 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 33'de verilmiştir. Bu noktada Au ve Fe piklerinin varlığı gümüş kaplamanın çukurcuk korozyonuna uğrayarak alttaki Au flaş kaplamaya ve onun altındaki altlık malzemeye ulaştığı anlaşılmaktadır.



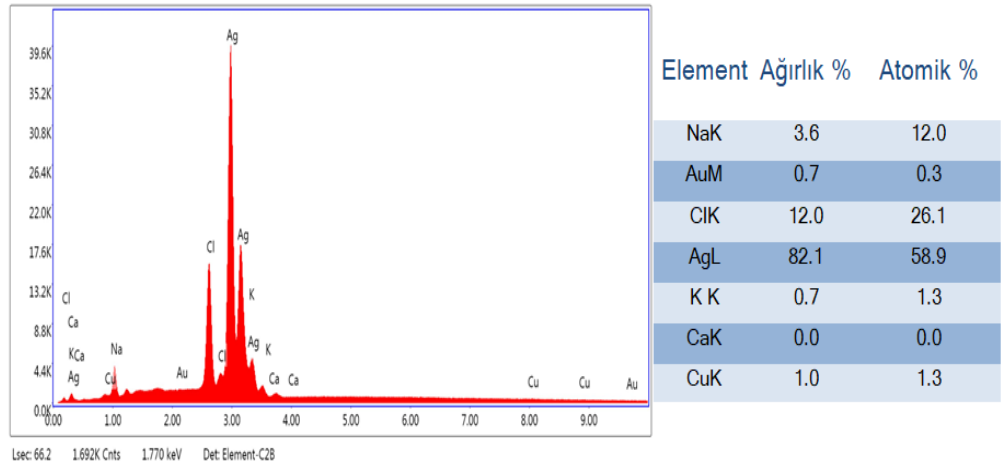
Şekil 33. Şekil 30'daki 4 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

Aşağıda Şekil 34'de Cu-1 numunenin korozyon sonrası yapısı sunulmuştur. Şekil incelendiğinde düzgün bir yüzeye sahip olan numune korozyon sonrası bölgesel olarak zarar gördüğü ve çukurcukların olduğu gözlenmektedir.



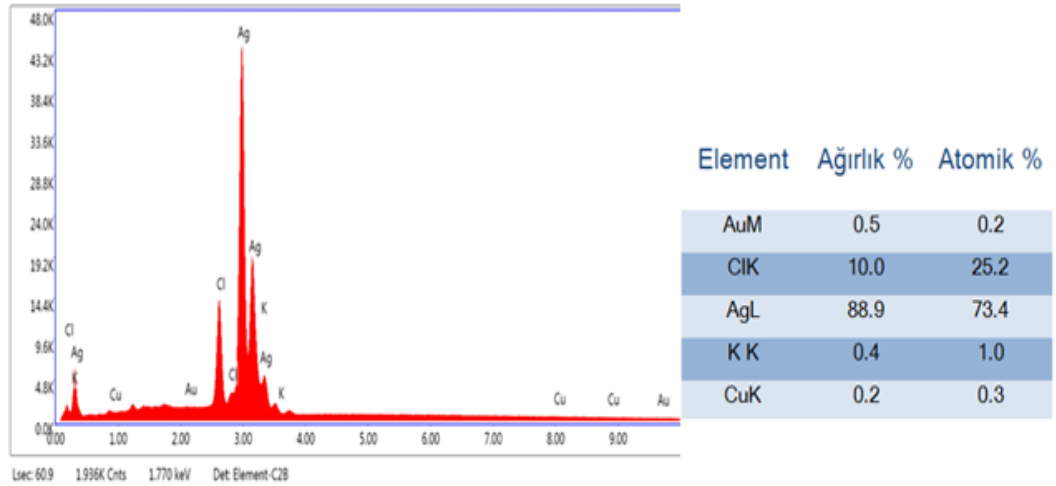
Şekil 34. Cu-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri

1 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 35'de verilmiştir. Bu noktada gerek son kattaki Ag kaplamanın zarar görmesi gerekse Ringer solüsyonundaki Cl ve Na elementlerinin ağırlıkça yüksek oranlarda olması korozyon solüsyonunun parça üzerinde biriktiğinin işaretidir.



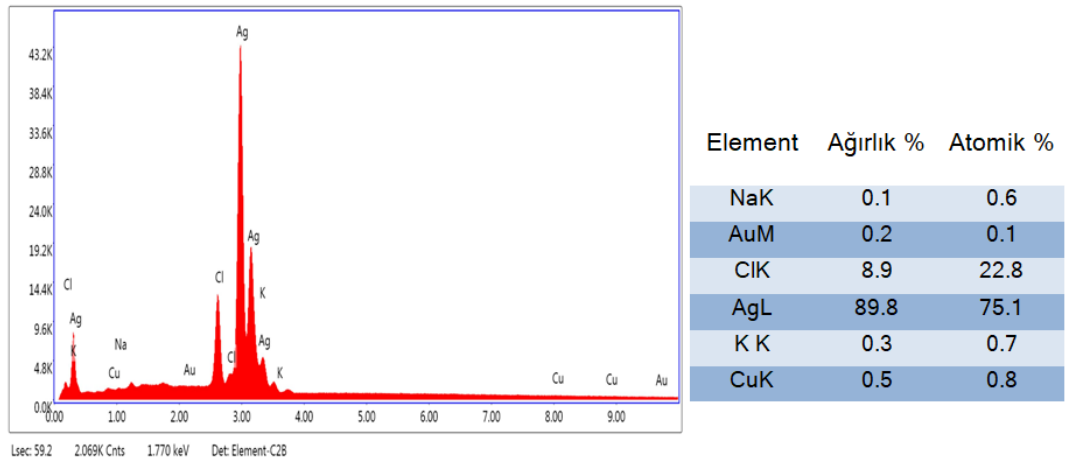
Şekil 35. Şekil 34’deki 1 no’lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

2 no’lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 36’da verilmiştir. Bu noktanın 1 No’lu noktaya göre Ag oranının yüksek çıkması Au oranının düşük çıkması kaplamanın daha az hasara uğramış olabileceğini göstermektedir. Bu noktada yine klor birikimi olmuştur.



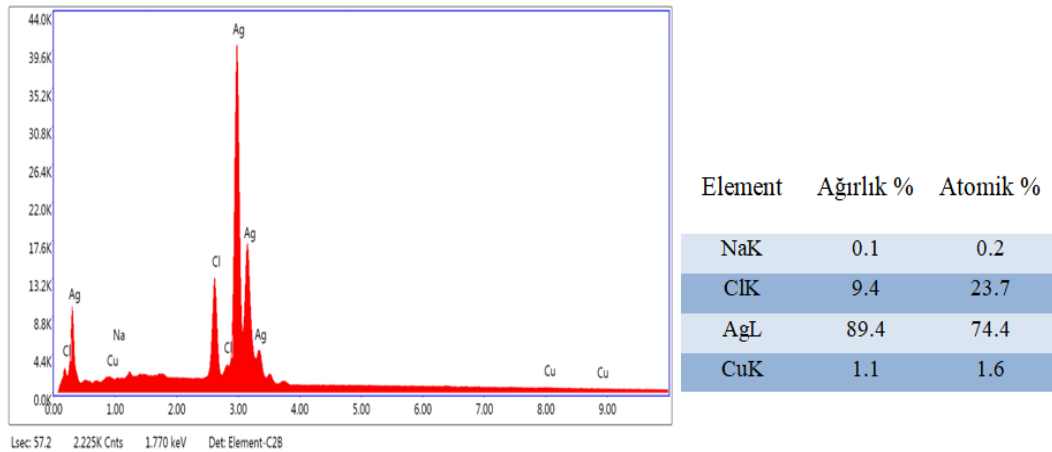
Şekil 36. Şekil 34’deki 2 no’lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

3 no’lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 37’de verilmiştir. Bu noktada en son tabakadaki gümüş kaplamanın yaklaşık %10 gibi bozunuma uğradığı ve bu oranla 4 no’lu noktaya benzerdir. Bu noktada Cu elementinin ağırlıkça % oranının 4 no’lu noktaya göre %0,6 düşük çıkması ve Au elementine ait pikin ortaya çıkmış olması sonucu flaş kaplamaya kadar az da olsa korozyonun devam ettiğini göstermektedir.



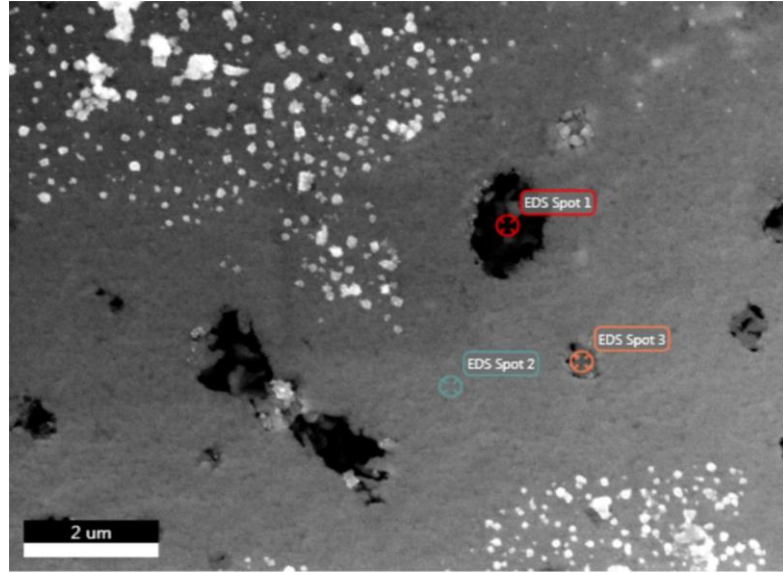
Şekil 37. Şekil 34'deki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

4 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 38'de verilmiştir. Bu noktada numunenin son katındaki gümüş kaplamanın yaklaşık %10'luk bir deormasyona uğradığı ve Ag kaplamanın altındaki Cu ve onun da altındaki flaş Au kaplamanın piklerinin varlığı altlık malzemesine kadar film kaplamaların zarar gördüğü anlaşılmaktadır.



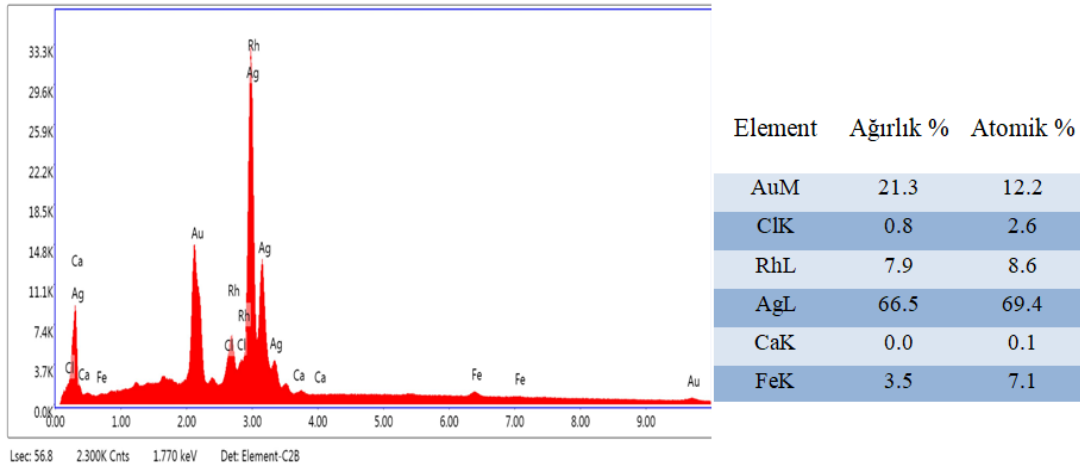
Şekil 38. Şekil 34'deki 4 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

Aşağıda Şekil 39'de Rh-1 numunesinin korozyon sonrası yapısı sunulmuştur. Şekil incelendiğinde yüzey korozyon sonrası bölgesel hasara uğradığı ve çukurcukların oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 39. Rh-1 numunesinin korozyon sonrası SEM görüntüsü ve farklı noktalardaki EDS analizleri

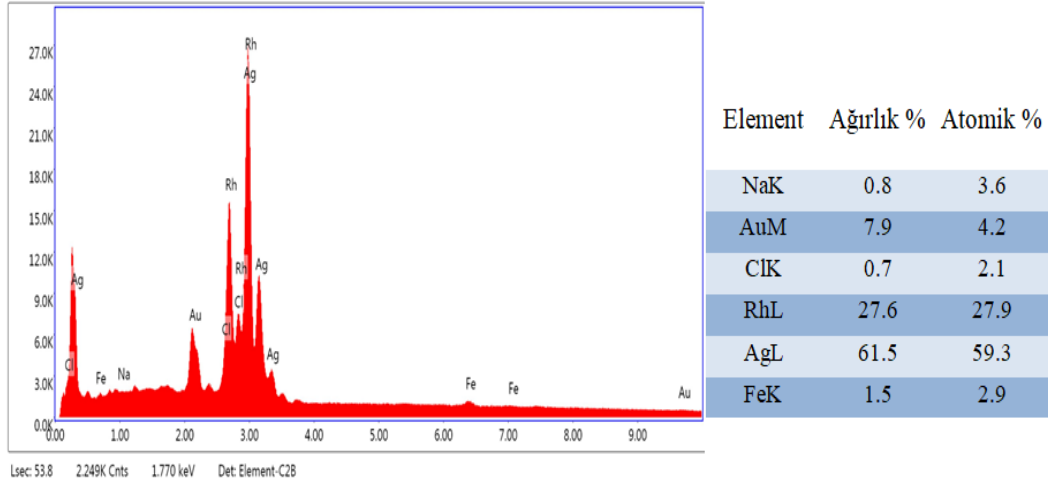
1 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 40'de verilmiştir. Bu noktada kaplama hasara uğrayarak çukurcuk şeklinde korozyona uğramıştır. Muhtemelen bu noktada (Topuz vd. 2017) belirttikleri gibi çatlak ve gözeneklerin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla numunedeki tüm kaplama tabakalarındaki ve altlık malzemesindeki elementlere (Rh, Ag, Au, Fe) ait pikler çıkmıştır. Flaş kaplamanın ağırlıkça % Au oranının 21,3 gibi yüksek olması da aynı şekilde bu noktanın bölgesel olarak yüksek derecede hasara uğradığını göstermektedir.



Şekil 40. Şekil 39'daki 1 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranlar

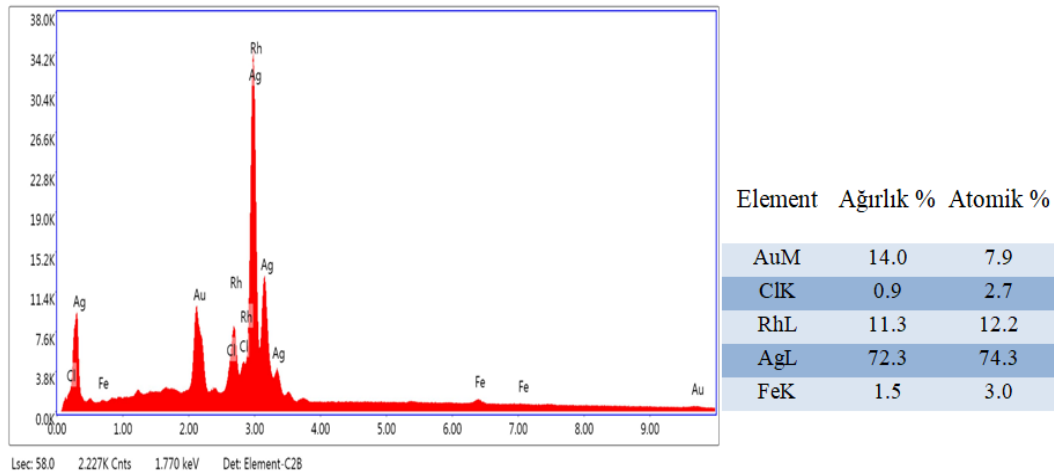
2 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 41'de verilmiştir. Bu noktada en üste bulunan rodyum film kaplama fazla zarar görmediğinden 1 no'lu noktaya göre Rh ağırlık oranı %27,6 gibi yüksek bir değere sahiptir. Ancak 1 no'lu noktada kaplama bölgesel olarak oyuklanma şeklinde korozyona uğraması neticesinde Rh ağırlık oranı %7,9'a düşmüştür. Yine 2 no'lu bölgenin pek zarar

görmemesinden ötürü Ag ağırlık oranı %61,5 iken 1 no'lu bölgede rodyum filminin zarar görmesi sonucu gümüş ağırlıkça % oranı 66,5 gibi daha yüksek bir değerde çıkmıştır.



Şekil 41. Şekil 39'daki 2 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranlar

3 no'lu bölgede elde edilen EDS grafiği ve bu grafikteki elementlere ait % ağırlıkça ve atom oranları Şekil 42'de verilmiştir. Bu nokta 1 no'lu noktaya göre daha az hasara uğradığından Rh ağırlıkça % oranı daha büyük bir değere sahiptir. Bu değerler 1 no'lu noktada %7,9 iken 3 no'lu noktada %11,3 olarak bulunmuştur.



Şekil 42. Şekil 39'daki 3 no'lu noktanın EDS grafiği ve % ağırlık-atomik oranları

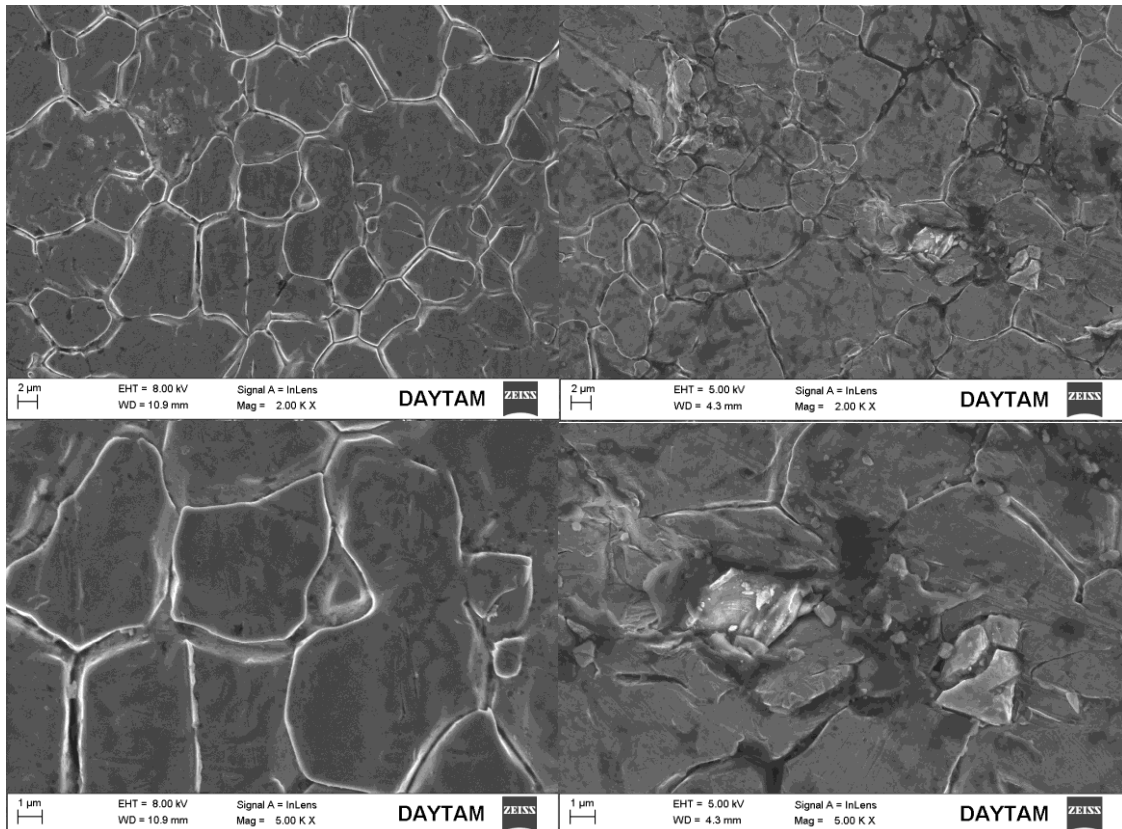
Korozyon Öncesi ve Sonrası SEM Görüntüleri

Aşağıda çalışmada kullanılan numunelere ait korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Bu numuneler sırasıyla 316L işlem görmemiş (kaplanmamış) paslanmaz çelik, 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Ag kaplanmış (Ag-1), 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplanmış (Rh-1) ve 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplanmış (Cu-1) olmak üzere dört ayrı gruptan oluşmaktadır. Numunelerin SEM görüntüleri düzlem yüzeylerinden alınarak incelenmiştir.

Korozyon öncesi kaplama numunelerinden alınan SEM görüntülerinde poroziteler ve poroziteler arası bağlantılar görülmektedir. Kuşkusuz kaplama yüzeyindeki bu gözenekler kaplanmış numunenin adhezyon dayanımını olumsuz yönde etkilemekte ve çatlaklara yol açmaktadır. Korozyon sonrası çekilen SEM görüntülerinde ise bu gözenek ve çatlakların lokal olarak farklı büyüklüklerde kaplama yüzeyinde oyuklar oluşturduğu ve bir kısım girişimlerde bulunduğu görülmektedir. Topuz ve diğerlerinin yaptıkları bir çalışmada da benzer şekilde görüntüler elde etmişlerdir. Aşağıda Şekil 43-46 arasındaki sağ sütundaki SEM görüntüleri incelendiğinde meydana gelen çukurcukların yüzeye homojen olarak dağılmadığı da görülmektedir. Bu durum yüzeyde devamlı olarak değişen mikro lokal piller meydana geldiğini göstermektedir. Bu yüzden korozyon izleri yüzeyin farklı noktalarında farklı hız ve büyüklükte yer almaktadır (Topuz vd. 2017).

316L paslanmaz çeliğin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

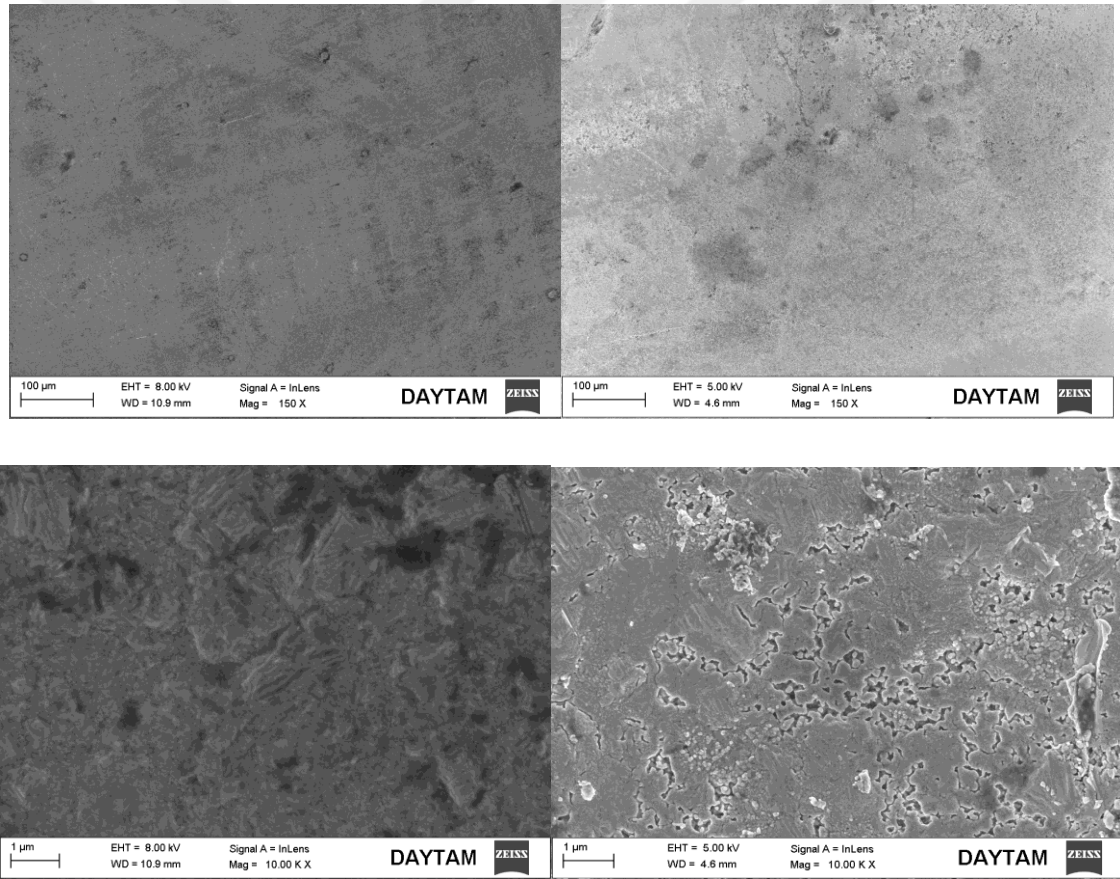
Aşağıda Şekil 43’de sol tarafta korozyon öncesi ve sağ tarafta ise korozyon sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) ile 316L paslanmaz çelik (kaplanmamış) numuneye ait çekilmiş resimleri verilmiştir. Sol üst sırada 2.00 K.X katı büyültmede numunenin düzgün bir tane yapısına sahip olduğu gözlenirken, korozyon sonrası sağ üst sırada yer alan ve aynı oranda büyültülerek numunenin çekilen görüntüsü ise yer yer deformasyona uğradığı gözlenmektedir.



Şekil 43. Korozyon öncesi ve sonrası 316L paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri

Ag-1 Numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

Aşağıda Şekil 44’de sol tarafta korozyon öncesi ve sağ tarafta ise korozyon sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) ile 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Ag kaplanmış (Ag-1) numunesine ait farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş resimleri verilmiştir. Genel olarak bakıldığında korozyon öncesi gümüş kaplı numunenin daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey görüntüsüne sahipken, korozyon sonrası gümüş kaplamanın bölgesel olarak hasara uğradığı, çukurcukların ve çatlakların oluştuğu gözlenmektedir. Sağ en alt sıradaki 60.00 K.X oranında büyütülerek çekilen resimde bu durum açıkça görülmektedir. Ancak gümüş kaplanmış numune de korozyona uğramış olsa da Tablo 4.1’de görüldüğü üzere potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen verilere göre Ag kaplamanın korozyon hızının kaplanmamış numuneye göre daha düşük değere sahip olduğu tespit edilmiştir.



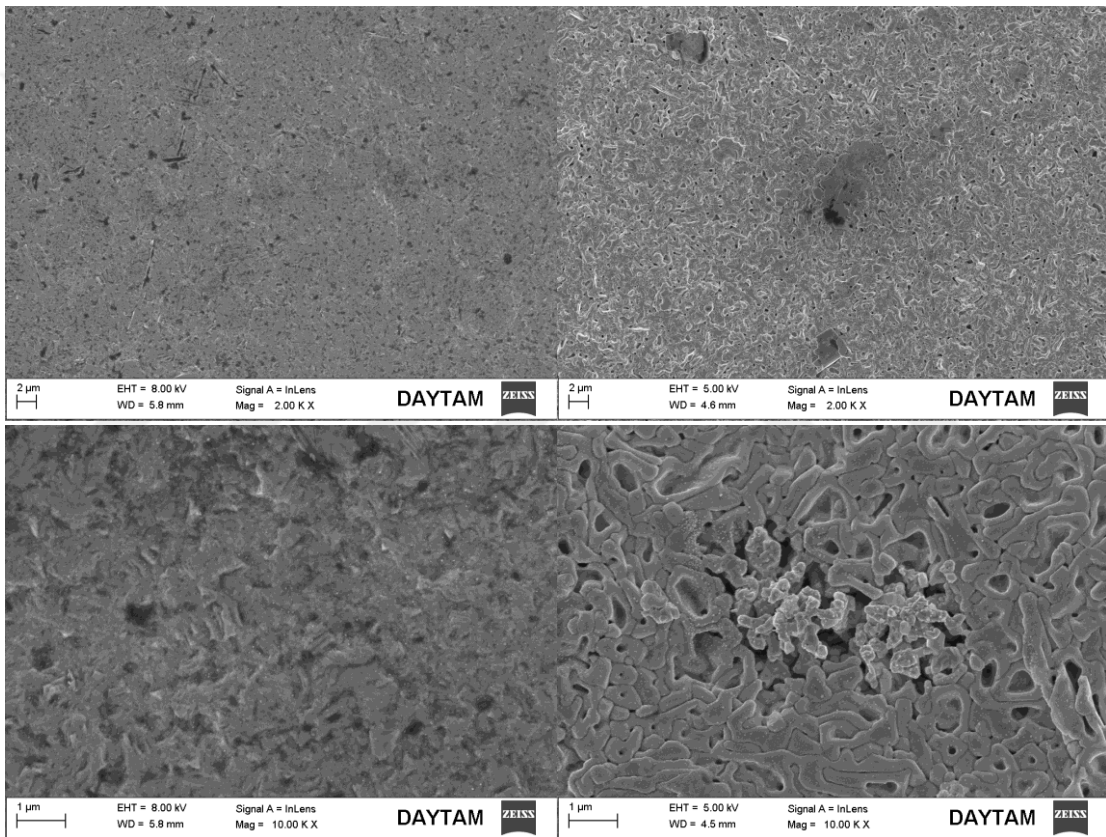
Şekil 44. Korozyon öncesi ve sonrası Ag1 numunesine ait SEM görüntüleri

Cu-1 numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

Aşağıda Şekil 45’de sol tarafta korozyon öncesi ve sağ tarafta ise korozyon sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) ile 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplanmış (Cu-1) numunesine ait farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş resimleri verilmiştir. Diğer numunelerde olduğu gibi bu numunede de korozyon sonrası kaplamanın hasara

uğradığı, çukurcuk ve çatlakların meydana geldiği görülmektedir. Ag-1 numunesine göre karşılaştırıldığında ikisi de üst tabakanın gümüş kaplı olmasına rağmen ilginçtir ki görüntüleri farklıdır. Ag-1 numunesinde korozyon sonrası görünüm eş eksenli dairesel olarak görülürken Cu-1 numunesinde de yassı daire (parmak ucuna benzer) şeklinde görülmektedir. Cu-1 numunesinde çukurcuklar bilhassa çatlaklar Ag-1 numunesine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir.

Bunun sebebi bakırın daha soy bir metalin altına kaplanmış olması galvanik pil oluşumuna neden olmuştur. Bu durum korozyon direncini olumsuz yönde etkilemiştir. “Galvaik korozyon” konu başlığında da açıklandığı üzere galvanik seride birbirlerine uzak olan metallerin bir arada kullanılması sonucu galvanik korozyon oluşur.

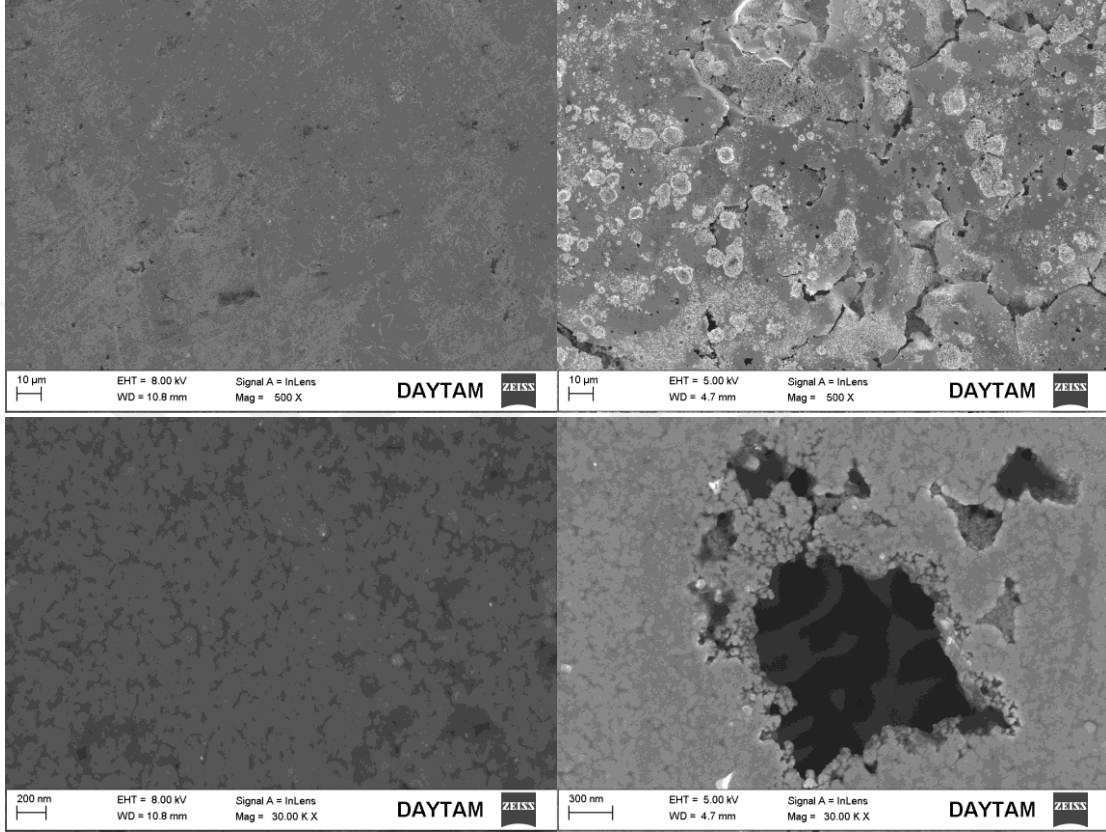


Şekil 45. Korozyon öncesi ve sonrası Cu-1 numunesinin SEM görüntüleri

Rh-1 numunesinin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

Aşağıda Şekil 46’da sol tarafta korozyon öncesi ve sağ tarafta ise korozyon sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) ile 316L taban malzeme üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplanmış (Rh-1) numunesine ait farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş resimleri verilmiştir. Korozyon öncesi rodyum kaplama numunesinin düzgün pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlenirken korozyon sonrası bölgesel olarak çatlakların ve çukurcukların olduğu gözlenmektedir. Bazı kısımlarda kaplamanın kavladığına da rastlanmıştır. Ancak genel olarak

bakıldığında rodyum kaplamanın korozyon öncesi yapısının korozyon sonrasında da (bölgesel hasarların dışında) korunduğu gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 47’de sağ sütundaki üstten ikinci resim incelendiğinde açıkça görülmektedir. Tablo 21’deki veriler incelendiğinde rodyumun korozyon hızının en düşük değerde çıktığı tespit edilmiştir. Bilindiği üzere rodyum periyodik tabloda 8B soy metaller (platin) grubunda yer alması dolayısıyla aktifliğinin oldukça düşük olması, sonucun bu şekilde çıkmasını doğrulamaktadır.

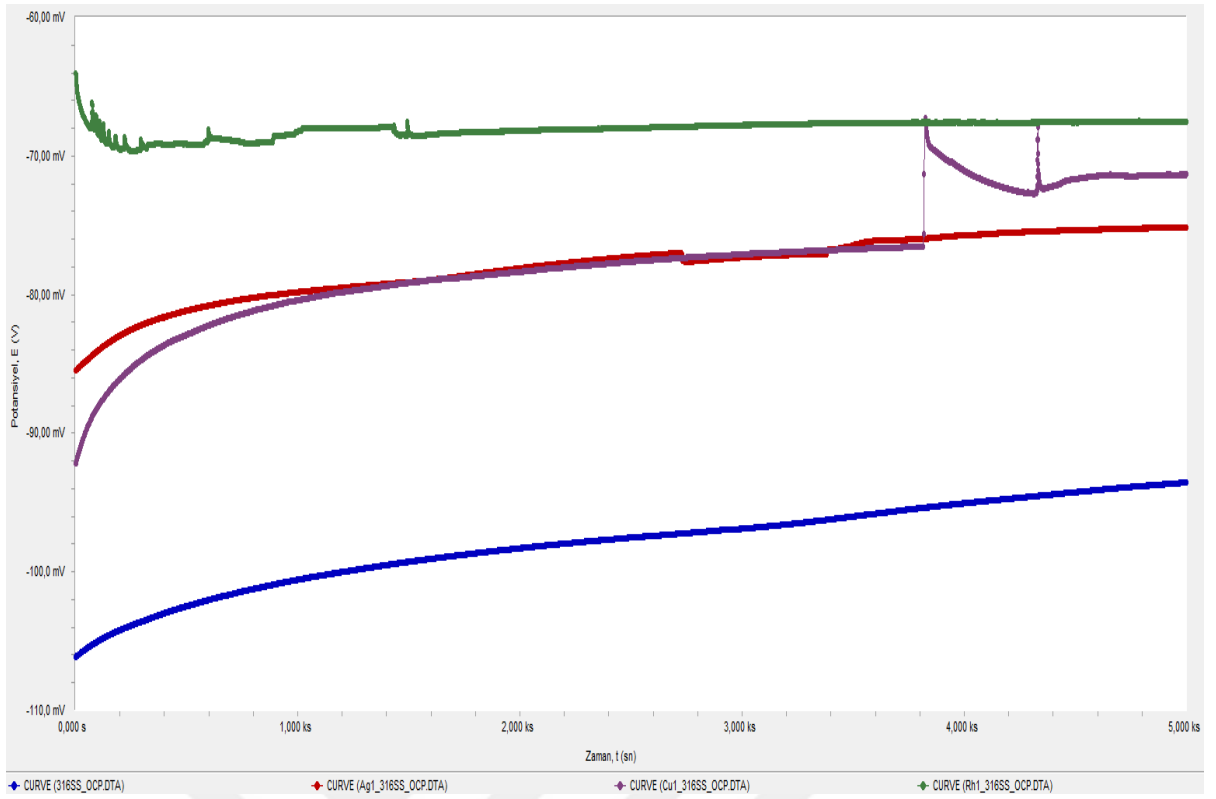


Şekil 46. Korozyon öncesi ve sonrası Rh-1 numunesinin SEM görüntüleri

Numunelere Uygulanan Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Numunelerinin OCP eğrileri

Kaplanmamış 316L paslanmaz çelik üzerine sırasıyla flaş altın+gümüş kaplama (Ag-1), paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+gümüş+rodyum kaplama (Rh-1) ve 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın+bakır+gümüş kaplama (Cu-1) numunelerinin Ringer solüsyonu içerisindeki potansiyel-zaman eğrileri (üsten aşağı, Rh, Ag,Cu ve 316L) Şekil 47’de verilmiştir. Her dört numunenin de yaklaşık 1,5 saat sonunda, içinde bulundukları Ringer çözeltisi ile kararlı duruma geldiği ve kaplı olan numunelerin kaplı olmayan numuneye göre daha asal bir değere sahip olduğu gözlenmektedir. Kaplanmamış olan 316L paslanmaz çelik numunenin kaplı olan numunelere oranla daha kısa sürede kararlı duruma gelmiştir.

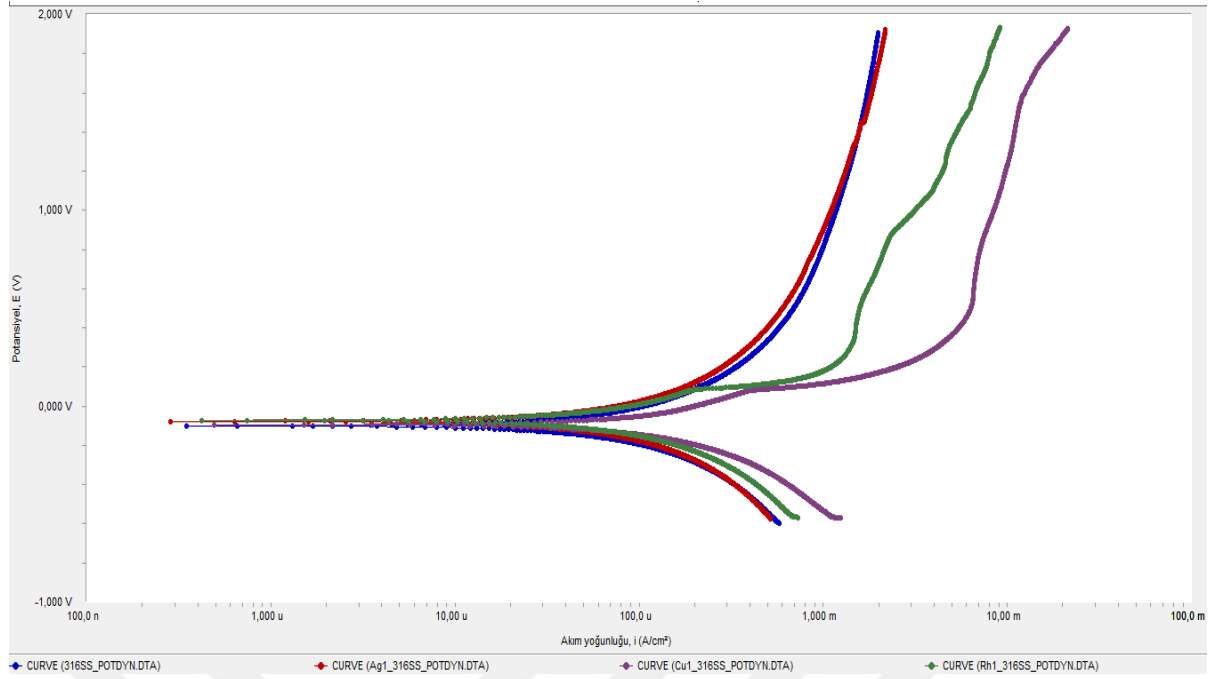


Şekil 47. Kaplama numunelerinin OCP eğrileri

Kaplama Numunelerinin PDS (Potansiyodinamik Polarizasyon) Eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon metodu, potansiyeli belli bir aralıkta belirlenmiş olan metal-çözelti etkileşiminde kısa bir zaman sonunda korozyon durumunu tespit etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu metotta deneyde kullanılacak parametreler, deneyi gerçekleştiren kişi tarafından tayin edilerek bilgisayar programlarıyla yürütülmektedir (Danışman vd. 20014).

Şekil 48’de kaplanmamış numune (316L) ile kaplanmış numunelerin Ringer solüsyonu içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir (Sağ üst taraftaki eğriler soldan sağa sırasıyla: 316L, Ag, Rh ve Cu; Sağ alttan yukarı doğru sırasıyla: 316L, Ag, Rh ve Cu). Kaplama numuneleri anodik yönde çok fazla polarize edilmişlerdir. Bunu yapmanın gayesi bir müddet serbest korozyona uğrayan numuneler üzerindeki potansiyeli artırıp, korozyon farklılıklarını meydana çıkarmaktır. Potansiyodinamik polarizasyon metodu ile kaplama numunelerinin önce zayıf noktalarından başlayarak ortaya çıkan korozyonun elektrokimyasal tekniklerle araştırılarak, yapılan kaplamanın kalitesinin ve stabilitesinin tespit edilmesinde oldukça yararlı bir metottur (Topuz vd. 2017). Echem programı ile elde edilen bu eğrilerden hesaplanan önemli korozyon parametreleri ise aşağıda Tablo 21’de verilmiştir.



Şekil 48. Kaplama numunelerinin PDS (Potansiyodinamik polarizasyon) eğrileri

Şekil 48 ve Tablo 21 birlikte incelendiğinde 316L paslanmaz çelik altlık üzerine ayrı ayrı flaş altın+gümüş kaplama; flaş altın+gümüş+rodyum kaplama ve flaş altın+bakır+gümüş kaplama numunelerinin Ringer çözeltisinde polarizasyon davranışlarının, kaplanmamış 316L paslanmaz çelik (altlık malzeme) ile benzer rejime sahip oldukları, ancak bu numunelerin içinde flaş altın+gümüş+rodyum kaplamanın gerek E_{corr} gerekse E_{ocp} değerinin daha soy değere sahip olduğu gözlenmektedir. Topuz ve arkadaşları da Zirkonya takviyeli hidroksiapatit bazlı biyoaktif hibrid kaplamaların korozyon duyarlılıkları adlı çalışma ile benzer sonuç elde etmişlerdir (Topuz vd. 2017). Numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{kor}) karşılaştırıldığında 316L kaplanmamış numunede -99 iken sırasıyla bakır kaplamada -94, gümüş kaplamada -77 ve rodyum kaplamada -71,9'a çıkmıştır. Dolayısıyla yapılan kaplamalar 316L taban malzemesinin korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere doğru kaydırmıştır. Korozyon potansiyeli, küçükten büyüğe doğru sırasıyla Rh, Ag, Cu ve 316L paslanmaz çelik olarak kaydedilmiştir. Yine tablodan referans numunenin akım yoğunluğu kaplanmış numunelerin akım yoğunluğundan büyük çıkması da kaplanmamış numunenin korozyon hızının daha yüksek, kaplanmış numunelerin ise korozyon hızının daha düşük olduğunu göstermektedir. Korozyon hızının düşüklüğü aynı zamanda korozyon oranının da düşük olmasının bir sonucudur. Nitekim kaplanmamış numunenin korozyon oranı $C.R=71,11$ iken gümüş kaplanmış numunede 54,54 ve rodyum kaplanmış numunede 43,24 değerine düşmüştür. Elde edilen tüm bu veriler, yapılan kaplama işleminin numunelerin korozyon direncini artırdığını doğrulamıştır. Burada korozyon direnci, büyükten küçüğe doğru sırasıyla Rh kaplama, Ag kaplama ve Cu kaplama şeklinde elde edilmiştir.

Tablo 21. Potansiyodinamik eğrilerinden faydalanarak elde edilen bazı korozyon parametreleri

Numune	316L SS	Ag	Cu	Rh
E_{kor} (mV)	-99	-77	-94	-71,9
I_{kor} (A/cm ²)	225x10 ⁻⁶	172x10 ⁻⁶	1,07x10 ⁻³	137x10 ⁻⁶
B_A (v/10 ⁻³)	1,026	840,8x10 ⁻³	1,804	505,6x10 ⁻³
B_C (v/10 ⁻³)	949,6x10 ⁻³	793,6x10 ⁻³	3,375	536,5x10 ⁻³
C.R. (mpy)	71,11	54,54	338,1	43,24
R_p	952,968	631,491	477,697	826,074

SONUÇ

Bu tez çalışmasında elektrolitik yöntemle 316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş altın kaplama yapıldıktan sonra gümüş kaplama, sırasıyla gümüş+rodyum kaplama ve gümüş+bakır+rodyum film kaplama numuneleri ile kaplanmamış altlık (referans) numunesinin korozyon davranışları incelenmiştir. Numunelerin tümü kaplama öncesi ön yüzey işlemlerinden geçirildikten sonra kaplama numuneleri, ilgili metal kaplamanın optimum şartlarında göre hazırlandı. Kaplama film kalınlıkları ise 0,7 µm flaş Au, 10,8 µm Ag ve 22 µm Cu kaplama yapıldı. Hazırlanan numuneler Ringer elektrolitinde korozyon deneyine tabi tutuldu. Sonra yüzey modifikasyonlarından XRD, EDS analizleri yapıldı ve SEM görüntüleri çekildi. Yapılan bu çalışma sonucu aşağıda sıralanan şu tespitlere ulaşılmıştır;

1. Numuneler 316L paslanmaz çelikten 10x10x1,5 mm boyutlarında lazerle kesilerek 80°C’de 5 dakika ultrasonik temizleme, 40°C’de 4,0 Volt verilerek önce 1 dakika anodik, daha sonra 1 dakika katodik olarak elektrolitik yağ alma ve %15 H₂SO₄ ile 15-20 s süreyle asitli dağlama işlemleri yapılmış ve kaplama için temiz bir yüzey elde edilmiştir.

2. Kaplama numunelerine, üstüne yapılacak kaplamaların iyi tutunması için altlık malzeme üzerine 0,7 µm kalınlığında flaş altın elektro kaplama yapılmıştır. Banyo çalışma şartları şöyledir: Akım yoğunluğu 2,0 A/dm², banyo sıcaklığı 40°C, pH 0,6 ve banyodaki altın miktarı 4,0 g/l dir. Yapılan flaş kaplamanın altlık üzerindeki adhezyonu mükemmeldi.

3. Numunelerden birine flaş kaplama üzerine 10,8 µm kalınlığında gümüş elektro kaplama yapılmıştır. Kaplama deney şartları şu şekildedir: Akım yoğunluğu 1,5 A/dm², banyo sıcaklığı 25°C, pH>12 ve banyodaki gümüş miktarı 40,0 g/l dir. Gümüş kaplama filmi de parça üzerine kusursuz olarak elde edilmiştir.

4. Bir diğer numuneye flaş altın kaplama üzerine gümüş (bir önceki adımda belirtildiği üzere) kaplandıktan sonra son film kaplama olarak 0,01 µm Rodyum elektro kaplama yapıldı. Kaplama banyosu, 100 ml konsantre şeklinde satın alınan rodyum çözeltisine 900 ml damıtık saf su ilave edilerek iyice karıştırılarak hazırlandı. Rodyum kaplama deney şartları şöyledir: Akım yoğunluğu 1,0 A/dm², banyo sıcaklığı 40°C, pH<12 ve banyodaki rodyum miktarı 2,0 g/l dir. Rodyum kaplama kalınlığı 0,01 µm sınırında tutuldu. Aksi halde bu kalınlığın üstünde yapılan kaplama parça yüzeyinden soyularak kalkıyordu.

5. Diğer bir numuneye ise flaş kaplama üzerine sırasıyla asitli bakır banyosunda 22 µm kalınlığında bakır elektro kaplama yapılmıştır. Kaplama banyosu 220 g/l bakır sülfat ile 30 g/l sülfürik asit bileşiminden oluşmuştur. Deney şartları ise: Kaplama voltajı 1,1 (0,8) V, akım yoğunluğu 0,4 (0,3) A, banyo sıcaklığı 25°C, pH 1,0 ve süre 12 dakikadır. Bakır kaplama yapıldıktan sonra 3. madde de izah edildiği üzere aynı şekilde gümüş kaplama yapılmıştır. Bu numune de diğerlerinde olduğu gibi normal görünümde idi.

6. Hazırlanan kaplama numuneleri daha ziyade biyomalzeme olarak kullanılacağı düşünüldüğünden vücut içindeki korozyona karşı durumunu tespit edebilmek için Ringer sıvısında korozyon testine tabi tutulmuşlardır. Deney potansiyodinamik polarizasyon (PDS) yöntemi ile üç elektrot sistemine göre yapılmıştır. Referans elektrot olarak (RE) Ag/AgCl, karşıt elektrot (CE) olarak karbon (C) ve çalışma elektrodu (WE) olarak ta kaplanmış olan numuneler (iş parçaları) kullanılmıştır. Numuneler, deneyden önce açık devre potansiyeline (OCP) ulaşması için 5000 sn süre ile çözelti içerisinde bekletilmiştir. Elektrolitik dengenin temin edilmesinden sonra 1 mV/sn tarama hızıyla -0,5 Volt katodik potansiyelden başlayarak +2,0 Volt'a kadar polarize edilmiştir. Deneyde kullanılan taban malzemenin yoğunluğu 8 gr/cm³, eşdeğer ağırlığı 19,652 ve numunelerin korozyon alanı 0,38 cm²'dir.

7. Numunelere uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucu elde edilen OCP eğrileri ile her dört numunenin de yaklaşık 1,5 saat sonunda, içinde bulundukları Ringer çözeltisi ile kararlı duruma geldiği ve kaplanmış olan numunelerin, kaplanmamış olan numuneye göre daha asal bir değere sahip olduğu gözlenmiştir. Kaplanmamış olan 316L paslanmaz çelik numunenin kaplı olan numunelere oranla daha kısa sürede kararlı duruma gelmiştir.

8. Yine elektrokimyasal korozyon testleri sonucu elde edilen kaplama numunelerinin PDS (Potansiyodinamik polarizasyon) eğrileri elde edilmiştir. 316L paslanmaz çelik altlık üzerine ayrı ayrı flaş altın+gümüş kaplama; flaş altın+gümüş+rodyum kaplama ve flaş altın+bakır+gümüş kaplama numunelerinin ringer çözeltisinde polarizasyon davranışlarının, kaplanmamış 316L paslanmaz çelik (altlık malzeme) ile benzer rejime sahip oldukları, ancak bu numunelerin içinde flaş Au+Ag+Rh kaplamanın gerek E_{corr} gerekse E_{ocp} değerinin daha soy değere sahip olduğu gözlenmiştir. Numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{kor}) karşılaştırıldığında 316L kaplanmamış numunede -99 iken sırasıyla bakır kaplamada -94, gümüş kaplamada -77 ve rodyum kaplamada -71,9'a çıkmıştır. Dolayısıyla yapılan kaplamalar 316L altlık malzemesinin korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere doğru kaydırmıştır. Bu değerler içerisinde en yükseği sırasıyla rodyum ve gümüş kaplama olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı biyomalzeme veya başka amaçla kullanılan paslanmaz çelik

malzemelerin korozyon direncinin artırılması için gümüş kaplama üzerine rodyum kaplama yapılmasının uygun olabileceği göz ardı edilmemelidir. Ancak biyomalzeme olarak kullanılması yönünde karar verilmesi halinde malzemenin antibakteriyel ve biyoyumluluğu da araştırılmalıdır.

9. Altlık malzeme ve kaplama numunelerinin faz durumları, kristal boyutları ve yönlenmelerini incelemek için XRD analizleri yapılmış ve grafikleri elde edilmiştir.

Çelik altlık üzerine flaş Au+Ag kaplama (Ag-1) numunesinin XRD grafiğinde (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerinde gümüş kaplamaya ait piklerin olduğu görülmüştür. Bu pikler incelendiğinde (111) pikinin rölatif yoğunluğunun diğerlerine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir.

316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Ag+Rh kaplama (Rh-1) numunesinin XRD grafiğinde rodyum pikleri yanında gümüş pikleri de çıkmıştır. Yani ikisi birlikte aynı grafik üzerinde elde edilmiştir. Burada numune yüzeyine gelen ışınların rodyum ince film kaplama tabakasını geçerek hemen altındaki gümüş kaplamaya ulaştığı anlaşılmıştır. Grafikte hem Rh pikleri hem de Ag pikleri aynı düzlemlerde çıkmıştır. Bunlar; (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerinde elde edilmiştir. Grafikteki Rh ve Ag pikleri incelendiğinde Ag (111) düzlemindeki pikin rölatif yoğunluğunun daha fazla olduğu görülmüştür.

316L paslanmaz çelik altlık üzerine flaş Au+Cu+Ag kaplama (Cu-1) numunesinin XRD grafiğinde (111), (002), (022), (113) ve (222) düzlemlerinde bakıra ait piklerin olduğu görülmüştür. Grafikteki bu pikler incelendiğinde Cu (111) kristal düzlemindeki pikin rölatif yoğunluğunun diğerlerine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir.

10. Numunelerin mikroyapısal karakterizasyonlarını ve elementel kompozisyonlarını tespit etmek için korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri çekilmiş ve bu yüzeylerin belli noktalarından EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan incelemelerde numunelerin korozyon sonrası yer yer yapısının bozulduğu, kaplama tabakasının aşındığı ve düzgün olmayan bir görünümde olduğunu söylemek mümkündür. Korozyon sonrası farklı noktalardan alınan EDS analizleri ile bileşen yapıları ve bileşen oranları farklı olarak elde edilmiştir. Bu ise korozyon sonrası numunenin her tarafında aynı derecede korozyon hasarına uğramadığından kaynaklanmıştır.

11. Numunelerin her birine farklı büyütmelerde SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde korozyon öncesi daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey görüntüsüne sahip olan (kaplanmış) numuneler, korozyon sonrası bölgesel olarak hasara uğradığı, çukurcukların ve çatlakların olduğu ve bunların lokal girişimlere neden olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahn, E. J. and Kim, J. J., 2004. Electrochem. Solid-State Lett., 7, 118-120.
- Airey, P. and Verran, J., 2007. J. Hosp. Infect. 67, 271-277.
- Albright & Wilson Ltd., 1968. Belgian Patent, 714,454; Met. Finish. Abstr., 11-13, 1969.
- Alp, A., 2012. Elektrolitik metal kaplama. Bölüm 3, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.
- Alpaydın S. ve Şimşek A., 2010. Elektro Kimya. Genel Kimya, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 333-367.
- Andricacos, P. C. and Robertson, N., 1998. IBM J. Res. DeV. 1998, 42, 671.
- Aydın, A.O., Sevinç, V.S. ve Şengil, İ.A., 2001. Temel Kimya-Yüzey Kaplamaları, Aşıyan Yayınları, Adapazarı, 359-367.
- Azem, F.A. and Cakir, A., 2009. Synthesis of HAP coating on galvanostatically treated stainless steel substrates by sol-gel method. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009; 51(2):190-197.
- Babycos, C.A., 1993. Prospective randomized trial comparing the silver-impregnated cuff with the bedside tunneled subclavian catheter. J. Parenter Enteral Nutr 1993;17:61-63.
- Bakan, E., 2011. Elektrolitik parlak gümüş banyolarının geliştirilmesi. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, F.B.E., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., İstanbul.
- Baltrunas, G., 2003. Electrochim. Acta, 48, 3659-3664.
- Baudrand, D., 1997, Günümüzün önde gelen teknolojilerinden birisi haline gelen eski bir sanat, elektrolitik kaplama, Yüzey İşlemler, 1(1): 32-34.
- Baykut, S. ve Atun, G., 1989. Elektrokimyaya genel bir bakış. Endüstriyel elektrokimya, İstanbul, 11-43.
- Bennett, CW., 1912. Trans. am, electrochem, soc., 21, 253.
- Berk, V., 2004, Yüzey İşlemler Teknolojileri I.
- Berkem, A. R., 1993. Faraday elektroliz kanunları. Elektrokimya, İstanbul, 22-35.
- Bersirova, O.L. and Kublanovskii, V.S., 2012. Corrosion properties of electrodeposited thin coatings of polycrystalline silver. Fiz.-Khim. Mekh. Mater., 48, No. 2, 71-76 (2012); English translation: Mater. Sci., 48, No. 2, 197-202.
- Blair, A., 2002. Met. Finish., 100, 284-290.
- Bockris, J., Gamboa-Aldeco, M., Reddy, A.K.N., 2006. Modern electrochemistry. Fundamentals of electrochemistry, Vol. 2A. Kluwer Academic Publishers, New York, 215-217.
- Bosetti, M., Masse, A., Tobin, E. and Cannas, M., 2002. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity, Biomaterials 23(2002) 887-892.
- Budevski, E. Bostanoff, T., Soinov, Z., Kotzen, A. and Kaishev, R., 1966. Phys. Status Solidi., 13, 577.
- Budevski, E., Staikov, G. and Lorenz, W.J., 1996. Electrochemical Phase Formation and Growth. VCH Publishers, New York.
- Burakowski, T.V. and Wierzchon, T., 1999. Surface engineering of metals.
- Buscail, H., El Messki, S., Riffard, F., Perrier, S., Cuffe, R., Caudron, E. and Issartel, C., 2008. Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 316L stainless steel-Role of molybdenum. Mater. Chem. Phys., 111(2-3):491-496.
- Callister, W.D. and Rethwisch, D.G., 2015. Malzemelerin korozyonu ve bozunması. Malzeme bilimi ve mühendisliği, Ed: Kenan Genel, Nobel yayın, İstanbul, 673-718.

- Ciacotich, Din., R.U., Sloth, J.J., Moller, P. and Gram, L., 2018. An electroplated copper-silver alloy as antibacterial coating on stainless steel. *Surface Coatings Technology*, 345, 96-104.
- Ciacotich, N., Kilstrup, M., Møller, P. and Gram, L., 2019. Influence of chlorides and phosphates on the antiadhesive, antibacterial and electrochemical properties of an electroplated copper-silver alloy. *Biointerphases*, Vol.14, No. 2, 021005,1-11.
- Couch, D.E. and Stareck, J.E., 1963. in *Modern Electroplating*, 2nd ed., F. A. Lowenheim, Ed. Wiley, New York.
- Çetinkaya, E., 2006. Çinko-Nikel alaşım kaplamaların karekteristiklerinin incelenmesi. Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, F.B.E., Kimya Müh., İstanbul.
- Danışman, Ş., Teber, M., Arık, G. ve Önre, S., 2014. The Improvomentof Corrosion Resistance of Ti6Al4V Alloy Used Biomedical Materials.Makine mühendisliği bölümü, Kayseri.
- Damjanovic, A., Paunovic, M. and Bockris, J.O'M., 1965. *J. Electroanal. Chem.*, 9, 93.
- Davis, J.R., 2001. *Copper and Copper Alloys*, ASM international.
- David, E., 1997. *The Potentiodynamic Polarization Scan Technical Report 33*. Solartron Analytical, United Kingdom.
- Dennis, J.K. and Such, T.E., 1993. *Nickel and Chromium Plating*, 3rd ed., Woodhead Publ., Cambridge, England.
- Dexter, C., 2005. *Corrosion Test And Standards: Microbiological Effects*, ASTM International, Philadelphia, 509-525.
- Dikici, T., 2009. Çelik malzeme yüzeyine elektrolitik yolla kaplanan Zn-Ni-Co alaşımının mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, F.B.E., Metalurji ve Malzeme Müh., Böl., İzmir.
- Dini, J.W. and Snyder, D.D., 2010. *Electrodeposition of Copper*. *Modern Electroplating*, 5 th Edition, A Jhon Wiley and Sons, Inc., New Jersy, 33-78.
- Dorr, J.V.N., 1936. *Cyanidation and concentration of gold and silver ores*. McGraw-Hill, New York, Ch. 1.
- Dwivedi, P., Narvi, S. and Tewari, R., 2012. Green route to a novel Ag/PLGA bionano composite: a self-sterilizing surgical suture biomaterial, *Int. J.Adv.Eng. Sci. Technol.* 2 (2012) 236-243.
- Dwivedi, P., Narvi, S.S. and R.P. Tewari, R.P., 2012. A novel Ag/CS-PVC nanomaterial with high antimicrobial properties: a potential self-sterilizing biomaterial, *Int. J. Sci. Res.Publ.* 2 (2012) 1-5.
- Echeverrigaray, F.G., Echeverrigaray, S., Delamare, A.P.L., Wanke, C.H., Figueroa, C.A., Baumvol, I.J.R. and Aguzzoli, C., 2016. Antibacterial properties obtained by low energy silver implantation in stainless steel surfaces. *Surface and coating technolgy*, 307 (2016), 345-351.
- Ehl, R. G., Aaron I., 1954. Faraday's Electrochemical Laws and the Determination of Equivalent Weights. *Journal of Chemical Education*, 226-232.
- Elkington, G. and Elkington, H., 1840. British Patent. 8447.
- Enghag, P., 2004. "11. Sodium and Potassium, *Encyclopedia of the elements*. Wiley-VCH Weinheim, p.272.
- Erbil, M., 1984. Demirin anodik çözünme karekteristikleri üzerine bazı yeni inhibitörlerin ve pH'ın etkileri. *Doğa*, 12: 239-247.
- Ersek, R., 1984. Silver impregnated porcine xenografts for treatment of meshed autografts. *Ann Plast Surg*, 13:325-330.
- Flott, L.W., 1996. *Metal Finish.*, 94-55.
- Foster, D. G., Shapir, Y. and Jorne, J., 2005. *J. Electrochem. Soc.*, 152, C462-465. from:<https://www.upmet.com/sites/default/files/datasheets/316-316l.pdf>; 2018.
- Fukunaka, Y., Denpo, K., Iwata, M., Maruoka, K. and Kondo, Y., 1983. *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2492.

- Gavgalı, M., Totik, Y., Altun, H. ve Dikici, B., 2007. Nikel kaplanmış farklı malzemelerin korozyon davranışlarının karşılaştırılması. IV.demir-çelik kongresi, 219-224.
- Gerhartz W., Ullmann F., 2003. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 361-363.
- Glushkova, M.O., Ved', M.V. and Sakhnenko, M.D., 2013. Corrosion properties of cobalt-silver alloy electroplates. Materials Science, Vol. 49, No. 3.
- Godwin, G., Jaisingh, S., Priyan, M. and Singh, E., 2020. Wear and corrosion behaviour of Ti-based coating on biomedical implants. Surface Engineering.
- Gopi, D., Prakash, VCA. and Kavitha, L., 2009. Evaluation of hydroxyapatite coatings on borate passivated 316L SS in Ringer's solution. Mater. Sci. Eng., C. 2009; 29(3):955-958.
- Graham, A.K. and Read, H.J., 1938. Met. Ind. (NY), 35, 559, 617 (1937); 36, 15, 77, 120, 169.
- Gray, J.E. and Luan, B., 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys. A critical review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 336(1-2): 88-113.
- Gu, C., Lian, J., Li G., Niu, L. and Jiang, Z., 2005. High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel [J]. Surface & Coatings Technology, 197(1): 6-67.
- Gurylev, V.V., Levin, A.I. and Nasakina, M.J., 1969. Appl. Chem., (USSR), 37, 1055 (1964); Met. Finish, 67, 59.
- Guzmán, P., Yate, L. and Sandoval M., 2000. Characterization of the micro-abrasive wear in coatings of TaC-HfC/Au for biomedical implants. Materials, 10:842.
- Hajlali F.M., and Amadeh, A., 2013. Improvement of wear and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy by applying Ni-SiC nanocomposite coating via pulse electrodeposition [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 2914-2922.
- Horner, J., 1964. Proc. Am. electroplaters' soc., 51, 71.
- Horner, J., 1987. Plating Surf. Finish. 74, 34.
- Hsiao, M.C., and Wan, C.C., 1989. Plating surf. finish., 76, 46.
- Huang, C.A., Yeh, Y.H., Lin, C.K. and Hsieh, C.Y., 2014. Copper electrodeposition on a magnesium alloy (AZ80) with a U-Shaped surface, Materials 7, 7366-7378.
- Huang, T., Cheng, Y. and Zheng, Y., 2016. In vitro studies on silver implanted pure iron by metal vapor vacuum arc technique. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces 142 (2016) 20-29
- Isa, N.N.C., Mohd, Y., Mohamad, S.A.S. and Zaki, M.H.M., 2017. Antibacterial Activity of Copper Coating Electrodeposited on 304 Stainless Steel Substrate. Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA, 020009.
- Jacobson, L.D., Heber, A.J., Hoff, S.J., Zhang, Y., Beasley, D.B., Koziel, J.A. and Hetchler, B.P., 2006. Aerial pollutants emissions from confined animal buildings. In: Proceedings workshop on agricultural air quality: state of science. Bolger conference center, Potomac, Maryland, 775-84.
- Jelinek, T.W., 1984. Galvanisch hergestellte Metallüberzüge-Zink, in: Praktische Galvanotechnik, 4. Auflage, Autorenkollektiv, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.
- Jernstedt, G.W., 1948. U. S. Patents 2,451,340; 2,451,341.
- Jing, H., Yu, Z., and Li, L., 2007. Antibacterial properties and corrosion resistance of Cu and Ag/Cu porous materials. Journal of Biomedical Materials Research, Part A, 33-37.
- Jorgensen, K.D., 1972. The strength of corroded amalgam, Acta Odontol. Scand., 30, (1972) 33-38.
- Ju, P., Zuo Y., Tang, J. and Han Z., 2014. The characteristics of a Pd-Ni/Pd-Cu double coating on 316 L stainless and the corrosion resistance in stirred boiling acetic and formic acids mixture [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 144(3):263-271.

- Kanani N., 2006. *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, Berlin, Germany, 2-3.
- Kanani, N., 2004. Electrolytes for the deposition of metal coating. *Electroplating- Basic principles, processes and practice*, Elsevier Ltd., Oxford, 55-85.
- Kavak, S., 2001. Sert Krom Kaplamada İşlem Parametrelerinin Kaplama Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Ankara.
- Kereiakes, D.J., Cox, D.A, and Hermiller, J.B., 2003. Usefulness of a cobalt chromium coronary stent alloy. *Am J Cardiol.* 92, 463-466.
- Kimber, G.M., Napier, D.H. and Smith, D.H., 1967. *J. Appl. Chem.*, 17, 29.
- Knodler, A., 1984. Galvanisch hergestellte Metallüberzüge-Gold und seine Legierungen, in: *Praktische Galvanotechnik*, 4. Auflage, Autorenkollektiv, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.
- Koehler, W.A., 1944. *Principles and Applications of Electrochemistry*. John Wiley and Sons Inc.
- Lei, X., Yu, G., Zhu, Y., Zhang, Z., He, X., Hu, B. and Chen, Y., 2010. Successful cyanide free plating protocols on magnesium alloys, *Trans. IMF* 88, 75-80.
- Li, S., Zuo, Y., Tang, Y. and Zhao, X., 2014. The electroplated Pd-Co alloy film on 316L stainless steel and the corrosion resistance in boiling acetic acid and formic acid mixture with stirring [J]. *Applied Surface Science*, 321, 179-187.
- Lin, Z.B., Tian, J.H., Xie, B.G., Tang, Y.A., Sun, J.J., Chen, G.N., Ren, B. Mao, B.W. and Tian, Z.Q., 2009. *J. Phys. Chem. C*, 113, 9224-9229.
- Liu F, Xu JL, Yu DZ, et al. 2009. Wear resistance of micro-arc oxidation coatings on biomedical NiTi alloy. *J Alloys Compd.*, 487, 391–394.
- Liu, A., Ren, X. and An, M., 2017. A composite additive used for a new cyanide-free silver plating bath (II): an insight by electrochemical measurements and quantum chemical calculation. *New J. Chem.*, 41, 11104-11112.
- Liu, A., Ren, X., Wang, B., Zhang, J., Yang, P., Zhang, J. and An, M., 2014. Complexing agent study via computational chemistry for environmentally friendly silver electrodeposition and the application of a silver deposit... , 2014(4), 40930-40940.
- Liu, X., Ren, M., An, J., Zhang, P., Yang, B., Wang, Y., Zhu and Wang, 2014. *Sci. Rep.*, 4, 3837.
- Lloyd, J.R., 1999. *Microelectron. Eng.*, 49, 51.
- LPW, 1988. *Taschenbuch flit Galvanotechnik*. Bd. 1 Verfahrenstechnik, 13. Ausgabe.
- Mahendra, R., Alka, Y. and Aniket, G., 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, 2, 76-83.
- Matthey, J., 1998. Uses of Platinum and Palladium, <http://www.members.iinet.net.au>.
- Miao, X., Ruys, A.J. and Milthorpe, B.K., 2001. Hydroxyapatite-316L fibre composites prepared by vibration assisted slip casting. *J. Mater. Sci.*, 36, 3323-3332.
- Michels, H.T., Noyce, J.O. and Keevil, C.W., 2009. *Lett. Appl. Microbiol.* 49, 191-195.
- Millage, D.R., 1965. *Precision metal molding*, 23, 38.
- Minzari, D., Jellesen, M., Møller, P. and Ambat R., 2011. Morphological study of silver corrosion in highly aggressive sulfur environments. *Engineering Failure Analysis*, 18, 2126-2136.
- Modak, S.M. and Fox, C.L.J., 1973. Binding of silver sulfadiazine to the cellular components of *Pseudomonas aeruginosa*. *Biochem Pharmacol*, 22, 2391.
- Moissan H., 1886. Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 102, 1543-1544.
- Natarajan, S.R. and Krishnan, K., 1971. *Met. Finish.*, 50 (2), 51.
- Noyce, J.O., Michels, H. and Keevil, C.W., 2006. *J. Hosp. Infect.* 63, 289-297.
- Oberg, E., 1996. *Machinery's Handbook*. 25th ed. Industrial Press Inc., New York, 1996, 411.
- Oblonsky, L. J. and Devine, T. M., 1995. *Corros. Sci.* 37, 17.

- Ojeil, M., Jermann, C., J., Holah, Denyer, S.P. and Maillard, J.Y., 2013. J. Hosp. Infect. 85, 274-281.
- Okazaki, Y., Gotoh, 2005. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials 26 (2005) 11-21.
- Onan, M., 2010. Bakır Metalindeki Mikrobiyolojik Korozyonun Elektrokimyasal Yöntemlerle Araştırılması. Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, F.B.E., Metalurji ve Malzeme Müh., Böl., İstanbul.
- Özkan, D., 2006. Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, F.B.E., İzmir.
- Passal, F., 1984. Plating, 46, 628 (1959). (a) G. C. Van Tilburg, Plating Surf. Finish., 71, 78.
- Paunovic, M. and Schlesinger, M., 1996 and 2006. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Wiley, New York.
- Paunovic, M., Schlesinger, M. and Snyder, D.D., 2010. Fundamental considerations. Modern electroplating, 5 th Edit., A Jhon Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 1-32.
- Philippe, L., Heiss, C. and Michler, J., 2008. Electroplating of Stainless Steel. EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Laboratory of Mechanics and Nanostructures, Feuerwerkerstrasse. Thun, Switzerland, 20, 3377-3384.
- Phuong, N.V., Park, M.S., Yim, C.D., You, B.S. and Moon, S., 2016. Effect of zincate treatment of as-cast AZ91 Mg alloy on electrodeposition of copper in a copper pyrophosphate bath, J. Korean Inst. Surf. Eng. 49 (2016) 401-407.
- Phuong, N.V., Park, M.S., Yim, C. D., You, B.S. and Moon, S., 2018. Corrosion protection utilizing Ag layer on Cu coated AZ31 Mg alloy. Corrosion Science 136 (2018) 201-209.
- Povetkin, V.V. and Kovenskii, I.M., 1989. Structure of Electroplates (in Russia), Metallurgiya, Moscow.
- Ramisch, J. and Jelinek, W., 1996. Zink und Zinklegierungen, in: Technologie der Galvanotechnik herausgegeben von B. Gaida und K. Aßmann, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.
- Popov, 2002. Basic of Corrosion Measurements. Chapter, USC.
- Ren, F., Yin, L., Wang, S., Wolinsky, A.A. and Tian, B., 2012. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings. Transaction of nonferrous metals society of China, (23), 3822-3828.
- Ren, F., Yin, L., Wang, S., Wolinsky, A.A. and Tian, B., 2013. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 23, 8222-8228.
- Roth, E., 1984. Galvanisch hergestellte metallfiberzfige- Kupfer und seine Le Gierungen, in: Praktische galvanotechnik 4. Auflage, Autorenkollektiv, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.
- Rothschild, B. R., 1978. Met. Finish., 76, 49.
- Rudolphi, A.K. and Jacobson, S., 1997. Stationary loading, fretting and sliding of silver coated copper contacts-influence of corrosion films and corrosive atmosphere. Tribology International, Vol., 30, No: 3, 165.
- Safranek, W.H. and Faust, C.L., 1955. Plating, 42, 1541.
- Safranek, W.H. and Miller, H. R., 1968. Plating, 55, 233.
- Safranek, W.H., 1986. The properties of electrodeposited metals and alloys, 2nd ed., American electroplaters and surface finishers soc., Orlando, FL.
- Salahisaki, M. and Aryana, M., 2014. Effect of microstructure on corrosion behavior of Ag-30Cu-27Sn alloy in vitro media. Applied Surface Science, 297, 205-212.
- Sanches, H., Chainet, E., Nguyen, B., Ozil, P. and Meas, Y.J., 1996. Electrochem. Soc, 143, 2799.
- Saraç, S., 1995. Metal kaplama ve elektrokimyasal teknolojiler, Çağlayan kitabevi, İ. T.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

- Sard, R., 1986. in Encyclopedia of materials science and engineering, Vol. 2, M. B. Bever, Ed., Wiley, New York.
- Savaşkan, T., 2018. Malzeme bilimi ve malzeme muayenesi, Papatya yayıncılık eğitim, İstanbul, 309-324.
- Schlesinger, M. and Paunovic, M., 2011. Modern Electroplating, John Wiley & Sons.
- Schlesinger, M., 2010. Electroless and electrodeposition of silver. Modern electroplating, 5 th Edition, A Jhon Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 131-138.
- Sivakumar, M., Mudali, U.K. and Rajeswari, S., 1994. In vitro electro-chemical investigations of advanced stainless steels for applications as orthopaedic implants. J Mater Eng Perform, 1994;3:744-753.
- Snyder, D.L., 1991. Met. Finish., 89, 37.
- Soussa, E., Shalaby, Y., Maria, A.M. and Maria, O.M., 2013. Evaluation of oral tissue response and blood levels of mercury released from dental amalgam in rats. Arch. Oral Biol., 58, 981-988.
- Srolovitz, D. J., Mazor, A. and Bukiet, G.G., 1988. J. Vac. Sci. Technol., A6, 2371.
- Strehle, S., Menzel, S., Wetzig, K. and Bartha, J.W., 2011. Microstructure of electroplated Cu(Ag) alloy thin films. Thin Solid Films, 519 (2011), 3522-3529.
- Struyk, C. and Carlson, A. E., 1946. Mon. Rev. Am. Electroplat. Soc., 33, 923.
- Suchentrunk, R., 1993. in Metallizing of Plastics-A Handbook of Theory and Practice, R. Suchentrunk, Ed., Finishing Publications, Orlando, FL.
- Tang, J., Zuo, Y., Tang, Y. and Xiong, J., 2012. Composition and corrosion resistance of palladium film on 316L stainless steel by brush plating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 97-103.
- Thanh, D.T.M., Nam, P.T., Phuong, N.T., Que, L.X., Anh, N.V. and Hoang, T., 2013. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. Mater. Sci. Eng., C. 2013; 33(4):2037-2045.
- Thi, L. P., Van, T.N., Thi, H.P., Hong, N.V., Thi, N.T., Nguyen, T.A. and Thu, G.B.T., 2018. Particulate silver coating on 316L stainless steel for biomedical implants. Vietnam Journal of science and technology, 56(3B-2018), 71-78.
- Thomann, U.I. and Uggowitzer, P.J., 2000. Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels. Wear. 2000; 239:48-58.
- Tomaszewski, L.C. and Tremmel, R.A., 1985. in Proc. AESF SUR/FIN 85, Session D, Detroit, MI, AESF, Kissimmee, FL.
- Topuz, M., Dikici, B., Koç, S.G., Yılmaz, H., Niinomi, M. ve Nakai, M., 2017. Zirkonya Takviyeli Hidroksiapatit (HA) Bazlı Biyoaktif Hibrit Kaplamaların Korozyon Duyarlılıkları. Engineering Sciences, ISSN,1308,7231, Nwsaens.
- TSE, 1983. Metalik Kaplamalar: Elektro ve kimyasal birikimli metalik kaplamaların alt tabakaya yapışkanlık metotları. TS 3982, 6-13.
- Tu, K.N., 2003. J. Appl. Phys. 94 (2003) 5451.
- Vandeputte, S., Hubin, A. and Vereecken, J., 1997. Electrochim. Acta, 42, 3429-3441.
- Vitiello, L., 1995. Galvaniz. Modern teknik ve pratik kuyumculuk, Ed: Ulvi Şeker-A. Güllü, Ajans Türk Gazetecilik ve Matbaacılık A.Ş., Ankara, 363-399.
- Walker, R. and Cook, S.D., 1980. Surf., technol., 11, 189.
- Walter, D.W., 1978. The Beginnings of Electrochemistry in Germany. Selected topics in the history of electrochemistry, G. Dubpernell and J.H. Westbrook. Princeton: The electrochemical society, 68-73.
- Wang, S., Guo, X., Sun, C., Gong, J., Peng, L. and Ding, W., 2014. Electrodeposition of Cu coating with high corrosion resistance on Mg-3.0Nd-0.2Zn-0.4Zr magnesium alloy. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24(2014) 3810-3817.
- Weber, D.J., Anderson, D.J. Sexton, D.J. and Rutala, W.A., 2013. Am. J. Infect. Control 41, 105-110.

- Weeks, M.E., 1933. XII. Other Elements Isolated with the Aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon and Aluminum, The Discovery of the Elements. Easton, PA: Journal of Chemical Education.
- Weisenberger, L.M. and Durkin, B.J. 1994. Copper Plating. in ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, ASM International, Cleveland, OH.
- Wen, C.E., Xu, W., Hu, W.Y. and Hodgson, P.D., 2007. Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2007; 3(3):403-410.
- Wernlund, C. J., Benner, H. L. and Bair, R. R., 1942. U. S. Patent. 2, 287,654.
- Williams, R.L., Doherty, P.J., Vince, D.G., Grashoff, G.J. and Williams, D.F., 1989. The biocompatibility of silver. *Crit Rev Biocompat*, 1989;5:221.
- Winters, G.L. and Nutt, M.J., 2003. Stainless steels for medical and surgical applications. ASTM international, 2003, p. 195.
- Wu, C., Ju, P. And Zuo, Y.. 2013. Corrosion behavior of electroplated Pd-Ni film on 316L stainless steel, in aldehyde condensation solution [J]. *Corrosion Protection in Petrochemical Industry*, 2013, 30(5): 1-5.
- Wu, H., Zhao, G.L., Mu, J.W., Li, X.S. and He, Y., 2010. Effects of ultrasonic dispersion on structure of electrodeposited Ni coating on AZ91D magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20: 703-707.
- Wu, J.M., Xiao, F., Hayakawa, S., Tsuru, K., Takemoto, S, Osaka A. Bioactivity of metallic biomaterials with anatase layers deposited in acidic titanium tetrafluoride solution. *J. Mater Sci.-Mater. Med.* 2003; 14 (12):1027-1032.
- Xiao, Y., Yin, J., Wang H. and Su, K., 2015. Performance of multiple plating and coating layers of zinc alloy electronic components [J]. *Materials Science & Technology*, 2015, 23(6): 71-76.
- Xie, B.G., Sun, J.J., Lin, Z.B. and Chen, G.N., 2009. *J. Electrochem. Soc.*, 156, 79-83.
- Yavuz, E., 2008. Atık rodyum kaplama çözeltilerinden metal sementasyonu ile rodyum kazanımı. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, F.B.E., Metalurji ve Malzeme Müh., Böl., İstanbul.
- Yin, T.T., Wu, R.Z., Leng, Z., Du, G.J., Guox, Y., Zhang, M.L. and Zhang, J.H., 2013. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg-Li alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 225: 119-125.
- Yalçın, H. ve Gürü M., 2010. Korozyon. *Elektrokimya ve Uygulamaları*, Palme Yayıncılık, Ankara, 139-188.
- Yonar, İ.K., 1979. *Galvano Teknik*. Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.
- Zhang E. and Liu C., 2015. Effect of surface treatments on the surface morphology, corrosion property, and antibacterial property of Ti-10 Cu sintered alloy. *Biomed Mater.* 2015;10: 045009.
- Zhang, H., Li, Y., Zuo, Y., Zhao, X. and Tang, Y., 2016. Electrodeposition of multi-layer Pd-Ni coatings on 316L stainless steel and their corrosion resistance in hot sulfuric acid solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27(2017) 1543-1550.
- Zhang, J.F., Yan, C.W. and Wang, F.H., 2009. Electrodeposition of Al-Mn alloy on AZ31B magnesium alloy in molten salts [J]. *Applied Surface Science*, 255(9): 4926-4932.
- Zhang, J.F., Zhang, W., Yan, C.W., Du, K.Q. and Wang, F.H., 2009. Corrosion behaviors of Zn/Al-Mn alloy composite coatings deposited on magnesium alloy AZ31B (Mg-Al-Zn) [J]. *Electrochim Acta*, 55(2), 560-571.
- Zhang, S., Cao, F.H., Chang, L.R., Zheng, J.J., Zhang, Z., Zhang, J.Q. and Cao, C.N., 2011. Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni-P coating on AZ91D magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(21): 9213-9220.
- Zhao, S.F., Jiang, Q.H., Peel, S., Wang, X.X. and He, F.M., 2013. Effects of magnesium-substituted nanohydroxyapatite coating on implant osseointegration. *Clin. Oral Implan. Res.* 2013; 24: 34-41.

- Zheng, H.J., Tang, F.Q., Lim, M., Thomas, R., Aniruddh, M., Wang, L.Z. and Lu G.Q., 2009. Electrochemical behavior of carbon-nanotube/cobalt oxyhydroxide nanoflake multilayer films [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 930-934.
- Zhu, Y.P., Yu, G., Hu, B.N., Lei, X.P., Yi, H.B. and Zhang, J., 2010. Electrochemical behaviors of the magnesium alloy substrates in various pretreatment solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(9), 2988-2994.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	İbrahim GÜNEY
Doğum tarihi:	01.01.1966
Doğum Yeri:	Tortum
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Yasin Haşimoğlu Mah. Cumhuriyet Bulv. 267/D No:15 Oltu-Erzurum
Tel:	0 506 265 31 05
E-mail:	iguney@atauni.edu.tr
Eğitim	
Lise:	Tortum Endüstri Meslek Lisesi, Metal İşleri
Lisans:	Gazi Ünv. Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi
Yüksek lisans:	Ahmet Yesevi Ünv. Yönetim Bilişim Sistemleri
Doktora:	
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta (57.5)
Almanca:	-
Rusça:	-
Diğer	-
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
-	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
-	