



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra BALCI

**İZONIAZİD KATKILI KROM (III)
ÇÖZELTİSİNDEN
ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE
KOROZYONA DAYANIKLI
DEKORATİF KROM KAPLANMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2017

**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İZONİAZİD KATKILI KROM (III) ÇÖZELTİSİNDEN
ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE KOROZYONA
DAYANIKLI DEKORATİF KROM KAPLANMASI**



Kübra BALCI

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
AĞUSTOS-2017**

TEZ ONAYI

İZONİAZİD KATKILI KROM (III) ÇÖZELTİSİNDEN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE KOROZYONA DAYANIKLI DEKORATİF KROM KAPLANMASI

Kübra BALCI tarafından Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği / çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN
Kimya Anabilim Dalı, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Emel BAYOL
Kimya Anabilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye: Doç. Dr. Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: OKÜBAP-2017-PT3-002

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Kübra BALCI



ÖZET

İZONİAZİD KATKILI KROM (III) ÇÖZELTİSİNDEN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE KOROZYONA DAYANIKLI DEKORATİF KROM KAPLANMASI

Kübra BALCI

Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEK

Ağustos 2017, 100 sayfa

Bu çalışmada, izoniazid (INH) içeren üç değerlikli krom çözeltisinde metalik kromun elektrokaplamaı incelenmiştir. 40 °C’de camı karbon elektrot yüzeyinde INH içeren TB’deki üç değerlikli Cr(III)’ün elektrokimyasal davranıı dönüşümlü voltametri kullanılarak araştırıldı. Dönüşümlü voltametreden elde edilen sonuçlar, INH içeren TB çözeltisindeki metalik kromun elektrokaplamaının tersinmez bir proses olduğu ve camı karbon elektrot yüzeyinde Cr(III)’ün difüzyon denetimli olduğu görülmüştür. Ortalama $\alpha n\alpha$ değeri 40 °C’de 0,314 olduğu ve Cr(III)’ün difüzyon katsayısı büyüklüğünün $1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olduğu hesaplandı. Çalışmanın diğer bölümünde, 25 °C’de polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak, 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde INH’nin farklı derişimlerinde elde edilen kaplamaların elektrokimyasal davranııları incelendi. Kaplamaların korozyon direnci değeri, küçük miktarlarda INH eklenmesiyle büyük ölçüde arttığı, ancak fazla miktarlarda INH eklenmesiyle korozyon direnci değeri azaldığı görülmüştür. Polarizasyon eğrileri, EFM ve EIS’den elde edilen sonuçlara göre INH içerikli kaplamaların INH içermeyen kaplamalara göre daha yüksek korozyon direnci göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Üç Değerlikli Krom, Difüzyon Katsayısı, Izoniazid, Korozyon Direnci

ABSTRACT

DECORATIVE CHROMIUM PLATING DURABLE AGAINST CORROSION IN CHROMIUM (III) SOLUTION CONTAINING ISONIAZID USING ELECTROCOATING METHOD

Kübra BALCI
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN

August 2017, 100 pages

In this study, the electrodeposition of metallic chromium from trivalent chromium electrolytes (TB) containing isoniazide (INH) was investigated. The electrochemical behavior of Cr(III) in the TB containing INH on a glassy carbon electrode at 40 °C was researched by using cyclic voltammetry. The results obtained from the cyclic voltammetry showed that the electrodeposition of metallic Cr in the TB containing INH was an irreversible process and controlled by the diffusion of Cr(III) on a glassy carbon electrode. The average $\alpha n\alpha$ value was calculated to be 0.314 and the diffusion coefficient value of Cr(III) was to be $1.06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 40 °C. The other part of the study dealt with the electrochemical behaviors of coatings formed with different concentrations of INH in 0.1 M H₂SO₄ solution at 25 °C by using potentiodynamic polarization curves, electrochemical frequency modulation (EFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The corrosion resistance of coatings increased greatly by adding a small amount of INH, whereas the excessive addition decreased the corrosion resistance. The results of the polarization curves, EFM and EIS showed that the coatings containing INH gave better corrosion resistance than the coating without INH.

Keywords: Trivalent Chromium, Diffusion Coefficient, Isoniazide, Corrossion Resistance



Çok kıymetli aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin boyunca bana büyük emeği geçmiş olan, her türlü yardımını ve sabrını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof.Dr. Abdullah Ali GÜRTEEN'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Doç.Dr. Hülya KELEŞ ve Dr. Murat FARSAK'a teşekkür ederim. Her konuda desteklerini gördüğüm Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri'ne ve Meva Nanoteknoloji Kimya İthalat İhracat Ticaret Ltd. Şti. çalışanlarına ve Mustafa YAŐAR Bey'e teşekkür ederim. Çalışmanın her aşamasında ilgi, sabır ve yardımlarını esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi BAP Birimi (OKÜBAP-2017-PT3-002) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı OKÜBAP'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Kaplamalar	3
2.1.1. Nikel Kaplama	4
2.1.2. Akımsız Nikel Kaplama	5
2.1.3. Katodik Koruma Sağlayan Kaplamalar	5
2.1.4. Alüminyum Kaplamalar	6
2.1.5. Alev Püskürtme Yöntemiyle metal kaplama	7
2.1.6. Giydirme Yöntemiyle Metal Kaplama	7
2.1.7. Buhar Çöktürmesi Yöntemiyle Metal Kaplama	8
2.1.8. Difüzyon Yöntemiyle Metal Kaplama	8
2.1.9. İnorganik Kaplamalar	8
2.1.10. Kimyasal Dönüşüm İle Gerçekleştirilen Kaplamalar	9
2.1.11. Organik Kaplamalar	12
2.2. Krom Hakkında Genel Bilgiler Ve Elektrokaplama	13
2.3. Krom Kaplamaların Endüstriyel Uygulamaları	14
2.4. Krom Kaplama	16
2.5. Altı Değerlikli Krom Kaplama Çözeltileri Ve Uygulama Metotları	21
2.6. Atık Sulardan Altı Değerlikli Kromun Uzaklaştırılması	22
2.7. Üç Değerlikli Krom Kaplama Çözeltileri Ve Uygulama Metotları	23
2.8. Krom (III) Çözeltisinden Hazırlanan Krom Kaplama Banyo Çözeltilerinde Kompleksleştiriciler	26
2.9. Voltametik Yöntemler	29
2.9.1. Dönüşümlü Voltametri	31
2.9.2. Elektrot Tepkimesi Mekanizmaları	36
2.10. Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (EFM)	39

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	43
4. MALZEME VE YÖNTEM	48
4.1. Malzemeler	48
4.2. Yöntemler	53
4.2.1. Elektrokimyasal Ölçümler	53
4.2.1.1. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri	54
4.2.1.2. Alternatif Akım İmpedans Ölçümleri	55
4.2.1.3. Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğrileri	55
4.2.1.4. Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu Ölçümleri.....	55
4.2.2. Krom Kaplı Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu	56
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
5.1. Cr (III)'ün İndirgenmesinin Elektrokimyasal Davranışı	57
5.1.1. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri	57
5.1.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri	62
5.1.3. Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu Ölçümleri	65
5.1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri	67
5.1.5. FT-IR Spektrum Ve Mekanizma	72
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çeşitli sektörlerdeki kromaj uygulamaları.....	15
Çizelge 4.1.	Krom kaplama banyo bileşimleri ve şartları.....	54
Çizelge 5.1.	0,2 M Cr (III)-INH çözeltisinin pik potansiyellerinin tarama hızı ile değişimi.....	60
Çizelge 5.2.	Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon direnci parametreleri	63
Çizelge 5.3.	EFM tekniğinden elde edilen elektrokimyasal kinetik parametreleri.....	67
Çizelge 5.4.	TB ve farklı derişimlerde INH katkılı TB çözeltisinde krom kaplı elektrotların EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Dekoratif nikel kaplanmış parçalar.....	4
Şekil 2.2.	Alüminyum kaplanmış susturucu ve egzozlar.....	6
Şekil 2.3.	Alev püskürtme yöntemiyle kaplamanın şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4.	Emaye kaplama aşamaları.....	9
Şekil 2.5.	Fosfatlama yapılmış el aleti.....	11
Şekil 2.6.	Alüminyum parçaların kromatlama sonrası görünüşü.....	11
Şekil 2.7.	Boyama sonrası askıda kurumaya bırakılmış malzemeler.....	13
Şekil 2.8.	Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik sistemin şematik görünümü	30
Şekil 2.9.	Dönüşümlü voltametri potansiyel taraması ve tarama sonucunda elde edilen voltamogram.....	31
Şekil 2.10.	CV’de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi	32
Şekil 2.11.	Elektrot yüzeyinde [O]’nun zaman ve uzaklığa göre değişimi.....	33
Şekil 2.12.	Dönüşümlü Voltametri akım-potansiyel eğrisi.....	34
Şekil 2.13.	Tersinir (mor) ve tersinmez (yeşil) bir elektrot tepkimelerinin tipik dönüşümlü voltammogramları.....	35
Şekil 2.14.	EC mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış CV’nin şematik gösterimi	37
Şekil 2.15.	ECE mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış CV’nin şematik gösterimi.....	38
Şekil 2.16.	Doğrusal olmayan iki veya daha fazla sinyalin dalga frekansının gösterimi.....	40
Şekil 2.17.	EFM, EIS ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen inhibisyon etkinliklerinin karşılaştırılması.....	42
Şekil 4.1.	İzoniazid’in (INH) molekül yapısı.....	48
Şekil 4.2.	Elektroliz hücresi.....	49
Şekil 4.3.	Doğru akım kaynağı ile elektrolitik kaplama genel görünümü.....	50
Şekil 4.4.	Numune zımparalama ve parlatma işleminden genel görünüm	51
Şekil 4.5.	Termostatlı su banyosunun genel görünümü	51
Şekil 4.6.	Elektrokimyasal Analizör cihazı ile yapılan çalışmadan görünüm..	52
Şekil 4.7.	EFM tekniği ile krom kaplamaların korozyon testinden görünüm...	52

Şekil 4.8.	Yüzey karakterizasyonunda kullanılan ATR-FTIR görünümü	52
Şekil 5.1.	GC elektrot yüzeyinde 313 K'de INH sulu çözeltisi (a) ve 0,20 M Cr(III)-INH (b) çözeltisi. Tarama hızı 50 mV s^{-1}	57
Şekil 5.2.	Farklı tarama hızında 0,20 M Cr(III)-INH çözeltisinin 313 K'de GC elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları..	59
Şekil 5.3.	Katodik pik potansiyelinin tarama hızının logaritması ile değişimi.....	60
Şekil 5.4.	Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi	61
Şekil 5.5.	Alüminyum (Al) ve TB çözeltisinde krom kaplı alüminyumun 25 °C'de 0,10 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	62
Şekil 5.6.	TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki Al alaşımının 25 °C'de 0,10 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri	64
Şekil 5.7.	Al ve TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrotların 25 °C'de 0,10 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen intermodülasyon spektrumları [(A): Al, (B): TB çözeltisinde kaplı Cr, (C) TB + 100 ppm INH, (D) TB + 250 ppm INH, (E) TB + 500 ppm INH, (F) TB + 750 ppm INH]	66
Şekil 5.8.	Al ve TB çözeltisinde krom kaplı Al'nin 25 °C'de 0,10 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist	68
Şekil 5.9.	TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki Al'nin 25 °C'de 0,10 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı	69
Şekil 5.10	Elektrokimyasal impedans verilerine uyarlanan eşdeğer devre	69
Şekil 5.11.	TB ve TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki yüzey fotoğrafları (a) TB; (b) TB + 100 ppm INH; (c) TB + 250 ppm INH; (d) TB + 500 ppm INH; (e) TB + 750 ppm INH; (TB : Temel Bileşen, 0,20 M CrCl ₃ ·6H ₂ O; 0,10 M H ₃ BO ₃ ; 0,10 M NH ₄ Cl)	71
Şekil 5.12.	Krom kaplamaların FT-IR spektrumları (—) TB; (—) TB + 100 ppm INH	72

SİMGELER ve KISALTMALAR

<i>A</i>	Elektrotun Yüzey Alanı	(cm ²)
<i>Ag/AgCl</i>	Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot	(-)
<i>ATR</i>	Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi	(-)
<i>C₀</i>	Çözelti Derişimi	(mol cm ⁻³)
<i>CF</i>	Nedensellik Faktörü	(-)
<i>CV</i>	Dönüşümlü Voltametri	(-)
<i>CPE</i>	Sabit Faz Elementi	(s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)
<i>D</i>	Difüzyon Katsayısı	(cm ² s ⁻¹)
<i>EFM</i>	Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu	(-)
<i>EIS</i>	Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi	(-)
<i>E_{kor}</i>	Korozyon Potansiyeli	(V)
<i>E_p</i>	Pik Potansiyeli	(V)
<i>E_{p/2}</i>	Yarı Pik Potansiyeli	(V)
<i>FT-IR</i>	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi	(-)
<i>INH</i>	İzoniazid	(-)
<i>i_{kor}</i>	Korozyon Akım Yoğunluğu	(A cm ⁻²)
<i>i_p</i>	Pik Akım Yoğunluğu	(A cm ⁻²)
<i>j_{kor}</i>	EFM'den elde edilen Korozyon Akım Yoğunluğu	(A cm ⁻²)
<i>n</i>	Sabit Faz Elementi Katsayısı	(-)
<i>n_α</i>	Aktarılan Toplam Elektron Sayısı	(-)
<i>R_{coat}</i>	Kaplama Direnci	(Ω cm ²)
<i>R_{ct}</i>	Yük Transfer Direnci	(Ω cm ²)
<i>R_d</i>	Difüz Tabaka Direnci	(Ω cm ²)
<i>R_p</i>	Polarizasyon Direnci	(Ω cm ²)
<i>R_{por}</i>	Por Direnci	(Ω cm ²)
<i>R_s</i>	Çözelti Direnci	(Ω cm ²)
<i>SEM</i>	Taramalı Elektron Mikroskobu	(-)
<i>TB</i>	Temel Bileşen	(-)
<i>Z</i>	İmpedans	(Ω cm ²)
<i>Z'</i>	Gerçek İmpedans	(Ω cm ²)
<i>Z''</i>	Sanal İmpedans	(Ω cm ²)
<i>α</i>	Yük Transfer Katsayısı	(-)
<i>β_a</i>	Anodik Tafel Sabiti	(mV dec ⁻¹)
<i>v</i>	Tarama Hızı	(V s ⁻¹)

1. GİRİŞ

Son yıllarda, trivalent krom olarak bilinen üç değerlikli iyon halinde bulunan kromun bulunduğu kaplama banyoları, ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Geçmişte, krom (III) çözeltileri ile yapılan kaplamaların yüzeyleri pürüzlü olsa da, çözülebilir anot kullanılıyor ise, anot verimi, katot veriminden çok daha yüksek olmaktadır. Krom (VI) banyolarında olduğu gibi, çözünemeyen anotlar kullanıldığında ise, banyodaki krom iyonları, anot üzerinde yükseltgenir, dolayısıyla katot verimi hızla azalmış olurdu. Teorik olarak, Cr (III) % 100 katot veriminde 1 amper-saat enerji sarfiyatı ile, 0,647 gram krom kaplamak mümkündür. Şayet, krom 6 değerlikli ise, aynı şartlarda 0,323 gram krom kaplamak mümkündür. Eskiden, tüm krom kaplama işlemleri yüksek aşınma dayanımına sahip olmasından dolayı Cr (VI) çözeltileri kullanılarak yapıldı. Günümüzde, bazı krom kaplama tesislerinde Cr (III) banyoları ve ticari banyolar kullanılarak krom kaplama yapılmaktadır. Araştırmanın yenilikçi yönü, krom (III) banyoları kullanılarak, daha yüksek katot veriminde korozyona dayanıklı ve yüksek dayanıma sahip üstün özellikli dekoratif kaplamalar yapmak olacaktır. Böylece endüstrideki işletmelerde üretim aşamasındaki süreçte, zaman ve ekonomik açıdan kayıpları azaltacaktır. Ayrıca, metal kaplama uygulamalarında son kaplamada kullanılan çevre ve insan sağlığına zararlı kimyasal madde olan Cr (VI) banyolarının kullanılmaması işletmeler için Ar-Ge kabiliyeti geliştirilerek teknolojik bilgi üretiminin gerçekleştirilmesi sağlanmış olacaktır.

Dekoratif krom kaplamalar, yüzeydeki krom filminin olağanüstü özelliğinden dolayı modern endüstrinin farklı alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom kaplamalar, yüksek toksik özelliğe sahip altı değerlikli krom içeren kromik asit çözeltilerinden elde edilir. Çevresel problemlere dikkatlerin artması sebebiyle Cr(VI) içerikli bileşiklerin endüstriyel uygulamalarda devre dışı bırakılması gereklidir. Bu yüzden, geleneksel Cr(VI) banyo çözeltilerine alternatif olarak çevreye dost Cr(III) bileşiği çözeltilerin, krom kaplama işlemlerinin gelişimi açısından modern kaplama sanayiinde çok önemli bir hedeftir. Son yıllarda üç değerlikli krom elektrolitlerden, krom kaplamalar yapılabilmekte ve geleneksel Cr(VI) kaplama yerine uygun ve düşük maliyetli bir yöntem olarak kabul görmeye başlamıştır. Araştırmada, toksik özellik içermeyen Cr(III) içerikli banyo çözeltilerinden elde edilen kaplamaların, ekonomik

anlamda daha yüksek akım etkinliğinde elektrokaplama yapılması ve ulusal anlamda ülke ekonomisine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Geleneksel Cr(VI) banyo çözeltilerine alternatif olarak çevreye dost Cr(III) bileşiği banyoların krom kaplama işlemlerinin gelişimi modern kaplama sanayiinde çok önemli bir hedeftir. Günümüzde, altı değerlikli kromun yerini tutabilecek en başarılı alternatif olarak üç değerlikli krom teknolojileri oldukça gelişmiştir. Kaplama endüstrisinin uzun süreli korozyon beklentilerini Cr (III) ile karşılamak amacıyla yürütülen çalışmalar Cr dönüşüm kaplamalar prensibini temel almış ve sonuçta korozyon dayanımı yüksek Cr (III) içeren pasivasyonlar geliştirilmiştir.

Araştırmada, krom kaplanacak parçaların korozyon dayanımlarını artırmaya yönelik; mevcut proseslerde yeni proses parametrelerinin geliştirilmesi planlanmaktadır. Proses parametreleri içerisinde korozyon direncini artıran çevre dostu yöntemlerin kullanımı amaçlanmaktadır. Çalışmalar laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilerek, korozyon direnci, dayanım direnci ve morfolojik yapıları ile test edilecektir. Böylece, kaplama üretiminde rekabetçi olabilme, plastik üzerine metal kaplama yöntem ve süreçlerinin geliştirilmesi ve endüstriye yönelik işlenmiş ürün çeşitliliğinin artırılması da amaçlanmaktadır.

Geçmişte krom (III) tabanlı kaplamaların, Cr(VI) kaplamalara göre daha düşük korozyon ve dayanım direncine sahip olduğu ifade edilmiştir. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda, elektrolit bileşenin etkisi, çözeltinin pH'ı, kaplama bileşiminin elektroliz koşulları geliştirilerek; sertliği, korozyon direnci ve dayanım direnci yüksek kaplamalar elde edilmiştir. Çalışacağımız krom (III) içerikli banyolardan elde edilen krom ve alaşım kaplamalar, kaplama hızı ve akım verimi en az Cr(VI) banyo çözeltilerinden elde edilen kaplamalara göre kararlılık, korozyon ve dayanım dirence sahip olması amaçlanmaktadır.

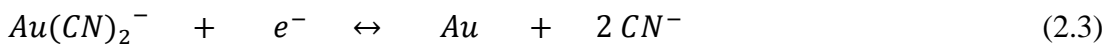
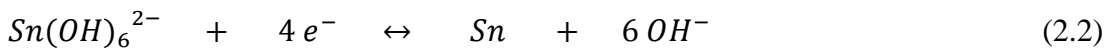
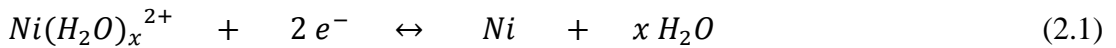
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Kaplamalar

Kaplamalar, metalik ve diğer inorganik kaplamalar olmak üzere iki sınıfta tanımlanmaktadır. Metalik kaplamaların en önemli görevi korozyona karşı etkin bir koruma sağlamasıdır. Metal kaplamalar; elektrolitik olarak, alev püskürtme, giydirme, sıcak daldırma ve buhar çöktürme yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. İnorganik kaplamalar ise püskürtme, difüzyon veya kimyasal dönüşüm yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Püskürtme, yaygın olarak yüksek sıcaklıkta yakma ve fırınlama işlemleri ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerin her ikisi de kusursuz gerçekleştirilmelidir. Aksi takdirde, yüzeyde oluşabilecek gözenekliliklerden kaynaklanan kusurlardan dolayı metal çifti etkisiyle bölgesel korozyona neden olacağı unutulmamalıdır.

Metalik kaplamalarda uygulanan en yaygın metot elektrolitik kaplamalardır. Elektroliz yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen bu yöntemde kaplanacak metal katot olarak asılmalıdır. Uygun bir elektrot yardımıyla doğru akım kaynağına bağlanır. Kaplamanın niteliği, sıcaklık, akım yoğunluğu, süre, pH, banyo çözeltisinin bileşimi gibi değişkenlere son derece bağlıdır. Bu tür parametrelerin değiştirilmesiyle kaplamanın kalınlığı, parlaklığı, sertliği ve alaşım kaplama bileşimleri ayarlanabilir. Ayrıca, çeşitli metal katmanlı kaplama uygulamalarında, örneğin çelik üzerine astar bakır kaplama ardından korozyona karşı dayanımını arttırmak amacıyla nikel kaplama ve son kaplama olarak dekoratif amaçlı krom kaplama tercih edilmektedir.

Elektrolitik kaplamalarda, hidratize katyonlar, oksianyonlar ya da kompleks iyonlar indirgenmektedir “denklem (2.1)-(2.3)”.



Kaplama banyolarında metal iyon kaynaklarının dışında ıslatıcılar, parlaticılar ve yüzey gerilimini düşüren organik ve inorganik yardımcı bileşenler de içermektedir.

Kaplanacak metalden daha soy olan metalik kaplamalarda (karbon çeliği üzerine Cu, Ni, Cr, Pb, Sn ya da Ag) kaplama çok sıkı olmalıdır. Aksi takdirde, kaplama üzerinde gözenek ya da çizik olması küçük anot ve büyük katot çifti oluşmasına yani çukurcuk korozyonunun gelişimine neden olur. Bu tür kaplamalara katodik kaplamalar da denir.

2.1.1. Nikel Kaplama

Çelik üzerine nikel kaplama yapılmadan önce ara katman olarak bazı durumlarda bakır kaplama yapılmaktadır. Bakır kaplama yapılmasının nedeni nikelden ucuz ve çelikten daha parlak olması aynı zamanda gözeneksiz olarak kaplama yapılarak korozyon mukavemeti daha da arttırılmış olur. Geliştirilmiş nikel kaplama banyo çözeltileri ile çelik üzerine doğrudan nikel kaplama yapılması da olasıdır.



Şekil 2.1. Dekoratif nikel kaplanmış parçalar

Parlak nikel kaplamalarda, iki katmanlı nikel kaplama işlemleri iki ayrı basamakta gerçekleştirilmektedir. Birinci basamakta bazı düzelticiler içeren çözeltide yarı mat nikel kaplanır. İkinci kaplama, parlaticı ve diğer katkıları içeren banyo çözeltisinde gerçekleştirilir. Katmanlı kaplamaların yapılmasının en önemli nedenlerinden biri, elektroliz sırasında katotta hidrojen kabarcıklarının neden olduğu çukur korozyonunun olasılığını azaltmaktır. Bir diğeri ise, ilk kaplamanın (yarı mat nikel) parlak nikel kaplamaya göre daha soy olmasıdır. Bu nedenle alt katmandaki yarı mat kaplama gözeneklere katodik koruma etkisi yapacaktır.

Nikel kaplamaların havadaki oksijen ile yükseltgenerek parlaklığını çok çabuk kaybedeceğinden dolayı çok ince bir krom katmanıyla kaplanarak koruyucu etkiyi arttırmamakla birlikte atmosfere açık ortamlarda parlaklığını korumayı sürdürür (Şekil 2.1). Nikel kaplamaların kalınlıkları 30-50 µm kalınlığında iken krom kaplamalar en fazla 0,5 µm kalınlığındadır.

2.1.2. Akımsız Nikel Kaplama

Kimyasal nikel kaplama olarak adlandırılan akımsız nikel kaplamalar nikel tuzlarını içeren sulu çözeltilerinin hipofosfit iyonu ile indirgenmesi esasına dayanır. Oluşan nikel kaplamanın yapısı amorf olup 400°C üzerinde kristallenir.

2.1.3. Katodik koruma sağlayan kaplamalar

Kaplanacak metale göre daha az soy olan bir metalle kaplamada metale karşı kurban anot olarak davranacağından dolayı bu tür kaplamalara anodik kaplama da denir. Örneğin, çeliğe karşı anodik olan çinko, kadmiyum gibi kaplamalar ya da klorür çözeltilisinde alüminyum kaplamalar katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama sınıflarındadır. Bu tür kaplamaların katodik etkisi olduğundan dolayı, yüzeyinde gözenek ve çiziklerin bulunmasında herhangi bir sakınca yoktur.

Endüstride anodik kaplamanın en yaygın kullanıldığı alan çelik üzerine çinko kaplamalardır. Çok çeşitli yollarla çinko kaplama uygulamaları vardır. Bunlar; elektrolitik ya da çinko eriyik içine daldırılarak (galvanizleme) yapılan kaplamalardır. Elektrolitik çinko kaplama genellikle kromatlama uygulamasıyla korozyona karşı direnci artırılır. Galvanizleme uygulamalarında çelik yüzeyi öncelikle temizlenir. Böylece, demir ve çinko arasındaki tepkime daha kolay gerçekleşecektir.

Demir yüzeyinde bulunan oksit tabakası kuru sıcak daldırma ya da yağ sıcak daldırma yöntemleri ile temizlenir. Kuru sıcak daldırmada temizlenmiş çelik öncelikle çinko klorür ve amonyum klorür çözeltilisine daldırılır, yıkanır ve kurutma fırınından geçirilerek kurutulur ardından çinko eriği içerisine daldırılır. Yağ sıcak daldırma işleminde, temizlenmiş malzeme çinko eriyik içerisine direkt olarak daldırılır. Sıcak

daldırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen galvanizleme uygulamaları 450 °C - 460 °C arasında yapılır. Çelik yüzeyindeki çinko kaplamaların kalınlıkları 80-125 µm arasında değişmekte, atmosfere açık koşullarda galvanizlenmiş demirli malzemenin ömrü 40 yıl dolayındadır.

Katodik koruma sağlayan diğer bir kaplama türü de çinko bakımından zengin boyalardır. Bu tür boyalarda çok miktarda çinko tozu bulunmaktadır. Bu oran kuru film yapısında yaklaşık % 95 kadardır. Çinko boyaların uygulamasındaki en önemli husus yüzeyin çok temiz olmasıdır. Boya içinde yüzeye iyi tutunmasını sağlayan ve bağlayıcı özellikteki epoksi reçineler, fenolik reçineler, kurşun silikat ya da etil silikat katkıları bulunmaktadır. En yaygın kullanılan türü çinko-kurşun silikat bileşimindekilerdir. Çinko boyaların uygulandığı parçalar korozyona karşı son derece dayanıklıdır. Hatta galvanizleme yapılmış parçalardaki kusurlu bölgelerinin onarımı bu tür boyalar ile yapılmaktadır.

2.1.4. Alüminyum kaplamalar

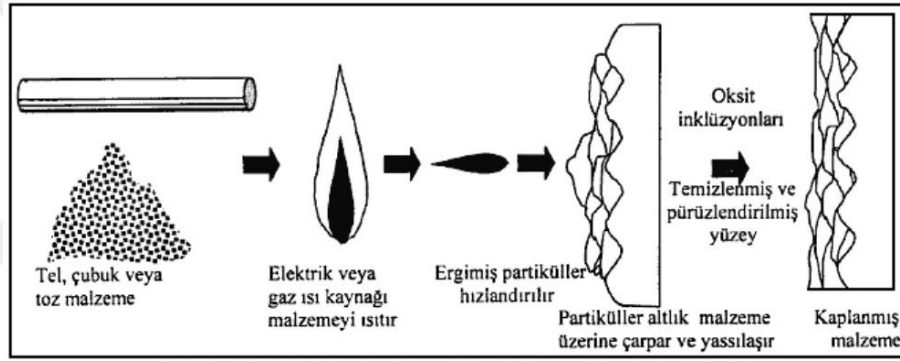
Alüminyum kaplamalar özellikle otomotiv sektöründe susturucu, egzoz, diğer baca ve gaz sistemlerindeki yapılarda yaygın kullanıma sahiptir (Şekil 2.2). Özellikle kükürtlü gazlar gibi indirgeyici şartlardada kullanılmaktadır. Bu koşullarda çelik çok kısa bir sürede korozyona uğramış olur. Alüminyum kaplamalar elektrolitik olarak kaplanamaz. Galvanizlemeye benzer şekilde sıcak daldırma, döndürme ve püskürtme yöntemleri ile kaplanabilir.



Şekil 2.2. Alüminyum kaplanmış susturucu ve egzozlar

2.1.5. Alev püskürtme yöntemiyle metal kaplama

Alev püskürtme yöntemiyle metal kaplama işleminde tel ya da toz halindeki metal eritici bir alevle ısıtılır ve püskürtülür (Şekil 2.3). Eritici alev olarak yanıcı ve yakıcı özelliğe sahip asetilen oksijen kullanılır. Kaplama pürüzlü yüzeye sahiptir. Genellikle metalin erime noktasına bağlı olarak gözeneklilik azalır. Kaplama yapılırken yüzeyde tutunmanın daha iyi olabilmesi için yüzey kaplanmadan önce pürüzlü hale getirilmelidir (kum püskürtme). Uygulama, yüzeylerin aşınma ve korozyona karşı korunmasında endüstride oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yeni bir kaplama yöntemi olmakla birlikte en yaygın kullanım alanı, makine parçaları, otomotiv endüstrisi, süper alaşımların özel kaplamalarında ve gaz tribün mühendisliğinde kullanılmaktadır [1].



Şekil 2.3. Alev püskürtme yöntemiyle kaplamanın şematik gösterimi

2.1.6. Giydirme yöntemiyle metal kaplama

İki metalin sıcakta beraber silindirlenerek birleştirme işlemine giydirme ile metal kaplama adı verilmektedir. Yüksek dayanıma sahip alüminyum alaşımlarının oluşturulmasında saf alüminyumun üzerine giydirilmesi işlemi gerçekleştirilir. Çünkü alüminyum alaşımları gerilim korozyonuna oldukça yatkındır. Örneğin yüksek basınç kaplarında, 7 cm kalınlığa sahip bir çelik üzerine 2-3 mm kalınlığında uygun metal giydirilerek yapılan işlem, kabın tamamının dayanıklı malzemeden üretilmesine kıyasla oldukça düşük maliyete sahiptir.

2.1.7. Buhar çöktürülmesi yöntemiyle metal kaplama

Buhar çöktürülmesi yöntemiyle metal kaplama işlemi vakum odasında gerçekleştirilir. Kaplanacak metal parça önce elektriksel buharlaştırma işlemine tabi tutulur ardından oluşan buhar kaplanacak bölgelerde çöker. Yöntem oldukça pahalı bir uygulama olduğundan dolayı buhar çöktürülmesi yöntemi sınırlı olarak uygulama bulmaktadır.

2.1.8. Difüzyon yöntemiyle metal kaplama

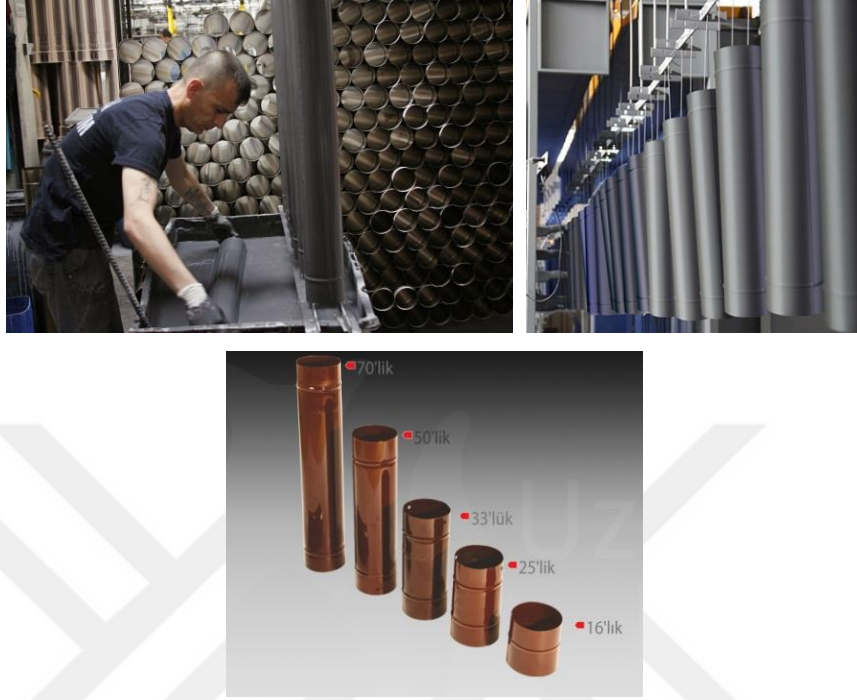
Difüzyon yöntemiyle kaplama diğer adı yüzey alaşımlandırma yöntemi olan işlemde metalin bir diğer metal içerisinde difüzlenerak alaşım oluşturması için ısı verilerek yapılan işlemdir. Malzemelerin yüzeyini değiştirmek suretiyle oluşturulan özel tabakalar ile malzeme kullanım amacına uygun özellikler kazanır. Difüzyon işlemi, karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürleme, borlama, vanadyumlama ya da niobyumlama gibi farklı yöntemlerin yanında çinko kaplama, alüminyum veya krom kaplama önemli örneklerdendir. Koruyucu özelliği bilinen alüminyum oksit tabakasının alüminyumun oksitlenmesi ile oluşturulması ya da kolaylıkla yükseltgenebilen karbon çeliğinin alüminyum ile kaplanarak yüksek sıcaklıkta rahatlıkla kullanılabilmesi en önemli uygulamalarıdır.

2.1.9. İnorganik kaplamalar

Emaye, silisyum dioksit, boraks, sodyum, potasyum oksit ve renkli oksitlerden oluşan camsı yapıya sahip kaplamalardır. Hidroflorik asit dışındaki asitlerden etkilenmez. Emaye kaplanacak parçaların yüzeyi öncelikle asit ile temizlendikten sonra astar çamuruna daldırılır ardından püskürtme yoluyla üst katmanı oluşturulur.

Kimyasallara karşı direnci kalsiyum ve alüminyum oksit sağlarken, yüzeydeki donukluğu ise titanyum dioksit ve zirkonyum dioksit kazandırır. Kaplama öncelikle yaklaşık 125 °C'de kurutulur ve son olarak 500 °C ile 850 °C arasında 5-10 dakika süre ile fırınlanarak pişirme işlemine tabi tutulur (Şekil 2.4). Kısmen eriyen emaye metal yüzeyine çok sıkı bir şekilde tutunarak parlak bir yüzey oluşturur. Emaye kaplanacak çeliklerin kesinlikle düşük karbon çeliği olması gerekmektedir. Çelik

dışında alüminyum metali üzerine emaye kaplama yapılabilmektedir. Bu tür kaplamalar dekoratif ve mimari amaçla kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. Emaye kaplama aşamaları

2.1.10. Kimyasal dönüşüm ile gerçekleştirilen kaplamalar

Kimyasal dönüşüm ile gerçekleştirilen kaplamalar ya da kimyasal sonlandırma işlemleriyle metal yüzeyi pasifleştirici oksit kullanılarak korozyona karşı dayanıklı yüzeyler sağlamak (fosfatlama ve kromatlama) ve metal yüzeyinde dekoratif bir renk elde etmek amacıyla uygulanmaktadır.

Bazı metallerin özellikle alüminyum yüzeyinde özel elektrolitik yüzey kaplama olarak bilinen kaplamalar, eloksal, anodik kaplama ya da anodizasyon olarak isimlendirilmektedir. Almanca eloksal teriminden Türkçe'ye girmiştir. Kaplanacak malzeme anot olarak bağlanır ve elektrolit içerisine yerleştirilir, kullanılan elektrolit genellikle sülfürik asit ya da kromik asit çözeltidir. Uygun bir katot bağlantısı (genellikle kurşun) ile devreden doğru akım geçirilerek anot yüzeyinde oksit oluşumu esasına dayanan işlemde akım yoğunluğu ve süre oluşacak kaplamanın özellik ve kalınlığına göre belirlenir. Böylelikle, alüminyum ya da alaşımlarının atmosfere açık

ortamlarda yüzeyinde oluşan oksit filmi anodizasyon işlemiyle biraz daha kalınlaştırılır. Anodizasyon işlemi sırasında artan çözelti sıcaklığını sabit tutmak en önemli hususlar arasındadır. Kaplama gerçekleştirildikten sonra, parçalar sıcak su ya da kromat çözeltisi içerisinde yaklaşık 100 °C'de 20-30 dakika bekletilerek anodik olarak oluşturulan filmin koruyuculuğu artırılır. Bu işlem tıkama (sealing) olarak isimlendirilir. Anodizasyon işlemi sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirildiği koşullarda film yapısı sert, kırılğan ve boyama için elverişli olup dekoratiftir. Kromik asit çözeltisinde oluşturulan film yumuşak ve elastik olup rengi sarı ile gri arasında değişmektedir.

Fosfatlama, demir, çelik, galvanize çelik ya da alüminyum gibi metal yüzeylerde korozyonu önlemek, yüzeyi boyaya hazırlamak, mekanik ortamda çalışan parçaların aşınmasını önlemek amacıyla uygulanan bir kaplama metodudur. Yöntemin esası, çinko ve manganez hidro fosfat içeren fosforik asit çözeltilerinde kaplanacak metal yüzeyi ile temas etmesi sonucunda koruyucu bir film tabakası oluşturulan bir kimyasal tepkimedir. Kimyasal tepkimenin oluştuğu fosfatlama çözeltilerine nitrat ya da klorat gibi yükseltgeme özelliğine sahip hızlandırıcılar eklenir. Hızlandırıcı olarak nitratlar daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni inhibitör özelliği olan nitrit iyonlarına indirgenmesindedir. Fosfatlama çözeltisine demir daldırıldığında fosforik asit tepkimeye gireceğinden demir yüzeyindeki derişimi metal fosfat bileşiklerinin çözüldüğü sınır derişimin altına kadar azalır ve metal fosfat kristalleri demir yüzeyinde çöker. Bu tepkime yüzeyin kaplanmasına kadar devam eder ve fosfat filmi belirli bir kalınlığa ulaştınca asitin demirle tepkimesi durur. Fosfatlama tepkimesinde asit ve metal fosfat derişimi, sıcaklık, süre, pH gibi değişkenlerin kontrol edilmesi son derece önemlidir. Fosfat tabakasının kalınlığı genelde 2-3 µm dolayındadır. Görünümü mat, rengi griden kahverengine değişkenlik gösterir (Şekil 2.5). Tek başına fosfat tabakasının korozyona karşı direnci yeterli olmamaktadır, bu yüzden tıkama işlemine tabi tutulur. Tıkama işlemi seyreltik kromik asit çözeltilerinde gerçekleştirilir. Oluşan film hafif gözenekli yapıya sahip olduğundan dolayı, yüzey boya, lak ya da pas önleyici yağların uygulanması için oldukça elverişlidir. Demirli malzemelerin dışındaki metallerin (Çinko, Magnezyum, Kadmiyum, Alüminyum) fosfatlama işlemi ilke olarak çeliğin fosfatlama işleminden çok farklı değildir.



Şekil 2.5. Fosfatlama yapılmış el aleti

Kromatlaştırma, yurtdışı kaynaklarda sarı kromat ya da alodin kimyasal dönüşüm ile yapılan kaplama yöntemlerinin en önemlisidir. Yukarıda anlatılan fosfatlama işlemine çok benzemekte olup fosfatlama işleminin ardından pasifleştirme işlemi olarak da uygulanır. Kromatlaştırma, oldukça ucuz, pratik ve kolay uygulanmasının yanında çelik dışında çinko, magnezyum, kadmiyum ve alüminyum gibi hafif metallere de uygulanmaktadır.

Kromatlaştırma, sülfat, nitrat klorür, florür gibi aktif anyonların ve kromik asit içeren çözeltilerde metal yüzeyinin yükseltgenerek korozyona karşı direncini arttırmak ve boyanın yüzeye tutunmasına katkı sağlamak için uygulanan kimyasal yolla bir film tabakası oluşturma işlemidir. Renksiz, kahverengi ve sarı tonlarında üretilmektedir. Genellikle film kalınlığı son derece ince olup 0,5 µm büyüklüğündedir.



Şekil 2.6. Alüminyum parçaların kromatlama sonrası görünüşü

Kromat filminin direnci az olmakla birlikte kendi kendini onarma özelliğine sahiptir. Çinko, kadmiyum gibi metaller kromik asit, nitrik asit ya da sülfürik asit çözeltilerinde kromatlaştırılırken, çelik üzerine elektrolitik çinko kaplamalar da çoğu kez kromatlaştırılır. Alüminyum metali florür içerikli sülfürik asit çözeltisinde kısa sürede kromatlaşır ve oluşan film kalınlığı en fazla 0,1 µm dolayındadır. İşlem çok düşük

maliyetli olduğundan dolayı çoğu zaman anodik kaplamalara tercih edilmektedir (Şekil 2.6).

2.1.11. Organik kaplamalar

Organik kaplamaların en önemli temsilcisi boyalar olup özellikle demir ve alaşımları olmak üzere tüm metallerin korunmasında son derece koruyucu özelliğe sahiptir. Boya, vernik, lak gibi kaplamalar metalleri korozyona karşı korumada uygulama kolaylığı ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın şekilde kullanılmaktadır. Boyalar, su ve oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını önleyen, sıvı halde yüzeye uygulanan ve daha sonra sertleşen organik bileşiklerdir. Atmosfere açık yapıların boya ile kaplamaları genellikle iki kat halindedir. Astar olarak isimlendirilen ilk katman ile gerçekleştirilen kaplama amacı metal yüzeyini korozyona karşı korumaktır. İkinci katman ise, hem metal yüzeyine su ve oksijen geçişini engeller hem de yapıya dekoratif özellik kazandırır. Boyanacak yüzeyin temizlenmesi son derece önemlidir. Yüzeyin korozyon ürünleri, kir, pas, toz, kaynak curufları, vaks gibi boyanın yüzeye zayıf bağlanmasına neden olacak türden bieleşenlerin giderilmesi gereklidir. Yüzey temizlemede kullanılan en yaygın yöntem kum ya da çakıl püskürtülmesidir. Diğer yöntemler, inhibitör içeren asitlerle temizleme, kazıma, tel fırça ile temizleme, alevle temizleme, yontma, sıyırma ve diğer kimyasal ya da mekanik işlemlerdir.

Yüzey temizlemenin ardından, yüzeyi boya ile kaplamadan önce astar işlemi adı verilen alt katman boya işlemine tabii tutulur. Astar boyalar, paslanmayı önleyici çinko kromat gibi çeşitli çinko tuzlarını içeren pigmentlerden oluşur. Son kat boyama işleminden önce uygulanan astar kaplamanın hızlı kuruma sağlaması onun üstün özelliklerindedir. Son kat boyanın kalitesinin iyi olmasına özen gösterilmelidir (Şekil 2.7). Düşük maliyetli ve kalitesiz boyaların kullanılmaması gereklidir. Çünkü, boya uygulamalarında en yüksek maliyeti işçilik tutmaktadır. Metal yüzeyleri boyanırken yüzeyde kapatılmamış alan bırakılmayacak şekilde boyama yapılmalıdır. Bu işlem birden fazla kat boyama işlemiyle gerçekleşmektedir. Boya kalınlığı bu tür uygulamalarda son derece önemlidir.

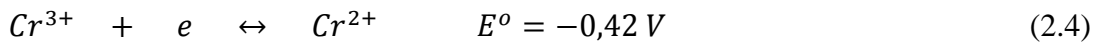


Şekil 2.7. Boyama sonrası askıda kurumaya bırakılmış malzemeler

2.2. Krom Hakkında Genel Bilgiler ve Elektrokaplama

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalürji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, küp sisteminde kristalleşir. Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4$ olarak verilmektedir. Dünyada tespit edilen 50'ye yakın krom minerali bilinmekle beraber ekonomik değer taşıyan ve krom yataklarının esasını teşkil eden tek mineral kromit'tir [2,3].

Krom tipik bir geçiş elementi olup renkli ve paramanyetik birçok bileşik oluşturur. Kromun yükseltgenme basamakları sırasıyla; -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 ve +6 dır. En yüksek yükseltgenme basamağı +6, 3d ve 4s elektron sayısı toplamına karşılık gelmektedir. En düşükleri -2, -1, 0, +1 olup karboniller, nitrosiller ve organometalik komplekslerde görülmektedir. Geçmişte yükseltgenme basamağı +2 olan iki değerlikli krom kaplamalar, elektrokaplama mekanizmalarında kabul görmedi. Ancak, kromun pasivasyonunda son derece önemli bir rol oynamıştır. Krom (II) iyonları, olağanüstü indirgeme özelliğine sahiptir.



Oksijen ile kolaylıkla yükseltgendiğinden dolayı, çözüldüğü ortamdan havanın uzaklaştırılması gerekir. Hatta bu tür koşullar altında, Cr^{2+} iyonları hidrojen oluşumu sebebiyle su ile de yükseltgenir. Yükseltgenme hızı, asitlik ve mevcut anyonlar gibi çeşitli faktörlere

de bağlıdır. Çözelti inert ortamda bulunduğunda asidik ortamda çözünen metalik krom Cr^{2+} iyonuna dönüşür, Cr^{3+} iyonu çözeltide ya hiç bulunmaz ya da çok az miktarda mevcut olur. Krom (II) çözeltisi elektrolitik olarak Cr^{3+} iyonlarının indirgenmesiyle elde edilebilir [4,5]. Krom elementinin en kararlı ve en önemli oksidasyon basamağı Cr^{3+} 'dir. Hem Cr^{2+} 'nin Cr^{3+} 'e yükseltgenmesi hem de Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesine ait standart indirgenme potansiyellerinden, asidik sulu çözeltilerde indirgenme ve yükseltgenme ajanı olarak tercih edilmektedir.

Sert krom kaplamalar; döner miller, pistonlar, valfler, rulolar, kompresörler, vb bileşenlerin hareketli parçalarda uzun yıllardır kullanılmakta ve kabul görmüş kaplama türlerindedir. Bunlar, metal parçaların aşınma, sürtünme ve korozyona karşı ömrünü artırır. Krom metalinin düşük yüzey enerjisi bu tür uygulamalar ile onu çok daha önemli bir hale getirir. Bu kaplamalar çok yüksek sertliğe, düşük sürtünme katsayısına ve bileşenlerin ömrünü arttırmak için bir çok uygulamada yüksek korozyon direncine sahiptir [6]. Bu işlemin ana avantajı, düşük sıcaklığa sahip olması ve aynı zamanda yüzey bozulmadan bileşene sert bir yüzey kazandırılabilmesidir. Yüksek sertlik ya da mukavemet ve aşınma ya da korozyon direncine sahip bu tür elektrolitik kaplamalar malzemelerin yüzeyinin zarar görmesini önlemek amacıyla sanayide kullanılmaktadır. Ancak, bu kaplamalar işlemlerinde toksik maddelerin atılmasından dolayı çevreye son derece zararlıdır [7]. Bu tehlikelere ek olarak, kaplama katmanlarında oluşabilen mikro-çatlaklar, çevre sıcaklığının artmasına bağlı olarak kaplama sertliğinde azalma, düşük kaplama oranlarındaki artış, düşük kaplama oranı vb gibi diğer dezavantajları vardır. Tüm bu sorunlar nedeniyle, son yıllarda sert krom kaplamaya yönelik, otoriteler tarafından da kabul gören ve en az bu tür kaplama kalitesine sahip alternatifler kaplama yöntemlerine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Korozyona karşı dirençli, düşük iç gerilime sahip, manyetik özellikli, sert, dövülebilir ve sünek gibi çeşitli özelliklere sahip elektrolitik alaşım kaplamalara son yıllarda ilgi artmıştır [8,9].

2.3. Krom Kaplamanın Endüstriyel Uygulamaları

Çeşitli sektörlerde krom kaplama (kromaj) uygulamaları gün geçtikçe hızla artmaktadır. Bu kaplamanın mevcut uygulamalarda iki tip olduğu, yani korozif

ortamlardan çeşitli parçaları koruma diğeri ise dekoratif amaçlıdır. Çizelge 2.1’de belli başlı sektörlerdeki kromaj uygulamaların listesi görülmektedir.

Çizelge 2.1. Çeşitli sektörlerdeki kromaj uygulamaları

Sektörler	Uygulamaları
Mekanik	Matkaplar, kesiciler, torna milleri, mandrel, montaj aparatları, eğeler, rulmanlar
Kimyasal	Korozyon koruma kaplamaları, hidrolik pistonlar, plakalar, kılıflar, cam kalıplar, delgeçler
Elektrik	Manyetik olmayan parçalar, türbin kanatları, bağlantı aparatları
Metal	Kalıplar, döndürme parçaları, tüp silindirler, deliciler
Plastik	Plastik kalıpları, hazneler, silindirler, nipeller, mikser kollar, serpme aparatları

Güneş enerji sistemlerinde, siyah krom kaplamalar güneş ışımalarının dalga boyu aralığında düşük yayma gücü ve yüksek absorpsiyon katsayıları gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Güneş enerjisi sistemlerinde yüzeyi siyahlaştırma yöntemi amaçlarına göre iki katagoride sınıflandırılmaktadır. Bunlar; korozyon direnci ve optik özellik gibi fonksiyonel kaplamalar oluşturmak ile dekoratif ve kamuflaj amaçlı kaplamalardır [11,12].

Geleneksel siyah krom kaplamalar, kromik asite dayalı altı değerlikli krom içerikli çözeltilerden elde edilmektedir. Altı değerlikli çözeltilerden elde edilen krom kaplamalar her ne kadar mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olsa da yüksek toksisite özelliğine sahip, çevre kirletici ve kanserojen özellikte olduğu gerçeğini değiştirmemektedir. Bu nedenle, çok sayıda kanun ve yönetmelikler ile kullanımında kısıtlamalar vardır [13]. Son zamanlarda, üç değerlikli krom kaplamalar düşük toksisite ve atığının kolaylıkla bertaraf edilmesinden dolayı araştırmacılar arasında git gide ilgi çekmeye başlamıştır. Literatür incelendiğinde, dekoratif ve fonksiyonel üç değerlikli krom kaplamaların altı değerlikli krom kaplamalara rakip olduğu görülmektedir [14,15]. Geçmişte yapılmış çalışmalar, elektrokimyasal yolla elde edilen üç değerlikli siyah krom kaplamaların güneş enerjisi sistemlerinde uygun optik ve mekanik özelliklere sahip olduğunu açıklamaktadır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda

siyah krom kaplamaların termal bozunması sebebiyle optik özelliklerini kaybedebileceğini, bu sebeple üç değerlikli krom banyolarına kobalt iyonları eklenmesi ile krom-kobalt alaşım kaplamalar sadece kaplamanın koruyucu özelliğini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda siyah krom kaplamada optik özelliğe olumlu katkı yapmıştır [16,17,18]. Literatürde, üç değerlikli krom kaplamalarda yüzeyde sıkça çatlaklıkların görüldüğü ve bu çatlakların kaplamanın koruyucu etkisini azalttığı belirtilmektedir [19]. Elektrolitik olarak elde edilen kaplamaların morfolojisi; kaplama akımı, metalik iyon derişimi ve alt tabakanın (substrat) doğası gibi sayısız deneysel faktörleri yönetmektedir. En yaygın kullanılan üç değerlikli krom kaplama banyo çözeltileri krom (III) tuzu olarak CrCl_3 ya da $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ bileşiklerinden oluşmaktadır [20,21]. Ancak, üç değerlikli siyah krom kaplamalarda sadece CrCl_3 ile kurulmuş kaplama çözeltileri kullanılmakta olduğu literatürde belirtilmiştir [10,17]. Bunun sebebi açık olarak belirtilmemekle birlikte, krom (III) klorür banyo çözeltisi kullanılarak elde edilen siyah krom kaplamaların düşük koruyucu özelliğe ve poröz yapıya sahip olduğu Hamid Z.A tarafından rapor edilmiştir [17]. Şayet, üç değerli siyah krom kaplamalar gelecekte kullanılacak ise üç değerlikli siyah krom kaplamaların mikro yapısını, yüzeydeki koruyucu davranışını ve substrata tutunma mukavemetini geliştirmek son derece önemli hale gelmiştir.

2.4. Krom Kaplama

Kromatlar özellikle bazı katkıların varlığında ve metal iyonu içeren çözelti karışımlarındaki elektrokaplama gibi çok sayıda kompleks tepkimelerde yer almaktadır. Bilindiği gibi kromatlar asidik çözeltilerde güçlü yükseltgenlerden olup, metal yüzeyi üzerinde çözünmeyen tuzların oluşumunu sağlayabilir ya da doğal oksit filmlerinin kalınlığını arttırabilir. Ayrıca, kromik asitin dikrom trioksit Cr_2O_3 veya hidroksit $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gibi indirgenmiş ürünleri ve metal kromatlar genellikle çözünür formda değildirler [22].

Elektrolitik krom kaplamalar, metal kaplama endüstrisinde son kaplama olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Birçok metalik parçalara krom kaplama yapılmadığı durumlarda yüzeylerinde aşınma ve korozyon ürünleri oluşacağından servis ömürleri

oldukça az olacaktır. Söz konusu parçaların değiştirilmesi veya daha sık tamir edilmesi gerekir ya da daha pahalı malzemelerden üretilerek kaynakların israfına neden olur. Elektroliz yöntemiyle elde edilen krom kaplamalar dekoratif ve endüstriyel kaplama alanında büyük öneme sahiptir. Altı değerlikli kaplama banyolarından elde edilen geleneksel krom kaplamalar 120 yıldan daha fazla süredir uygulanmaktadır [23]. Ancak, geleneksel altı değerlikli krom kaplamaların hem çevre hem de iş sağlığı açısından ciddi sakıncaları bulunmaktadır [24]. Alternatif olarak üç değerlikli krom kaplama çözeltileri, altı değerlikli krom kaplama çözeltilerinden kaynaklanan sorunları azaltmak için geliştirilmiştir. Bu tür işlemler, yüksek bakım maliyetleri ve eksik teknolojik bilgi nedeniyle tam anlamıyla endüstriyel hayata geçirilmiş değildir [25,26].

Elektrolitik krom kaplamaların kalınlıkları dekoratif ve fonksiyonel olarak iki bölüme ayrılmaktadır. Dekoratif kaplamalar genellikle 0,80 μm 'nin altındadır. Bu onlara; korozyon direnci, kayganlık ve dayanıklılık sağlamakla birlikte hoş ve yansıtıcı görünüm sağlamaktadır. Dekoratif krom kaplama genellikle nikel kaplama üzerinde uygulanır bazen de parçanın üzerinde doğrudan kaplanır. Fonksiyonel “sert krom” kaplama 0.80 μm kalınlığın üzerindeki büyüklüklere sahiptir. Bu tür kaplamalar endüstriyel değil sadece dekoratif uygulamalar için kullanılır. Dekoratif kaplamalarının aksine, fonksiyonel krom kaplamalar genellikle parça üzerine doğrudan kaplanır sadece zaman zaman nikel gibi diğer kaplamaların üzerine kaplanır. Endüstriyel kaplamalarda; ısı, sertlik, aşınma direnci, korozyon, erozyon ve düşük sürtünme katsayısı dahil olmak üzere kromun spesifik özelliklerinden yararlanır. Bu özelliklerin hiçbiri olmasa dahi görünüşte dekoratif olmasından dolayı bir çok tüketici krom kaplamaları tercih etmektedir. Fonksiyonel kaplamalar, dekoratif kaplamalardan çok daha ince olsalar bile şerit çelik ve kesme aletleri gibi parçalarda kullanılmaktadır. En yaygın ve en eski krom kaplama çözeltileri bir veya daha fazla katalizör içeren krom (VI) banyolarından oluşmaktadır. Altı değerli ticari krom kaplama prosesi 1923 ile 1924 yıllarında Dubpernell [27] ve Fink [28] tarafından ve eş zamanlı olarak birbirinden bağımsız Liebreich [29] tarafından gerçekleştirilmiştir.

1970'li yılların başından itibaren, sulu dekoratif üç değerli krom prosesi ticari başarı elde etmeye başladı. Ancak 2000'li yılların başından sonra, üç değerli fonksiyonel

krom kaplamalar yöntemleri kullanılabilir hale geldi. Çoğu fonksiyonel üç değerli krom kaplamalar, altı değerlikli krom kaplamalardan elde edilen kaplamalar gibi kristal özelliğe sahip olmamış, kaplamalar düşük fiziksel özelliklerle sonuçlanmıştır.

Altı değerlikli bonyo çözeltilerinden elde edilen krom kaplamalar, kayda değer gelişimi organik katalizörlerin çözeltiye eklenmesi ile gelişmiştir. Kaplama banyoları ilk olarak 1949 yılında sülfat ve silikoflorit içerikli çift katalizör sistemleri ile tanışmıştır [30]. İlk ticari proseslerdeki sülfat katalizörlerine kıyasla çift katalizörlü prosesler daha yüksek kaplama hızı sağlamakta ve kaplanacak parçanın yüzeyinde çok hafif aşındırma sağlayarak kaplanmadan önce parça yüzeyini aktive etmeye katkı sağlamaktadır.

Organik katalizörlü prosesler kaplama hızını arttırmakta ve kaplamanın fiziksel özelliklerini geliştirmektedir. Organik katalizörlerin uygun konsantrasyonunu ayarlamak için çözeltiye dışarıdan eklenir uygulamalar için son derece önemlidir.

Diğer birçok kaplanabilir metallere farklı olarak, krom metal iyonları içeren sulu bir çözeltiden elde edilemez. Krom kaplamalarda, kaplama çözeltileri katalizör olarak görev yapan (krom +6 için) bir ya da daha çok asit radikalleri ya da kompleksleştiriciler (krom +3 için) içermelidir. Altı değerlikli krom kaplamalarda en yaygın kullanılan katalizörler, sülfat ve florür içerikli katalizörlerdir. Florürler, basit florürler proses kontrolü zor olan küçük miktarlarda etkili olduğundan dolayı genellikle silikaflorür (SiF_6^{2-}) gibi kompleks formda bulunurlar [31]. Başarılı ve kesintisiz kaplama işlemi için, toplam katalizör ile kromik asit ağırlıkça belli oranlar içinde olması gerekir. Bu oran tercihen yaklaşık 100/1 kromik asit/katalizör oranında olduğu literatürde rapor edilmiştir [28,29]. Kromik asit derişimi $400\text{-}500\text{ g L}^{-1}$ 'ye ulaşıldığında maksimum iletkenlik elde edilebilir. Ticari krom kaplama işlemlerinde, genel olarak mümkün olan en iyi iletkenliği elde etmek için $200\text{-}400\text{ g L}^{-1}$ kromik asit içeren banyolar kullanılır. Böylelikle, kabul edilebilir akım verimliliği, tatmin edici kaplama ve kararlı banyo bileşeni sağlanmış olur. Kaplama çözeltilerinin iletkenliğinin azalmasına sebep olan kirletici unsurların etkisini azaltmak için uygulamalarda kromik asit konsantrasyonu artırılır. Kromik asit derişiminin daha da yüksek olması çözeltilerinin iletkenliğinin azalmasına neden olacaktır. Sülfat, tüm altı değerlikli krom kaplama banyolarında mevcuttur. Bilinen en iyi krom altı kaynağı krom

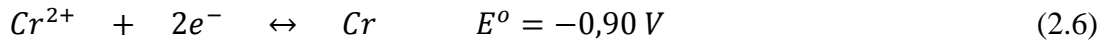
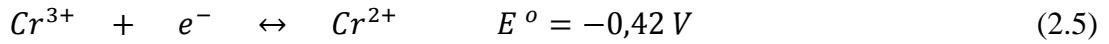
trioksittir (CrO_3) ayrıca krom anhidritte denir ve safsızlık olarak sülfat içermektedir. Krom trioksit kimyasal olarak yanlış olsa bile genellikle kromik asit olarak isimlendirilir. Aslında asit sulu çözeltili içerisinde meydana gelir.

Hekzavalent krom kaplama banyolarında akım verimi düşük olmasına rağmen (genellikle % 10-25) yüksek akım yoğunluğu uygulandığında oldukça yüksek oranda parlak kaplama elde edilir. Kaplama şartlarına bağlı olarak, çoğu diğer elektrokaplama işlemlerinden daha yüksektir (genellikle 4-12V). Ayrıca yüksek akım ve gerilim çok düşük dalgalanma ile uygulanmalıdır. Dolayısıyla krom kaplama için diğer kaplamalarda olduğundan daha düşük düşük dalgalanmaları sağlamak üzere yüksek kapasiteli doğrultucular kullanılmalıdır.

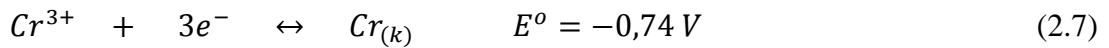
Nikel gibi diğer birçok metal kaplamalar ile karşılaştırıldığında hekzavalent krom kaplamalarda kaplanan parçanın akım yoğunluğu aralığındaki kaplama dağılımı nispeten kötüdür. Üç değerlikli krom kaplama işleminde akım yoğunluğu aralığındaki kaplama dağılımı çok daha fazla ve neredeyse Watt banyo çözeltilisinde gerçekleştirilen nikel kaplama prosesininkine yakındır. Şayet hekzavalent krom prosesi ile optimum banyo çözeltilisinin şartları dikkatli bir şekilde sağlanırsa oldukça iyi kaplamalar elde edilir.

Krom direkt olarak krom (III) sülfat ya da klorür çözeltilisinden elde edilemez. Çünkü, krom kaplama OH^- , SO_4^{2-} ve Cl^- iyonları ve katodik tepkime ile birlikte gerçekleşen oksitler ile kararlı kompleks oluştururlar. Ligand ile kompleks oluşturan krom kolaylıkla krom (III) iyonlarının metalik kroma indirgenmesini sağlar [32,33]. Ana kompleksleştirici etken maddeler karboksilik asitler ya da tuzları, üre, tioüre, tiyosiyanatlar, dimetilformamid, hydrasin ya da hidroksil-aminofosfatlar gibi diğer kompleksleştirici ajanlar kadar sodyum hipofosfit ve glisindir [25,34,35,36]. Ayrıca ıslatıcı ajanlar ve parlaticılar da içermektedir [20].

Üç değerlikli krom banyolarından elde edilen elektrokaplamanın iki ardışık indirgenme tepkimesi sonucu gerçekleştiği literatürde ileri sürülmüştür [20]. İndirgenme öncelikle Cr^{3+} 'den Cr^{2+} 'ye ve daha sonra Cr^{2+} 'den metalik Cr'a gerçekleşir.



Tepkimede E° değerleri $25^{\circ}C$ 'deki standart indirgenme potansiyellerini göstermektedir. “denklem (2.5)” ve “denklem (2.6)” nın birleşimi Cr^{3+} ’den metalik Cr ’a net indirgenme tepkimesini vermektedir.



Üç değerlikli krom iyonu içeren sulu çözeltide, katotta hidrojen gazı meydana gelir.



Genellikle organik asit formundaki uygun kompleksleştiriciler üç değerlikli krom içerikli çözeltinin pH değerini 2-4 arasındaki tutar [37,38]. Değişen miktarlardaki sülfat ve klorür iyonları, üç değerlikli krom içerikli banyoların iletkenliğini arttırmak için kullanılır. Üç değerlikli ticari krom banyo çözeltileri altı değerli krom banyo çözeltilerinden çok daha karmaşıktır. Ayrıca, üç değerlikli krom kaplama prosesi çok daha düşük akım yoğunluklarında altı değerlikli krom proseslerine göre iki ile üç kat daha hızlı kaplama yapılabilir. Altı değerli krom işlemlerinde uygulanan farklı akım değiştirme işlemleri üç değerlikli krom kaplama işlemlerinde düşük akım yoğunluğunda kaplanabildiğinden dolayı gerekmemektedir. Aynı zamanda, sülfat ve klorür derişimleri altı değerlikli kaplama banyolarında olduğu gibi üç değerlikli kaplama banyolarında sık sık kontrol edilmesine de gerek yoktur. Diğer taraftan, altı değerlikli kaplama işlemleri üç değerlikli kaplama işlemlerine göre metalik kirlenmeye karşı daha hassastır. Ancak, metalik kirlilikler iyon değiştirici reçinelerle, organik kirlilikler de aktif karbon ile ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Üç değerli krom kaplama işlemleri için banyo işletme ve bakımı, nikel kaplama banyolarına uygulanan yöntemlere benzerlik göstermekle birlikte hala ticari sır olarak korunmaktadır.

2.5. Altı Değerlikli Krom Kaplama Çözeltileri ve Uygulama Metotları

En basit krom kaplama banyo çözeltileri temelde iki bileşenden oluşur. Bunlar; suda çözünen krom tuzu ve katalizör olarak da isimlendirilen az miktarda ancak hayati öneme sahip anyondur. Katalizör tek başına sülfürik asit olabildiği gibi bir başka asit radikali ya da genellikle flüorür, fluoroborat anyon veya karışımlarından oluşan kombinasyon halinde bulunabilir. Bazen de son zamanlarda kullanılan alken-sülfonik asit gibi radikalik metan disülfonik asit, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ veya onun alkali metal tuzlarından organik asit türleri ile yüksek verimlilikte başarılı kaplamalar elde edildiği literatürde belirtilmiştir [39]. Metalik krom anot olarak % 100'e yakın çözünmesi nedeniyle tatmin edici bir şekilde görev yapamayacağından dolayı, altı değerlikli krom kaplama banyolarında kurşun alaşımli çözünmeyen türden anotlar yaygın olarak kullanılır.

Geniş kullanım alanına sahip parlak ve pürüzsüz dekoratif krom kaplamalar uygun akım yoğunluğu ve uygun şartlarda elde edilebilir. Düz, pürüzsüz ve parlak kaplamaların elde edilebilmesi için en önemli parametrenin sabit sıcaklık olduğu unutulmamalıdır. Örneğin, optimum kaplama için banyo sıcaklığı 45 °C ise, bu sıcaklık otomatik kontrol ile maksimum ± 1 °C değişim göstermesi sağlanmalıdır. Aynı zamanda, kaplamada uygulanan akım yoğunluğu değerinin de neredeyse sabit büyüklükte olması tavsiye edilir. Düz levhalar, silindir çubuklar, ya da hemen hemen simetrik parçalarda sabit katot akım yoğunluğu kolaylıkla elde edilebilir. Ancak, düzgün yüzeye sahip olmayan parçalarda minimum akım yoğunluğu değeri 2 A dm^{-2} iken maksimum büyüklük 5 A dm^{-2} ya da daha fazla olabilmektedir. Krom kaplamanın parlaklık aralığı yaklaşık 1 ila 3 A dm^{-2} akım yoğunluğu aralığında gerçekleşir. Dolayısıyla daha düzensiz şekilli parçalarda, parlak kaplamalar üretmek mümkün değildir. Bu yüzden akım yoğunluğunun daha düzenli bir şekilde dağılımının sağlanması amacıyla; uygun anot kullanımı, bipolar anot kullanımı, parça kenarlarından akım azaltmak ya da yüksek akıma maruz kalan alanları azaltma yöntemlerinden bir ya da bir kaç uygulanabilir. Krom kaplamadaki başarı, yukarıda sayılan yöntemlerin ustaca uygulanmasıyla elde edilebileceği belirtilmektedir [40].

2.6. Atık Sulardan Altı Değerlikli Kromun Uzaklaştırılması

Altı değerlikli krom Cr (VI) hem metal ve maden işletmelerinin endüstriyel atık sularında hem de kaplama sektöründe önemli kirletici olarak bilinmektedir. Krom (VI), kanserojen ve mutajen olarak kabul edilir. Toprakta ve benzeri akuatik ortamlarda önemli difüzyon oranları gösteren, aynı zamanda kolayca deri yoluyla absorbe olmasına neden olan, hatta küçük miktarlarda bile bitki ve hayvan dokuları tahriş eden güçlü bir oksitleyici maddedir [41,42]. Sulu çözeltideki en olası krom (VI) türleri; $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ve $HCrO_4^-$ kimyasal türleri olup dağılımı çözeltinin pH'ına ve Cr(VI) derişimine bağlıdır [43]. Ancak, bu kirletici iyonların hiçbiri çözünmeyen türler oluşturamadıkları için, atık sudan doğrudan çöktürme yöntemi ile ayrılması mümkün değildir [44].

Elektrokimyasal teknoloji açısından bakıldığında, önceki çalışmalarda Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için yeni metotlara girişilmiştir. Örneğin, gözenekli karbon elektrotlar kromu ayırmak için kullanılmıştır. Mekanizma iki kademe içerir; (1) Cr(VI)'dan Cr(III)'e indirgenme, daha sonra (2) elektrot yüzeyi üzerinde $Cr(OH)_3$ oluşumudur. Sürecin en önemli problemi, yüzey üzerinde oluşan çözünmez kromun yetersiz oluşudur [43]. Krom indirgenmenin bir başka yolu da, krom içeren çözelti içinde çözülür bakır anotlar kullanmaktır. Böylece redoks reaksiyonu ile indirgeme işlemi gerçekleşir. Bu işlemin, elektro-aktif sitelerin bloke olmasıyla ve pasivasyon ile sonuçlanan yetersiz sulu ortamlardaki kütle transferi ile sınırlı olduğu bildirilmiştir[45].

Krom (VI) iyonlarını ondan binlerce kez daha az toksik özelliğe sahip üç değerlikli kroma dönüştürürmede kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri literatürde mevcuttur. Kimyasal metot olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ile elektrokimyasal olarak da hem anot hem de katotta çelik elektrotlar, aynı amaç için kullanılmıştır [46].

Kimyasal indirgenme, pH 3,0'ün altındaki asidik koşullar altında gerçekleşir. Bu süreçte protonlar tükenirken, düşük pH değerinde kalmak için daha fazla asit sağlamak gereklidir. Bununla birlikte, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesini sağlayan indirgeyici ajanın stokiometrik olarak % 50 daha fazla eklenmesi gerekmektedir. Ayrıca bunun en

büyük dezavantajı da büyük miktarlarda Cr(III) bazlı çökelti çamuruna sebep olmasıdır [47]. Sonuç olarak, söz konusu atıkların nihai bertarafı ve yönetimi oldukça zor ve pahalıya mal olmasıdır. Oluşan bu çamurun, atıksu tesisinin toplam işletme maliyetinin % 50'si kadarını temsil edebileceği literatürde rapor edilmiştir [48]. Bu nedenle, yönetim ve arıtma çamurunun nihai bertarafının maliyeti, atıksu arıtma sürecinin tasarımında dikkate alınmalıdır. Böylece, üretilen çamur miktarının minimize edilebileceği uygun koşulları oluşturmak son derece önem arz etmektedir. Elektrokimyasal proses, karbon çeliğinin anodik polarizasyonu sonucu çözeltide demir (II) iyonlarının oluşmasına sebep olur. Oluşan demir (II) iyonları, krom (VI)'nın indirgenmesinde indirgenme ajanı olarak davranır. Bu tepkime aynı zamanda düşük pH değerlerinde tercih edilmektedir. Krom (VI)'yı elektrokimyasal olarak indirgeme işlemlerinde, indirgeyici olarak kullanılan demir (II) iyonlarının indirgenme için gerekli miktarlarda kullanılmasını sağlayacaktır. Çevresel açıdan bakıldığında, düşük miktarlarda atık çamurun oluşması ve nihai atık maliyetlerini düşürmesi açısından düşünüldüğünde elektrokimyasal yöntemin teşvik edilmesi sonucu çıkmaktadır.

2.7. Üç Değerlikli Krom Kaplama Çözeltileri ve Uygulama Metotları

Sert krom kaplamalar, yüzeydeki krom filminin olağanüstü özelliğinden dolayı modern endüstrinin farklı alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom kaplamalar, yüksek toksik özelliğe sahip altı değerlikli krom içeren kromik asit çözeltisinden elde edilir. Altı değerlikli krom kaplamalar oldukça küçük akım veriminden dolayı, diğer metal kaplama işlemlerinden farklıdır. Gerçekte, tipik Cr (VI) banyolarındaki akım etkinliği değeri %10-%20'yi aşmaz. Kaplamadan gelen Cr oranı 0,1-0,5 µm/dk dolayındadır. Çevresel problemlere dikkatlerin artması sebebiyle Cr (VI) içerikli bileşikler endüstriyel uygulamalarda devre dışı bırakılması gereklidir. Bu yüzden, geleneksel Cr (VI) banyo çözeltilerine alternatif olarak çevreye dost Cr(III) bileşiği banyoların krom kaplama işlemlerinin gelişimi modern kaplama sanayiinde çok önemli bir hedefdir. Üç değerlikli Cr kaplama içerikli banyo çözeltilerinin oluşturulmasında bir dizi girişimler yapılmıştır. Amaçlanan krom (III) banyo çözeltilerinin süreklilik arz eden kararlılığa sahip olmadığı literatürde vurgulanmaktadır [49]. Ayrıca Cr(III) içerikli çözeltiler kullanılarak, krom kaplamaların oldukça zor olduğu bilinmektedir [50].

Aynı zamanda, krom (III) içerikli banyolardan elde edilen krom kaplamalarda, kaplama hızının kaplama zamanı ile hızlı bir şekilde azaldığı literatürde rapor edilmiştir. Ayrıca, akım verimi kadar kaplama hızının da Cr(VI) banyo çözeltilerinde daha yüksek kararlılığa sahip olduğu da literatürde belirtilmiştir [50].

Son yıllarda araştırmacılar üç değerlikli krom elektrolitlerden, krom kaplamalar yapılabilen ve geleneksel Cr(VI) kaplama yerine uygun ve düşük maliyetli ve krom kaplama üretim teknolojisine önem verildiğini ifade etmişlerdir [51,52]. Bunun sebepleri arasında, krom (III) tuzlarının krom anhidritlere göre çok daha az toksik, arıtımlarının çok daha kolay olduğu [53] ayrıca, krom (III) içerikli çözeltilerin kullanımı korozyona dayanıklı elektrolitik alaşım kaplamalarda ürün yelpazesinin genişlemesine neden olacaktır [54]. Ancak Cr(III) tabanlı kaplamaların, Cr(VI) kaplamalara göre daha düşük korozyon ve dayanım direncine sahip olduğu bilinmektedir. Bu tür kaplamaların özellikleri; Fe, Ni, Co gibi metal iyonları ile alaşım kaplamalar yapılarak korozyon ve dayanım direnci arttırılmaktadır. Örneğin, Co-Cr alaşım kaplamalar; tıbbi protez implantlarda, deniz ve hava araçlarında, hava ve gaz endüstrisinde dayanımı ve metal yorgunluk direncini arttırdığından dolayı kullanılmaktadır. Literatürde belirtilen bu tür alaşımların mekanik ve korozyon direnci, kromun %10-%30 olduğu koşullarda artmıştır [55]. Krom (III) içerikli banyo çözeltilerinde, Co-Cr alaşım kaplamalarda krom içeriğinin, elektrolit sıcaklığı arttırılarak ya da akım yoğunluğu düşürülerek azalabileceği ifade edilmiştir [56].

Kobalt-krom alaşım kaplamada, elektrolit bileşenin etkisi, çözeltilerin pH'ı, alaşım bileşenin elektroliz koşulları ve kaplama kalitesini Efimow ve arkadaşları tarafından çalışılmış ve en yüksek krom içeriğinin % 15 olduğunu alaşımın, tek başına Cr kaplamadan daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu rapor etmişlerdir [57]. Benzer bir çalışmada, [58] krom (III) banyo çözeltisine farklı konsantrasyonlarda $CoCl_2$ eklenmesiyle farklı oranlarda krom içeren (%19 - %35) alaşım kaplamalar elde etmişlerdir. Krom içeriğinin %35 olduğu alaşımın, içeriği %19 olan alaşımdan daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu Saravanan ve Mohan tarafından da rapor edilmiştir [55]. Bir başka çalışmada, Co-Cr alaşımlarının sertliği, korozyon direnci ve dayanım direncini arttırmak için bioaktif materyal olarak bilinen TiO_2 ile Co-Cr/ TiO_2 kaplamalar elde etmişler ve başarılı sonuçlar almışlardır [59].

Bir başka çalışmada, korozyona karşı etkili bir koruma sağlanmak isteniyorsa krom-molibden ve krom-tungsten gibi kaplamaların oluşturulmasının son derece anlamlı olabileceği ifade edilmektedir. Literatürde, molibden ve tungsten gibi metallerin az miktarda safsızlık olarak krom kaplamalarda bulunmasının klorürlü ortamlarda önemli ölçüde korozyon direncini artırdığı bilinmektedir. Ancak, krom anhidrit içerikli çözeltilerden molibden ve tungsten alaşımların imal edilmesi oldukça çok zor olduğu, Elektrolitik olarak Mo (W) oranının % 0.1 den daha fazla olamayacağı Kuznetsovs ve Matveev tarafından rapor edilmiştir [60]. Kuznetsov ve arkadaşları, Krom (III) içerikli banyo çözeltilerinden korozyona dayanıklı Cr-W alaşım kaplama üzerine çalışma yapmışlardır [61].

Krom kaplamaların yüksek korozyon dirençlerinin nedeni; sülfürik asit ve nitrik asit, alkali çözeltiler gibi bazı korozif ortamlarda kendi pasivasyonunu sağlamasındandır [62,63]. Bu yüzden, krom yüzeyinde oluşan ince bir oksit film metalin çözülmesini önler. Ancak, krom kaplamaların önemli bir dezavantajı da, klorür iyonlarının ortamda bulunmasına bağlı olarak korozyon oluşumunun gerçekleşmesidir. Bu durum, krom kaplama prosesi içerisine küçük miktarlarda fosfor, molibden, tungsten veya niyobyum katılması suretiyle aşılabılır [54,64,65]. Örneğin, metalin çözülmesini önleyen Molibden'in oluşturduğu çok ince olan yüzey tabakası korozyon hızını yaklaşık 10 kat azaltmaktadır [66]. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerle Cr-W ve Cr-Mo kaplamalar elde etmek yüksek erime noktalarından dolayı çok zordur. Krom (VI) içerikli banyo çözeltilerinden elde edilen alaşım kaplamalar küçük miktarlardaki tungsten ya da Molibden ile gerçekleştirilmektedir. Cr-W alaşım kaplamalar elde etmek için krom (III) içerikli banyo çözeltileri kullanıldığında banyo çözeltisi bir dizi özelliğe sahip olmaktadır. Kaplamanın önemli bir kısmı krom karbür içermektedir. Sulu çözeltilerden elde edilen kaplamalar için belirtilen deneysel verilerden karbonun ağırlıkça % 2 olduğu rapor edilmiştir. Kaplamalarda karbon içeriğinin nedeninin, sulu çözeltideki organik asitlerin (formik ve ya oksalik asit) anyonları ile Cr(III) iyonlarının kompleks oluşturmasından kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir [66, 67].

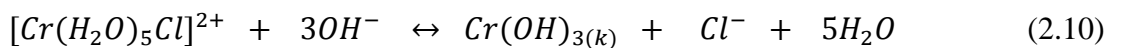
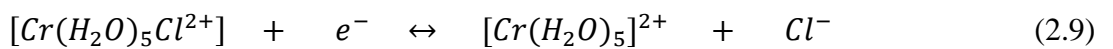
Dekoratif kaplamalardaki korozyon araştırmalarında, üç değerli krom kaplamaların altı değerli krom kaplamalara göre eşit veya daha iyi korozyon direncine sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir [40]. Üç değerlikli krom kaplama çözeltileri altı değerlikli

krom iyonları içermediği gibi aynı zamanda kaplama yapılmamış metaller üzerine direkt kaplama uygulaması gerçekleştirilebilir ve kısa vadeli korozyona karşı koruma sağlanmış olur. Üç değerlikli krom kaplama çözeltileri bir çok avantajlara sahiptir. Bunlardan en önemlisi ise metalik safsızlıkların bir iyon değiştirici arasından geçirilerek çok kolaylıkla direkt olarak uzaklaştırılmasıdır [40,68].

2.8. Krom (III) çözeltisinden hazırlanan krom kaplama banyo çözeltilerinde kompleksleştiriciler

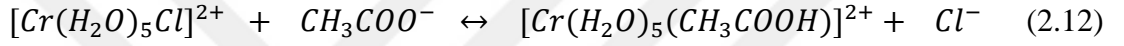
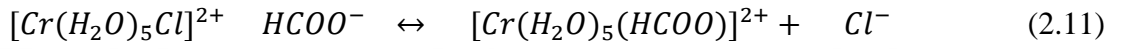
Krom (III) çözeltisinden hazırlanan krom kaplama banyo çözeltilerinde kompleksleştirici olarak sodyum ve amonyum format ve asetat Song ve Chin tarafından 2002 yılında yapmış oldukları araştırmalarında kullanmışlardır. Böylece, krom kaplamada bu tür kompleks ajanların aktif Cr^{3+} indirgenme tepkimesine kullanıldığını deneysel olarak göstermişlerdir [20].

Sulu çözeltide, üç değerlikli krom iyonları $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[(H_2O)_4Cr(OH)(OH)Cr(H_2O)]^{4+}$, $[(H_2O)_5Cr(OH)Cr(H_2O)_5]^{5+}$, $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ vb gibi çeşitli kompleks formlarında bulunmaktadır. Çözeltide organik türden ligand bulunduğunda, Cr^{3+} iyonu ile kompleks yapmış bir ya da daha fazla H_2O , OH^- ve Cl^- gibi türler, organik ligandlar ile yer değiştirebilir ve $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5(CH_3COO)]^{2+}$ ve $[Cr(EDTA)]^-$ gibi organo-krom kompleksleri oluşturabilir. Kaplama banyosunda; format ya da asetat gibi kompleksleştirici organik ligandlar olmadan, üç değerlikli kromun indirgenmesi mümkün değildir [69]. Organik ligandların olmadığı koşullarda, katotta yüzeye tutunmamış yada çok zayıf tutunan küçük koyu renkli krom hidroksit katı parçacıkları görülür. Krom (III) iyonlarının Cr^{2+} iyonlarına indirgeme tepkimesi için gözlemlenen potansiyel Cr^{3+} ün Cr^{2+} ye standart indirgeme tepkimesi (-0,42 V/SHE) ile aynıdır. Bu, aşağıdaki eşitliklerde verilen indirgenme adımlarında format ve asetat iyonlarının yokluğunda mümkün olduğunu göstermektedir:

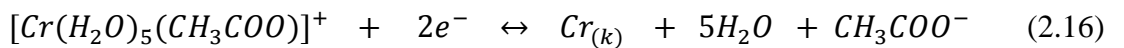
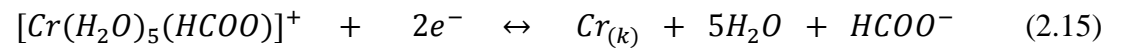
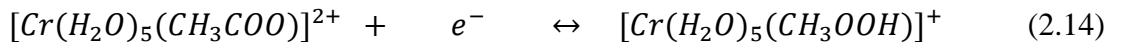
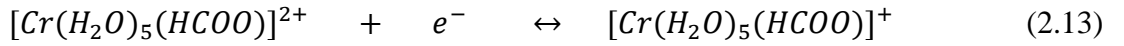


“denklem (2.9)” daki $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ kompleksi etki göstermeyen, kararlı ve ayrıca katotta indirgenemeyen yapıdadır [70]. Katot çevresindeki çözeltinin pH değeri genellikle hidrojen oluşum tepkimesinden dolayı çözelti derinliğindeki pH değerinden daha yüksektir. Katot çevresindeki çözeltinin pH değeri 4,5 den daha yüksek olduğunda “denklem (2.10)” daki krom hidroksit çökmesi gerçekleşir.

Format ve asetat içerikli krom (III) kaplama çözeltisinde, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ kompleks iyonları $[Cr(H_2O)_5(COOH)]^{2+}$ ve $[Cr(H_2O)_5(CH_3COOH)]^{2+}$ kompleks iyonlarına dönüşürler.

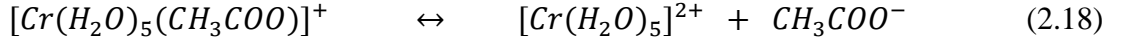
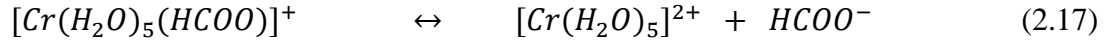


Deneysel bulgular Cr^{3+} 'ün Cr^{2+} 'ye ve Cr^{2+} 'nin da metalik Cr'a standart hidrojen elektrota göre -1,06 V'da indirgendiği literatürde verilmektedir [20]. Krom (III)'ün format ve asetat komplekslerinin metalik kroma indirgenme mekanizmasının ard arda aşağıdaki tepkime adımlarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



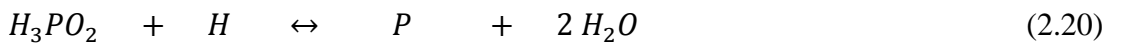
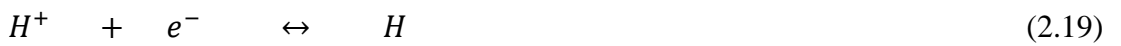
Böylece, Cr^{3+} kompleksinin Cr^{2+} kompleks iyonuna indirgenme tepkimesi üç değerlikli krom kaplama banyo çözeltisi için oldukça önemli bir adımdır. Ancak, katotta $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^+$ ve $[Cr(H_2O)_5(CH_3OO)]^+$ kompleks iyonlarının bir kısmı “denklem (2.15) ve (2.16)” ya dönüşmektedir. Diğer bir kısmı ise konveksiyon yoluyla çözelti derinliklerine taşınır. $[Cr(H_2O)_5(HCOO)]^+$ ve $[Cr(H_2O)_5(CH_3OO)]^+$ kompleks iyonlarının büyük bir bölümü de daha kararlı

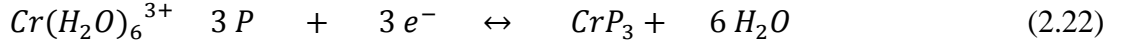
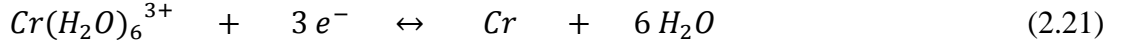
$[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ yapısına “denklem (2.17) ve (2.18)” de verilen tepkimelere geri dönüşürler.



Üç değerli krom banyosunda, elektrokimyasal krom kaplama format ve asetat gibi organik kompleksleştirici maddeler olmadan gerçekleşmemektedir. Elektrolitik kaplama tepkimesinin hızı, katot yüzeyine Cr^{3+} kompleks iyonlarının difüzyonu ile gerçekleşmektedir [20].

Son 30 yıl içinde, karboksilik asit içeren Cr (III) banyo çözeltilerinden bir çok elektrolitik Cr kaplama çalışmaları yapılmıştır. Bu banyo çözeltilerinden elde edilen nihai Cr kaplamalar karboksili asitlerin indirgenmesi nedeniyle önemli bir karbon içeriğine sahip olması kaçınılmaz olmuştur. Malesef, süreksiz bir yapıya sahip olan Cr-C kaplamalar yüzeyde oluşan düşük korozyon direncine sahip sonraki film yapısının oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca, geleneksel Cr ve Cr-C kaplamalar klorür içerikli ortamlarda çukur korozyonuna karşı zayıf direnç gösterirler. Bu nedenle, Cr (III) banyo çözeltisinde karbon içermeyen üç değerli Cr kaplama elde etmek ve Cr kaplamaların korozyon direncini artırmak için karboksili asit moleküllerinin yerine karbon içeriği olmayan ligandların kullanılması gereklidir. Ne yazık ki, parlak Cr kaplamaların eldesi ve karakterizasyonunun araştırıldığı çalışmalarda Cr (III) kaplamaların karbon içermeyen ligandları ihtiva eden banyoları oldukça sınırlıdır. Zeng ve diğerleri 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, krom (III) banyo çözeltisinde hipofosfit karbon içeriği olmayan ligand olarak seçmişlerdir. Hipofosfit içeren krom (III) elektrolit içerisinde, metalik CrP_3 indirgenme mekanizmasının ard arda aşağıdaki tepkime adımlarıyla gerçekleştiği literatürde rapor edilmiştir [71].

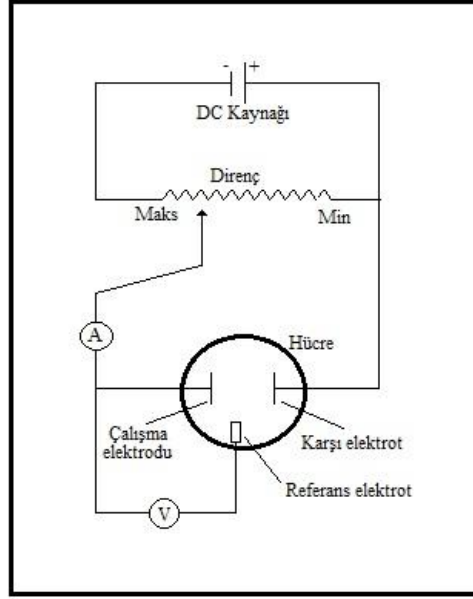




Hipofosfit içeren krom (III) banyo çözeltisinde, çalışma elektrodu olarak bakır, karşı elektrot olarak platin levha ve karşılaştırma elektrodu olarak doygun kalomel elektrot olan üç elektrot tekniği kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümde kalomel elektoda göre 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında 0,1 V/s tarama hızında gerçekleştirilen akım potansiyel ölçümünde -0,21 V'daki katodik pik hidrojen iyonunun H atomuna indirgenmesi olduğu belirtilmiştir. Potansiyelin - 1,14 V'dan daha negatif olduğu değerlerde “denklem (2.21) ve (2.22)” tepkimesi verilen metalik Cr ve CrP₃ yapıları gerçekleşmektedir. Bu elektrokimyasal tepkime Ni-P elektrokaplamalarına benzemektedir.

2.9. Voltametri Yöntemler

Voltametri tekniği, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesi esasına dayanan elektroanalitik yöntemlerin genel adıdır. Bu yöntemi, Çekoslovak bilim insanı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'li yıllarda bulunan ve voltametrinin özel bir türü olan polarografi tekniğinden geliştirilmiştir. Polarografinin, diğer voltametri türlerinden farkı çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrot (*DCE*) kullanılmasıdır. Voltametri, elektrolitik hücrede meydana gelen yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin, yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışlarının ve kimyasal olarak yüzeyi değiştirilmiş elektrotlarda elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, duyarlı ve güvenilir bir yöntemdir. Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilen voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım yanıtını içeren birçok elektroanalitik tekniği kapsamaktadır [72].



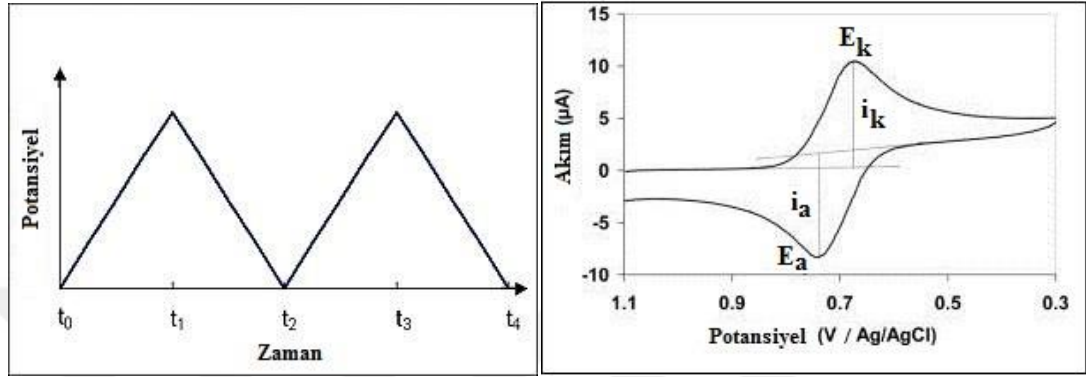
Şekil 2.8. Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik sistemin şematik görünümü

1960'lı yılların ortalarında, klasik voltametrik tekniklerde yapılan pek çok yenilik, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini büyük oranda arttırmış ve özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarında yöntem geniş ve giderek artan bir uygulama alanı sağlamıştır. Son yıllarda; voltametrik ve polarografik teknikler, farmasötik, biyolojik (idrar, serum v.b.) ve çevre örneklerinin analizlerinde yaygın olarak kullanılmasının en büyük nedeni düşük derişimlerde bile analizlerin yapılabilmesidir. Ayrıca, örneklerin kolay ve kısa bir sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan diğer katkıların ya da safsızlıkların girişime neden olmaması, bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanabilmesini sağlamaktadır.

Voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede polarize olabilen bir çalışma ile referans elektrot arasında değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır. Uygulanan gerilime karşı akım grafiği **voltamogram** adını alır. Bu işlemde çalışma elektrodu olarak cıva kullanılırsa elde edilen grafiğe **polarogram** denir.

2.9.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltildeki, küçük bir durgun elektrotun akım yanıtının, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi üçgen dalga şekline sahip potansiyel ile uyarılması sonucu ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir.



Şekil 2. 9. Dönüşümlü voltametrde potansiyel taraması ve tarama sonucunda elde edilen voltamogram

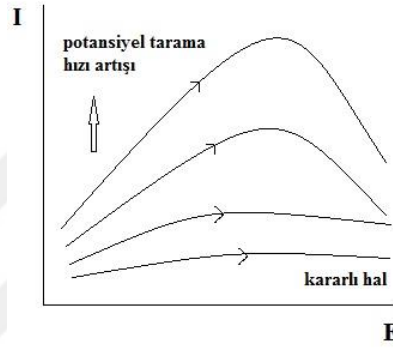
Şekil 2.9'da gösterilen voltamogramda, potansiyel taramasının 1,1 V ve 0,3 V değerleri arasında yapılması durumunda yöntem, doğrusal taramalı voltametri; 0,3 V'a ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, 1,1 V potansiyele ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. İleri yönlü tarama sırasında oluşan ürün, ters yönlü taramada yine tepken türüne dönüşebilir. İlk tarama yönünde indirgenme olmuş ise, geri yönlü taramada yükseltgenme meydana gelir (Şekil 2.9). CV'de tarama hızı 10 mVs^{-1} 'den birkaç yüz Vs^{-1} 'e kadar değişebilir. Yüksek tarama hızlarında çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı koşullarda bu tür problemler en aza iner. CV'de, tarama hızı önemli parametrelerden biri olup tarama hızı-pik akımı değişiminden yararlanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot tepkimeleri gibi kimyasal tepkimelerin özellikleri incelenebildiği gibi tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında fikir de edinilebilir [72,73].

Tersinir tepkimeler: Tersinir tepkimeler, bir elektrot reaksiyonunda elektroaktif maddenin aynı anda hem indirgenmesi hem de yükseltgenmesidir.

Elektrot tepkimesi;



“denklem (2.23)” de tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide sadece O maddesinin bulunduğunu varsayalım. Tarama hızı potansiyeli çok yavaş ise i-E grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız olur. Tarama hızı arttırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.10’ dan görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar.



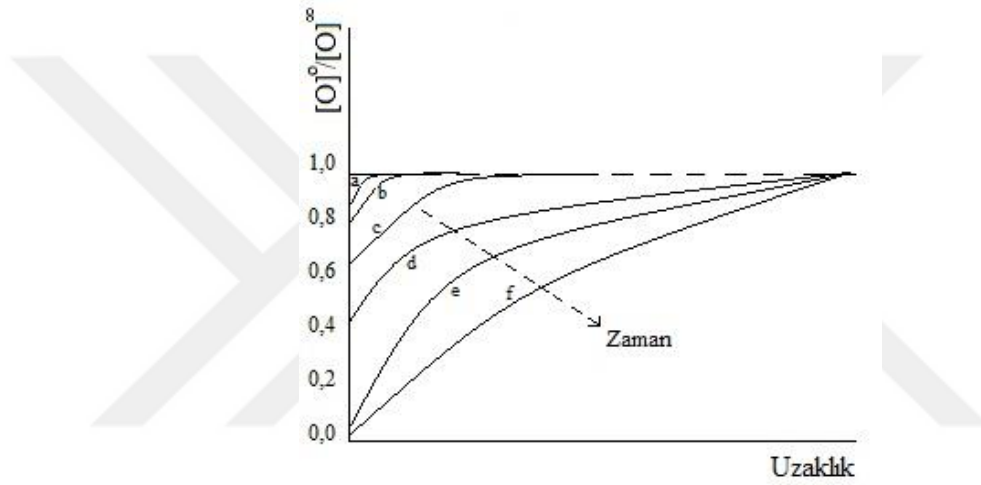
Şekil 2.10. CV’de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi

Tarama hızının yavaş olması (Kararlı hal) durumunda elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif (analit) derişimi sabittir. Aynı zamanda, Nernst Difüzyon Tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada derişimde meydana gelen değişim doğrusalıdır. Bu tabakada, tersinir tepkime için [O]/[R] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme negatif potansiyel uygulandıkça reaktifin elektrot yüzeyindeki derişimi [O] azalır, yani derişim gradiyenti artar yani akımda artış meydana gelir. Bu durum, “denklem (2.24)” den kolayca görülebilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.24)$$

Bunun sonucunda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım değeri de sabit kalır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızı yüksek ise

çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Bu durumda, difüzyon tabakasındaki derişim profili doğrusallıktan sapar ve potansiyel ile $[O]/[R]$ ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Onun indirgenebileceği potansiyelle ulaşıldığı zaman yüzeydeki analit derişimi çözeltideki analit derişimine ($[O] = [R]$) eşit olur. $[O]$ 'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki $[O]$ arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farkına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile çözelti derinlikleri arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecek ve bu elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda bir akım oluşacaktır (Şekil 2.11) [72,73].

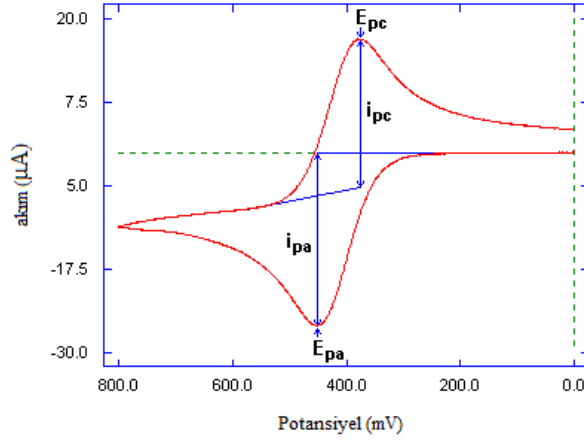


Şekil 2.11. Elektrot yüzeyinde $[O]$ 'nun zaman ve uzaklığa göre değişimi

Potansiyel değeri negatif büyüklüğe doğru kaydıkça elektrot yüzeyindeki $[O]$ çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bu durumlar Şekil 2.11'deki b,c,d ve e eğrilerinde görülmektedir. Negatif potansiyelin sonucu olarak, belli bir süre sonunda O 'nun elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. ($[O] = 0$) (Şekil 2.11). Hızlı taramada gerçekleştiğinde herhangi bir potansiyeldeki yüzey derişim gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür olduğundan akım fazladır. Elektrot yüzeyindeki $[O]$ 'nun büyüklüğü sıfır olunca derişim gradienti azalacak ve akım büyüklüğü buna bağlı olarak düşecektir. Bu etkilerin toplamında akım-potansiyel eğrisi pik şeklinde olacaktır. Pik akımı tarama hızındaki artışa bağlıdır.

Potansiyel tarama yönü geriye doğru çevrildiği zaman ve hızlı tarama yapıldığında elektrot yüzeyinde yeterince indirgenmiş R bulunacağından E° değerinden itibaren

daha pozitif potansiyelerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Yükseltgenmeye bağlı olarak, ters yöne taramada da akım oluşacaktır. İndirgenmede gerçekleşen olaylar yükseltgenmede de aynı şekilde olacaktır. Ancak indirgenme esnasında elektrot yüzeyinde oluşan R çözeltiliye doğru difüzlenererek ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan daha düşük olacaktır. Tersinir bir reaksiyonunun CV eğrisi Şekil 2.12'deki gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü Voltametri de akım-potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının sadece difüzyon denetimli olduğu düşünülürse “O” ve “R” türleri için Fick Kanunu'nun ikinci yasasından matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$i_p = -0,4463nF \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.25)$$

“denklem (2.25)” *Randles-Sevcik* eşitliği olarak bilinir. “denklem (2.25)” deki terimler:

i_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²s⁻¹

ν : Tarama hızı, Vs⁻¹

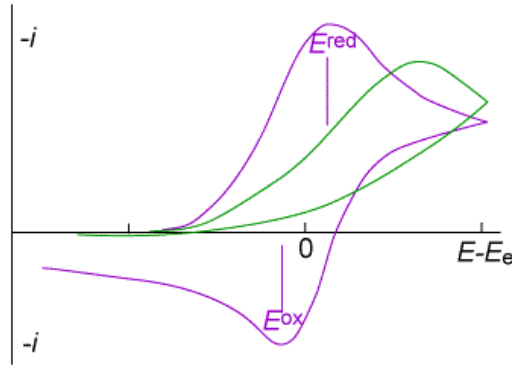
C_0 : O'nun ana çözelti derişimi, mol cm⁻³

“denklem (2.25)” den görüldüğü gibi, pik akımı elektroaktif maddenin derişimi ile tarama hızının karekökü doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir tepkimenin tersinirlik olup olmadığı belirlenebilir. Sistemin tersinir olması pik akımına karşı tarama hızının karekökü grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ayrıca, CV sistemi aşağıda belirtilen parametrelerin tamamını sağlıyorsa, tersinirdir. Bir ya da birkaçı geçerli değilse sistem tersinmez ya da kabul edilen daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir [72,73,74].

- $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa}) = (59/n) \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = (59/n) \text{ mV}$
- $|i_{pa} / i_{pc}| = 1$
- $i_p \propto v^{1/2}$
- E_p, v den bağımsız,

Tersinmez tepkimeler: Tersinmez tepkimeler, analitin yalnızca indirgendiği ya da yükseltildiği tepkimelerdir. Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı, kütle aktarım hızından büyüktür, aynı zamanda Nernst Eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Elektron aktarım hızı tersinmez sistemlerde yeteri kadar büyük olmadığından Nernst Eşitliği geçerli değildir. Bu durumda, CV'nin şekli tersinir durumdan farklıdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Tersinir (mor) ve tersinmez (yeşil) bir elektrot tepkimelerinin tipik dönüşümlü voltammogramları

Tersinmez tepkimelerde potansiyel tarama hızı düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarımından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum

tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile anlaşılır.

Fick Kanunu'nun ikinci yasası, sınır değerlerinde çözülürse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki "denklem (2.26)" yardımıyla bulunur.

$$i_p = -(2,69 \times 10^5) n F (\alpha n_\alpha)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.26)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinir tepkimelerdeki gibi pik akımı, derişim, tarama hızının karekökü ve yük transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının bir olduğu koşullarda eğer $\alpha = 0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli göstergesi katodik pik akımının karşılığı anodik pikin gözlenmemesidir. Anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin, elektron basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme gözlenmeyebilir [72,73].

2.9.2. Elektrot tepkimesi mekanizmaları

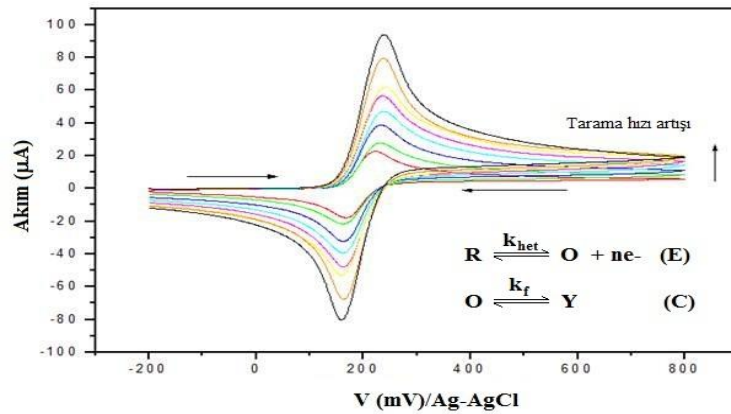
Elektron transferine eşlik eden kimyasal ve elektrokimyasal tepkimelerin varlığının tespitinde CV tekniği çok önemli bir metottur. Çoğunlukla, ilk mekanizma çalışmaları CV ile yapılır ve oldukça geniş potansiyel tarama aralığı seçilir. CV grafiklerinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değişimi, metal- çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın niteliği hakkında önemli bilgiler verir. Örneğin, elektrokimyasal tepkimeye eşlik eden bir kimyasal tepkimenin varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce ya da sonra olup olmadığı veya elektrokimyasal tepkimeden sonra kimyasal tepkime ardından tekrar bir elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediği, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir. Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Tepkimenin kimyasal yapısından

kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal tepkimenin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile, elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Örneğin, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir işlemde, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiği, bunu bir kimyasal olayın takip ettiği ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleştiği anlaşılır.

EC mekanizması: Bir elektrot tepkimesinde, elektron aktarım basamağından sonra kimyasal tepkimenin gerçekleştiği işlemlerdir.



İlk basamak olan elektrokimyasal tepkimedeki (E) indirgenmiş tür R, elektrot yüzeyinde O türüne yükseltgenir. O türü kararsız olup elektrokimyasal basamağın ardından başka bir O türü ile kimyasal tepkimeye (C) girerek Y türünü oluşturur. Y türü, elektroaktif olmadığı gibi çalışılan potansiyel aralığında da elektroaktif olmayabilir.



Şekil 2.14. EC mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış CV'nin şematik gösterimi

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal tepkime, heterojen hız sabiti " k_{het} " ile kimyasal reaksiyon ise, homojen birinci mertebeden hız sabiti " k_f " ile karakterize edilir.

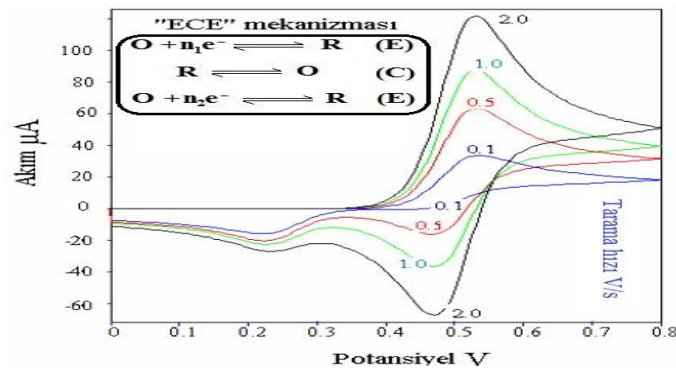
ECE mekanizması: Bu tür mekanizmalarda ilk indirgenmenin ardından oluşan R türü bir kimyasal tepkimeyle yine indirgenebilen O türüne dönüşür. Çoğunlukla, birden fazla elektron aktarımının yer aldığı organik yapıların tepkimelerinde gözlenen mekanizmadır.



Kimyasal tepkimenin hızı, kütle transfer hızına göre daha büyükse elektrot tepkimesi n_1+n_2 elektronlu tek indirgenme piki şeklinde görülecektir [72,73].

ECE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki kriterlere uymalıdır [74].

- $|i_p/v^{1/2}|$ büyüklüğü tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve düşük tarama hızındaki $|i_p/v^{1/2}|$ oranı yüksek tarama hızındaki $|i_p/v^{1/2}|$ oranından büyüktür.
- i_p^a/i_p^k oranı tarama hızının artmasıyla artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.



Şekil 2.15. ECE mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış CV'nin şematik gösterimi

2.10. Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (EFM)

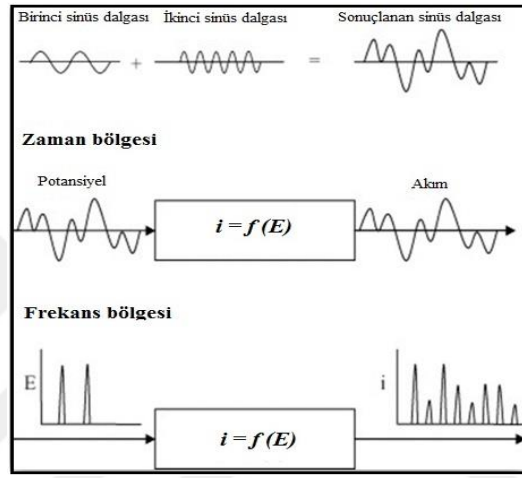
Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (EFM) korozyon hızı ölçümleri arasında oldukça yeni bir tekniktir. EPRI (Elektrik Gücü Araştırma Enstitüsü, ABD) işbirliği ile Walter Bogaerts ve ekibi tarafından Belçika'da bulunan Leuven Üniversitesi'nde geliştirilen yeni bir elektrokimyasal tekniktir. Bu teknik Gamry araçlarından 2004 yılından beri ticari adı *EFM140* olarak kullanılmaktadır [75-77]. *EFM* ile hem laboratuvar ortamında hem de arazide çalışılabilir. *EFM*, basit bir yazılım olarak görünmesine rağmen korozyon uygulamaları hakkında aşağıdaki önemli bilgileri verir:

- Korozyon hızı
- Tafel Sabitleri
- Nedensellik faktörleri

Korozyon hızı ölçümlerinde, lineer polarizasyon direnci (*LPR*), potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (*EIS*) korozyon oranını belirlemek için kullanılan çeşitli elektrokimyasal tekniklerden bazılarıdır. Bu teknikler, metal örneklerinde korozyon oranlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. *LPR* ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda sistemi geniş bir potansiyel aralığında polarize ettiğimizde yapılan yaklaşımlar birtakım sistematik hatalara sebep olmaktadır. Bu yüzden elektrot yüzeyi ve ölçüm süresi, sonuçları etkilemektedir. En önemli hata kaynakları aşağıda sıralanmıştır.

- Tafel eğrilerinin tahmin hatası ya da onların ekstrapolasyon ile belirlenmesi,
 - Ölçülebilir genlik kullanılarak polarizasyon direncinin belirlenmesi,
 - Akım-potansiyel karakteristiklerinin Butler-Volmer bağıntısından farklı olmasıdır.
- EFM*, *EIS* gibi bir alternatif akım uygulanarak korozyon hızı ölçme esasına dayanan tekniktir.

EIS'nin aksine, *EFM* yazılımında iki AC potansiyel dalga formu toplanıp, çalışılan korozyon numunesine uygulanır. Uygulanan bu iki sinüs dalgası farklı frekanslarda olmalıdır, ortak faktörü paylaşmamalıdır. Mevcut potansiyeli doğrusal olmayan bir fonksiyon olduğu için sistem, potansiyel uyarımla doğrusal olmayan bir şekilde yanıt verir [78]. Genel olarak, 2 ve 5 Hz *EFM* için uygun frekanslardır. Bu yeni yöntem, düşük genliğe sahip ve genel olarak 10 mV ile 20 mV genlik aralığında uygulanan sinüzoidal sinyal yardımıyla 2 ile 4 dakika içinde korozyon oranı bulmak için son derece hızlı bir yöntemdir [75].



Şekil 2.16. Doğrusal olmayan iki veya daha fazla sinyalin dalga frekansının gösterimi

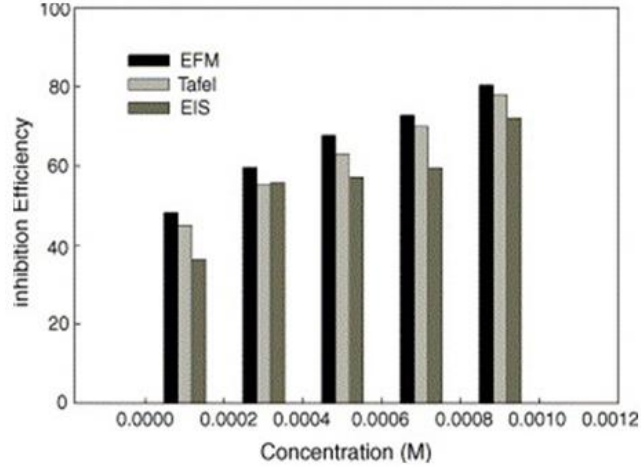
Harmonik frekans, bir sistemde doğrusal olmayan iki veya daha fazla sinyalin dalga frekansıdır. Harmonikler farklı frekansların dalga şekilleri ile bir sinüzoidal dalga formunun bozulmasını tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Harmonik frekans temel frekansın bir katıdır. Tam sayı katı olan bir frekansta çalışan voltajlar veya akımlar bulunmaktadır. Yani bu bir 2. harmonik frekansın 100 Hz (2 x 50 Hz) olacağı anlamına gelir. Bir 50 Hz'lik temel dalga biçimi göz önüne alındığında, bir 3. harmonik frekans 150 Hz (3 x 50 Hz) olacaktır (Şekil 2.16).

İntermodülasyon frekansı, bir sistemde doğrusal olmayan iki veya daha fazla frekans içeren genlik modülasyonudur. İki tane farklı kare dalga birlikte yükseltildiklerinde bu frekansların harmonikleri de beraber yükseltirler. Bu harmonikler içinde yer alan iki

harmonik frekansın birbirine karışması İntermodülasyon Gürültüsü'nü meydana getirir. İletişimde kullanılan sinyaller harmonik adı verilen farklı frekans bileşenlerinin toplamından oluşur. Örneğin, 1 kHz'lik bir kare dalga sinyali, 1 kHz, 3 kHz, 5 kHz, 7 kHz, vb gibi sonsuz sayıda sinüsoidal tek harmonik frekansların toplamından oluşur. Nedensellik faktörü, *EFM* ölçümü iki biçimde iç otomatik kontrol olanağı verir. Bunlar nedensellik faktörleridir. Nedensellik faktörleri verileri doğrulamak ve korozyon türü ve ölçümlerin fizibilite değişikliği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. *EFM* teorisinin koşullarının tümü yerine getirildiğinde nedensellik faktörleri olarak bilinen *CF-2* ve *CF-3* aralığının sırasıyla, 0-2 ve 0-3 arasında olması beklenir. Bu veriler, *EFM* ölçümlerinin deney kriterlerine uygunluğunu gösterir.

EFM'nin avantajlarını incelersek, tek bir veri kümesinde korozyon oranı, tafel sabitleri ve nedensellik faktörleri gibi parametrelerini içermesi bu tekniğin en önemli avantajlarından. Ancak, çözelti direnci nedeni ile oluşan potansiyel hatalarda, polarizasyon direncine göre daha az hassastır [75]. Bunun yanında, *EFM* ile katodik koruma altındaki bir numunenin korozyon hızını ölçmek mümkündür. Bu teknikle elde edilen korozyon hızı ölçümleri, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ve *EIS* gibi diğer geleneksel tekniklerle iyi bir uyum içindedir.

Teorik olarak, *EFM* intermodülasyon frekanslarda daha güncel yanıtları da dahil olmak üzere birçok konuda, harmonik impedans spektroskopisinden (*HIS*) üstündür. Mevcut literatürde, *EFM* tekniği ile inhibitör bulunmayan bir asidik ortamda, örneğin yumuşak çelik veya demir gibi bazı korozyon sistemlerinde kullanılmıştır. Bu nedenle, *EFM* polarizasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında önemli bir pratik avantaja sahiptir [79].



Şekil 2.17. *EFM*, *EIS* ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen inhibisyon etkinliklerinin karşılaştırılması

Şekil 2.17’de *Abdel-Rehim* ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1,3-diariylidenethiourea (*DAT*) molekülünün *EFM* ile elde edilen korozyon oranları, Tafel ekstrapolasyonu ve *EIS* gibi diğer geleneksel tekniklerle ile iyi bir uyum içinde olduğunu rapor etmişlerdir [78].

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

O.J. Suarez vd. (2012) yayımlanmış oldukları araştırmada, farklı bileşenlere sahip üç değerlikli krom çözeltilerinden elde edilen krom kaplamaların korozyon dirençleri ve kaplamaların elektrokimyasal davranışları ve mikroyapıları üzerine çözeltili bileşenlerinin etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, krom kaplamaları sodyum hipofosfit ve alüminyum klorür de eklenmiş farklı kompleksleştiriciler içeren klorür bazlı üç değerlikli banyo çözeltilerinden elde etmişlerdir. Araştırmacıların çalışmalarının temel amacı, krom kaplama ile korozyon direnci arasındaki korelasyona ait kompleksleştirici, ortama eklenen kimyasal ajanlar ve korozyon ortamındaki dayanım süresi gibi bir dizi faktörü belirlemek olmuştur. Hazırlanan çözeltiler 60 °C'de 3 saat karıştırılarak kompleksleşme sağlanmış ve çözeltilerin pH'sı 3,5'e NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. Araştırmacılar, örneklerin nikel kaplandıktan hemen sonra krom ile kaplandığını, krom kaplamanın 8 A dm⁻² akım yoğunluğunda 2 dakika boyunca gerçekleştirildiğini ve anot olarak grafit kullanıldığını rapor etmişlerdir.

UV-vis ölçümlerinin krom kaplamadan önce ve sonraki periyotlarda, seyreltik çözeltilerde (1:20 oranında) 300 nm ile 800 nm dalga boyu arasında elektrolitik kaplama sırasındaki krom kompleksindeki değişimleri gözlemek için gerçekleştirdiklerini çalışmalarında belirtmişlerdir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ile kaplamaların yüzey morfolojisi ve kompozisyonları incelenmiştir. Kulometrik yöntemle kaplama kalınlık ölçümleri de yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak % 3 NaCl çözeltisi ve referans olarak standart kalomel elektrot (SCE) ile üç elektrot hücresi kullanılarak yapılmıştır.

Suarez ve arkadaşları, kaplanan elektrotların impedans spektrumlarını Bode diyagramları şeklinde sunmuşlardır. Yüzde 3'lük NaCl çözeltisinde 1 saat ve 24 saat sonra elde edilen diyagramların iki zaman sabiti (*two time constant*) olduğunu belirtmişlerdir. İki zaman sabitinin farklı kapasitif proseslere karşılık geldiğini; bunlardan birinin yüzeyde çift elektriksel tabaka varlığını, diğeri ise pasifleşmiş krom oksit tabakasının kapasitör gibi davrandığını rapor etmişlerdir. Her bir krom kaplamanın ikinci zaman sabitinde farklı davranış görüldüğünü, bunun pasif alanlarda

farklı korozyon türlerinin oluştuğu şeklinde yorumlamışlardır. Ortama hipofosfit veya alüminyum çözeltisi ilave edildiğinde, düşük frekans bölgelerinde faz açısının 50°'ye varan yüksek değerlere sahip olduğu, yani korozif çözeltinin henüz alt tabaka arayüzüne nüfuz etmediği anlamına gelmektedir. Farklı kaplamalarda 24 saat sonunda görülen her iki Bode diyagramında büyük saçılma ve faz açıları farkları görülmektedir. Ancak, formülasyona Al çözeltisi eklendiğinde 24 saat sonunda direncin yüksek değerlerini koruduğunu, Cl/Ac/Al formülasyonundan elde edilen kaplamada faz açısının 60°'lerde kaldığı görülmektedir. Bu da araştırmacılar tarafından krom filminin özelliklerini koruduğunu ve korozyona karşı dayanımının arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Araştırmacılar bulgulara göre, Cl/Ac, Cl/Ac/P, Cl, Cl/P çözeltilerinden elde edilen kaplamalarda çatlaklar görülmüştür. Bunların taneler arası korozyona neden olacağını vurgulamışlardır. Krom karbit ve metalik krom taneleri arasında anodik bölgeler oluşarak, krom karbit ve pasif film arasındaki arayüzde klorür iyonlarının geçebileceği kanallar oluşturarak pasif filmin bozulmasına neden olacağı da belirtilmiştir. Farklı büyüklükteki çatlakların kaplamaların üretilmesi için kullanılan formülasyona bağlı olarak tüm kaplamalarda gözlemlendiği ve en büyük hasarın sadece format veya format ile asetat içeren çözeltilerden elde edilen kaplamalarda olduğu rapor edilmiştir. Diğer taraftan, hipofosfit eklenen Cr/P çözeltisinden elde edilen kaplamada nispeten daha az hasarın olduğu belirtilmiştir. Alüminyum klorür çözeltisi kullanılarak oluşturulan kaplamalarda diğer kaplamalara göre daha ince kaplama olmasına rağmen hiçbir çatlak görülmezken sadece küçük delikçiklerin gözlemlendiği ifade edilmiştir. Bu araştırmacılar tarafından tam olarak anlaşılammış ancak, kaplama esnasında matris üzerinde diğer elementlerin oluşumunu kısıtlayabilmesine bağlı olarak elektrot yüzeyi üzerinde pH'nın dengelenmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Katot etrafındaki pH hidrojenin indirgenmesine bağlı olarak artarken $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ şekline dönüşerek krom hidroksil oluşumunu önlemekte ve hidrolize olarak tamponlama etkisi yaptığı savunulmuştur. Böylece krom kompleksinin elektrokimyasal deaktivasyonuna neden olacağı da belirtilmiştir. Kaplama çözeltisine $AlCl_3$ eklemenin yaklaşık pH'nın 5 olduğu koşullarda elektrolit tamponunun ömrünün arttırdığı vurgulanmıştır.

Sonuç olarak, krom kaplamalar kullanılan tüm banyo çözeltileri ile elde edilebilmiş ancak, kullanılan çözeltilerin bileşimine bağlı olarak kaplamalarda morfolojik, kalınlık ve korozyon direnci farklılıkları gözlemlenmiştir. Kabul edilebilir kaliteye sahip kaplama çözeltisinde ana kompleksleştirici olarak karboksilik iyonlar (sodyum format ve sodyum asetat) hipofosfit ve alüminyum klorür bileşiklerinden oluşması gerektiği sonucuna varılmıştır [80].

Kuznetsov vd. (2014) yayımlanmış oldukları çalışmalarında, % 0,6'ya kadar tungsten içeren kaplamaları dimetil formamit-krom (III) klorür ve sodyum tungstat çözeltisinden elde etmişlerdir. Araştırmacılar, krom-tungsten alaşım kaplama banyosunda; 1,0 M krom (III) klorür heksahidrat, 0,05 M sodyum tungstat dihidrat, dimetil formamit ve su (1:1 oranında) bileşenlerinden oluşturmuşlardır. Çözelti, 40-60°C arasında distile suda CrCl_3 ve NaWO_4 çözülmüş, ardından gerekli miktar DMF eklenerek çözelti karıştırılarak soğutulmuştur. Çözeltinin pH değeri 1,6-1,8 arasında olmuştur. Elektroliz 25°C ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Anot olarak platinize titanyum kullanılmıştır.

Elektrot potansiyellerinin -0,92 V'dan (*SHE*) daha negatif değerlerde, Cr (III) ve W (VI) bileşikleri yükseltgenme basamağının sıfır olduğu değerlere düştüğünü belirtmişlerdir. Böylece elde edilen kaplamaların önemli miktarlarda karbon (karbür) içerdiğini rapor etmişlerdir [61].

Danilov vd. (2011) araştırmalarında, kompleksleştirici olarak formik asit ve karbamid içeren üç değerlikli krom sülfat çözeltilerinden elde edilen kaplamaların; yapısı, banyo bileşenleri ve özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen kaplamaların yapısının; nanokristal türü olduğu ve ortalama 3-5 nm arasında atomların sıralı bir şekilde yerleştiği bölgelerin bulunduğu rapor edilmiştir. Kaplama içerisinde karbonun, krom karbit şeklinde bulunduğu ve katmanlarda düzgün bir yayılma gösterdiği de belirtilmiştir. Oluşturulan kaplamaların asit çözeltisi içerisinde aktif çözünme aralığının bulunmaması sebebiyle belirli elektrokimyasal davranış gösterdiği ifade edilmiştir. Kaplamaların sertliği, Cr (VI) tabanlı çözeltilerden elde edilen kaplamalardan çok farklı olmadığı da açıklanmıştır. Çalışmada önerilen banyo çözeltisinden elde edilen kaplamaların aşınma karakteristiklerinin, altı değerlikli krom

çözeltilerinden elde edilen kaplamalarınkinden biraz daha iyi olduğu rapor edilmiştir [52].

Kuznetsov vd. (2015) elektrokaplama ile üretilen Cr-C-W alaşımların korozyon direnci üzerine 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada çözücü olarak dimetilformamid içerikli organo-su karışımı kullanmışlardır. Elde edilen alaşım kaplamaların korozyon davranışlarını, sülfürik asit, sodyum klorür ve hidroklorik asit ortamlarında incelemiştirlerdir. Cr-C-W alaşım kaplamaların direkt krom kaplamalardan daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Cr-C-W kaplamaların korozyon hızının azalmasını, tungsten ile zenginleştirilmiş ince bir tabakanın ve onun oksitlerinin neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu varsayımı hem X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) hem de ikincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) ile de doğrulamışlardır [81].

Sheu vd. 2015 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, krom sülfat ve krom klorür banyoları kullanarak çelik yüzeyine üç değerlikli siyah krom kaplamaların korozyon direnci, yüzeye tutunma mukavemeti ve renklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Üç değerli siyah krom kaplamalar üzerinde akım yoğunluğunun etkisini çalışmışlardır. Kaplamaların yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimlerini, taramalı eltron mikroskopisi (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile aydınlatmışlardır. Siyah krom kaplamalar yüzeyindeki korozyon davranışlarını % 3,5'lik NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle belirlemişlerdir. Krom sülfat banyosunda gerçekleştirilen kaplamaların daha iyi koruyucu etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Üç değerlikli krom kaplamalar düşük karbon çeliği (substark) üzerine gerçekleştirilmiştir. Substakların yüzeyi ultrasonik banyo içerisinde aseton ortamında 15 dakika süre ile temizlendi ve % 5'lik NaOH çözeltisinde bir dakika, % 5'lik HCl çözeltisinde 10 saniye ve son olarak kaplamaya başlanmadan önce distile su ile durulanmıştır. Elektrolitik kaplamalar; 2,7 M CrCl₃ ya da Cr₂(SO₄)₃ ayrıca kobalt iyonu kaynağı olarak 0,02 M Co(NO₃)₂, siyahlaştırma kaynağı olarak 0,1 M NaNO₃ ve pH ayarlamada 0,5 M NH₄Cl eklenmiştir. Banyo çözeltisinin pH değeri 3'e ayarlanmıştır. Kaplamalar 25 ± 2°C'de yapılmış ve karşı elektrot olarak karbon elektrot kullanılmıştır. Düşük akım yoğunluklarında (10 A/dm²) gerçekleştirilen kaplamaların kobalt katot yüzeyinde

kromdan daha kolay indirgendiğinden dolayı daha yüksek kobalt içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Akım yoğunluğu büyüklüğünün 30 A/dm^2 'den daha yüksek olduğunda, kobalt ve kromun oksit ve hidroksite dönüşmesine neden olmaktadır. Yüzeydeki en iyi homojen, siyah renkli ve koruyucu kaplama akım yoğunluğunun 50 A/dm^2 olduğu koşullarda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Üç değerlikli siyah krom kaplamaların kalınlığı üzerine akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği çalışmada banyo çözeltisinin bileşenlerini içeren çözeltide $\text{Co(NO}_3)_2$, NH_4Cl ve NaNO_3 bileşikleri sırasıyla $0,02 \text{ M}$, $0,50 \text{ M}$ ve $0,10 \text{ M}$ sabit derişimlerde kullanılmıştır. Üç değerlikli krom kaynağı olarak $2,70 \text{ M}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ya da CrCl_3 kullanılmıştır. Kaplamalar, 10 A/dm^2 ile 70 A/dm^2 akım yoğunlukları arasında farklı kaplama kalınlıkları elde edilerek gerçekleştirilmiştir. Buna göre, akım yoğunluğu değerinin artmasına bağlı olarak kaplama kalınlığının arttığı, ayrıca üç değerlikli krom kaplama banyo çözeltilerinde sülfat içerikli banyo çözeltilerindeki kaplama hızı klorür içerikli banyo çözeltilerine göre daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar *XPS* ile yapmış oldukları yüzey analizlerinden, kaplamaların sadece kromum oksit ve hidroksitlerinden oluşmadığını aynı zamanda kobaltın oksit ve hidroksitlerini de içerdiğini ifade etmişlerdir. Oluşan tüm bileşikler arasında, Co_3O_4 'ün siyahlık derecesinin etkileyen en baskın oksit olduğu rapor edilmiştir [82].

Protsenko vd. (2014) yapmış oldukları çalışmada, sülfat içerikli üç değerlikli krom banyosunda farklı molekül ağırlıklarına sahip polivinil pirolidon (*PVP*) katkılarının etkisi araştırmışlardır. Kaplama banyosuna *PVP*'lerin eklenmesi, uzun süreli elektrolizde akım veriminin kararlı kaldığı ve krom kaplamanın yüzey görünümünün gelişmeye başladığı rapor edilmiştir. Araştırmacılar, metal kaplama hızının uygulamada kaplanma zamanından bağımsız olduğunu, bu nedenle *PVP* katkısının kullanılmasının yüksek kaplama kalınlığına sahip kaliteli krom kaplamalar elde edilmesine olanak sağladığını belirtmişlerdir. Polimerik katkı maddesinin elektrot yüzeyinde oluşturulan krom (III) hidroksit partiküllerinin birleşimi üzerine hızlandırma etkisi sağladığını turbidimetrik analiz yöntemiyle belirlemişlerdir [83].

4. MALZEME VE YÖNTEM

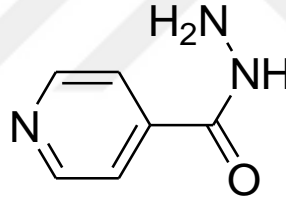
4.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı.

Sülfirik asit: Kaplama banyo çözeltilerinde ortamın asitliğini düzenlemede ve korozyon testlerinde H_2SO_4 kullanılmıştır.

Krom (III) klorür : Üç değerlikli krom kaplama banyolarında krom kaynağı olarak $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır.

İzoniazid : Üç değerlikli krom kaplama banyo çözeltilerinde Cr(III) iyonunları ile kompleks oluşturması amacıyla $C_6H_7N_3O$ kullanılmıştır.



Şekil 4.1. İzoniazid'in (INH) molekül yapısı

Borik asit : Kaplama işlemlerinde tampon çözeltisi olarak H_3BO_3 kullanılmıştır.

Amonyum klorür : Üç değerlikli krom kaplama banyosunda pH'ı düzenleyici ve çözeltinin iletkenliğini arttırmada NH_4Cl kullanılmıştır.

Etil alkol : Metal yüzeylerinden yağ tabakasının temizlenmesinde C_2H_6O kullanıldı.

Aseton : Metal yüzeylerinden yağ tabakasının temizlenmesinde C_2H_6O kullanıldı.

Platinize titanyum : Üç değerlikli krom kaplama uygulamalarında anot olarak 10 cm x 3 cm x 0,1 cm boyutlarında platin kaplı titanyum mesh sac kullanılmıştır.

Karşı elektrot: Dönüşümlü voltametri tekniğinde karşı elektrot olarak 0,1 mm çaplı platin tel kullanılmıştır. Krom kaplamaların korozyon testlerinde 1 cm² yüzey alana sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Karşılaştırma Elektrotları: Dönüşümlü voltametri tekniğinde karşılaştırma elektrodu olarak CHI marka mikro Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Krom kaplamaların korozyon testlerinde Crison marka makro Ag/AgCl referans elektro kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları : Kromun elektrokimyasal kaplanmasında katot elektrot reaksiyonunu incelemeye dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak 0,3 cm çapında % 99,99 saflıkta camsı karbon elektrot (GC) kullanılmıştır. Krom kaplamaların korozyon testleri, 0,3 cm çapında teflon içerisine gömülmüş % 99,5 saflıkta silindir alüminyum (Al) substrat üzerine krom kaplama sonrası yapılmıştır. GC ve Al yüzeylerinin alanı 0,0707 cm²'dir.

Kumpas : Yüzeylerin boyutlarının ve alanlarının belirlenmesinde kullanıldı.

Distile su cihazı : Elektrokimyasal çalışmalarda GFL Marka 2004 model 4 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

Elektroliz Hücresi : Kromun elektrokimyasal kaplanmasında katot elektrot reaksiyon davranışını belirlemek amacıyla elektroliz hücresi kullanılmıştır (Şekil 4.2).

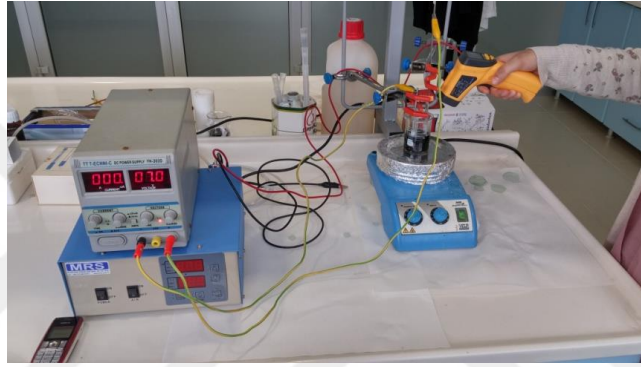


Şekil 4.2. Elektroliz hücresi

Isıtıcıli manyetik karıştırıcı : Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Analitik terazi : Kimyasal maddelerin tartılması için Denven marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

Doğru Akım Kaynağı : Krom kaplamaların gerçekleştirilmesinde TT T-ECHNİ-C DC POWER SUPPLYh-303D model, değışken akım ve potansiyel kontrollü cihaz doğru akım kaynağı olarak kullanıldı (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Doğru akım kaynağı ile elektrolitik kaplama genel görünümü

IR Termometre : Çözeltilerin sıcaklığını ölçmede Sinometer marka BM 380 model Ir termometre kullanıldı.

Dijital Multimetre : Krom kaplamaların gerçekleştirilmesinde doğru akım kaynağındaki dış devreden akım değeri kontrol edilmesinde NoRa marka M 92A model multimetre kullanıldı.

Numune parlatma cihazı : Ontaş Marka 250 mm disk çapı ve maksimum dönme hızı 300 devirli numune taşlama-parlatma makinesi ile metal yüzeylerinin parlatılmasında kullanıldı (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Numune zımparalama ve parlatma işleminden genel görünüm

Ultrasonik banyo : Çözelti hazırlanması sırasında katı maddeleri çözücüde çözmek ve yüzey temizleme işlemlerinde ELMA marka S60 model ultrasonik banyo kullanıldı.

pH metre : Kaplama banyolarının pH değerlerinin ayarlanmasında Hanna Marka pH-213 model marka pH metre kullanılmıştır.

Termostatlı su banyosu: Sıcaklık kontrollü deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla Memmert marka WNB 14 model su banyosu kullanılmıştır (Şekil 4.5).



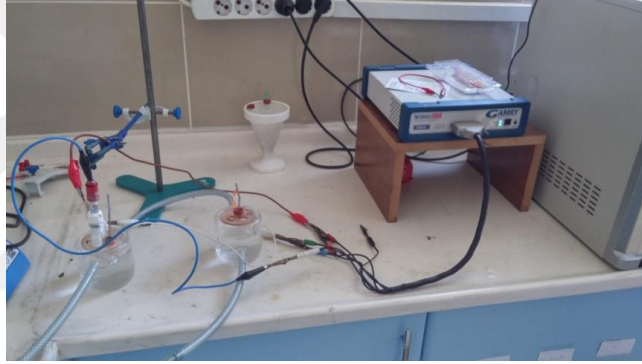
Şekil 4.5. Termostatlı su banyosunun genel görünümü

Elektrokimyasal Analizör : Bilgisayar entegreli CHI 6094D model elektrokimyasal analizör ile üç elektrot tekniği kullanılarak, Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Elektrokimyasal Analizör cihazı ile yapılan çalışmadan görünüm

Potansiyostat Galvanostat : Bilgisayar entegreli Gamry marka Interface 1000 model potansiyostat galvanostat ile üç elektrot tekniği kullanılarak Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (*EFM*) deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. *EFM* tekniği ile krom kaplamaların korozyon testinden görünüm

Zayıflatılmış Toplam Yansıma Absorpsiyon (*ATR*)-*FTIR* cihazı: Krom kaplı yüzeydeki INH varlığını belirlemek için Perkin Elmer Spectrum marka 65 Spectrum model *FTIR* cihazı ve aynı marka *ATR* cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Yüzey karakterizasyonunda kullanılan *ATR-FTIR* görünümü

Bilgisayar : Verilerin değerlendirilmesinde ve verilerin saklanmasında kullanıldı.

4.2. Yöntemler

4.2.1. Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltametri deneylerinde % 99,99 saflıkta 3,0 mm çapında camsı karbon çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Yüzey alanı 0,0707 cm² olan çalışma elektrotlarının açık bırakılan yüzeyleri mekanik olarak 0,05 µm alümina kolloid çözeltisinde culha üzerinde parlatıldı. Voltamogramlardan, ortalama yük transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı değerleri hesaplandı.

Krom kaplamalarda Al substrat kullanılmıştır. Çapı 3,0 mm olan Al çubuklar teflon malzeme içerisinde çakılarak yerleştirildi ve bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Çalışma elektrotu olarak kullanılan Al çubuğun yüzey alanı 0,0707 cm²'dir. Açık bırakılan yüzey, elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 600 ve 1200 grid'lik zımpara kâğıdı ile parlatıldı.

Çizelge 4.1'deki Banyo Bileşimi I ya da Banyo Bileşimi II çözeltilerinden yaklaşık 50 mL behere alınır. Üç değerlikli krom kaplama banyo çözeltisinden elde edilen krom kaplamalar doğru akım kaynağı kullanılarak, teflon içine gömülmüş 0,0707 cm² yüzey alana sahip makro Al elektrot yüzeyde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 10 cm x 3 cm x 0,1 cm boyutlarında platinize titanyum mesh kullanılmıştır. Cr (III) iyonlarının Cr (VI) 'ya elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi nispeten düşük bir oranda gerçekleşir, bu nedenle katodik ve anodik bölmeler arasında ayırıcıya ihtiyaç duyulmamaktadır [62]. Kaplama yapılmadan önce Al elektrot yüzeyi sırasıyla 150, 600 ve 1200 gridlik zımpara kağıdı ile elektrot yüzeyi parlatılmıştır. Ardından yüzey distile su ile yıkandıktan sonra önce etanol sonra aseton çözeltisi ile silinmiştir. Krom kaplama, 0,30 A/cm² akım yoğunluğunda 20 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Banyo çözeltisi kaplama esnasında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve deneyler yaklaşık 40°C sıcaklıkta yapılmıştır. Kaplama tamamlandıktan sonra krom kaplanan elektrot yüzeyi kuru hava ile kurutulmuştur. Banyo çözeltisindeki INH kaplamalardaki Cr-INH

kompleksinin elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır. Banyo çözeltisinin pH değeri 2 olarak hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1. Krom kaplama banyo bileşimleri ve şartları

	Banyo Bileşimi I		Banyo Bileşimi II	
	CrCl ₃ .6H ₂ O	0,80 M	CrCl ₃ .6H ₂ O	0,80 M
Temel	C ₆ H ₇ N ₃ O	0 ppm	C ₆ H ₇ N ₃ O	100-750 ppm
Bileşim	H ₃ BO ₃	0,20 M	H ₃ BO ₃	0,20 M
	NH ₄ Cl	0,10 M	NH ₄ Cl	0,10 M
Sıcaklık (°C)	40		40	
i (A/cm ²)	0,30		0,30	
pH	2		2	
Anot	Platinize titanyum		Platinize titanyum	
Çalkalama	Karıştırarak		Karıştırarak	

INH içermeyen çözeltilerde (TB) ve INH içeren TB çözeltilerinde krom kaplanan elektrotların, 0,1 M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği ile (çalışma elektrotu Alüminyum, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşı elektrot olarak % 99,999 saflıkta platin) elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal frekans modülasyonu gibi elektrokimyasal yöntemler uygulanarak belirlendi.

4.2.1.1. Dönüşümlü voltametri ölçümleri

Dönüşümlü voltammogram, elektrot yüzeyindeki reaksiyon hakkında faydalı bilgiler elde etmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Kromun elektrolitik kaplama işleminde katot elektrot reaksiyonunu araştırmak için dönüşümlü voltammogram tekniği kullanılarak elektrokimyasal çalışma yapılmıştır. TB + INH çözeltisine; çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, karşı elektrot olarak platin (Pt) tel ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot daldırıldıktan sonra farklı tarama hızlarındaki pik potansiyeli (E_p), yarı pik potansiyeli ($E_{p/2}$) ve pik akımı (i_p) değerleri tespit edilmiştir.

4.2.1.2. Alternatif akım impedans ölçümleri

Krom kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K'de 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde AC impedans yöntemiyle belirlendi. Test çözeltisine; çalışma elektrotu olarak krom kaplı elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) levha ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot daldırılıp bir saat bekleme süresi sonunda çalışma elektrotlarının referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır. *EIS* sonuçlarına göre eşdeğer devre modeli önerilmiştir.

4.2.1.3. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde krom kaplı elektrotların korozyona karşı koruma etkisini araştırmak amacıyla yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuştur. Elektrotların, referans elektroda karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 0,5 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (350 mV), daha sonra anodik yöne doğru (350 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log *i* değerleri elektrotun yüzey alanına bölünerek yarı logaritmik [$\log i$ (A.cm⁻²)] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okundu. Bu eğrilerden, akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri belirlendi.

4.2.1.4. Elektrokimyasal frekans modülasyon ölçümleri

Elektrokimyasal frekans modülasyonu, Tafel sabitleri hakkında önceden bilgi sahibi olmaksızın korozyon akımı değerlerini doğrudan verebilen tahribatsız korozyon ölçme tekniğidir. *EFM*, elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi alternatif akım ölçüm esasına dayanan bir teknik olup *EIS*'den farklı olarak, hücreye aynı anda iki sinüs dalgası (farklı frekanslarda) uygulanır. İki AC potansiyel dalga formu toplanıp çalışılan korozyon numunesine uygulanır. Bu yeni yöntem, düşük genliğe sahip ve genel olarak (10-20 mV) genlik aralığında uygulanan sinüzoidal sinyal yardımıyla 2-4 dakika içinde korozyon hızını tespit etmede oldukça pratik bir yöntemdir [75]. 0,1

M H₂SO₄ çözeltisinde, çalışma elektrotu olarak krom kaplı elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) levha ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot daldırılıp açık devre potansiyelinde *EFM* ölçümleri 5 mV genlikli potansiyel pertürbasyon sinyali ve 2 ve 5 Hz sinüs dalgaları uygulanarak elde edildi. *EFM* verilerinden akım yoğunluğu (j_{kor}) ve nedensellik faktörleri (*CF2* ve *CF3*) bulunmuştur.

4.2.2. Krom kaplı elektrotların yüzey karakterizasyonu

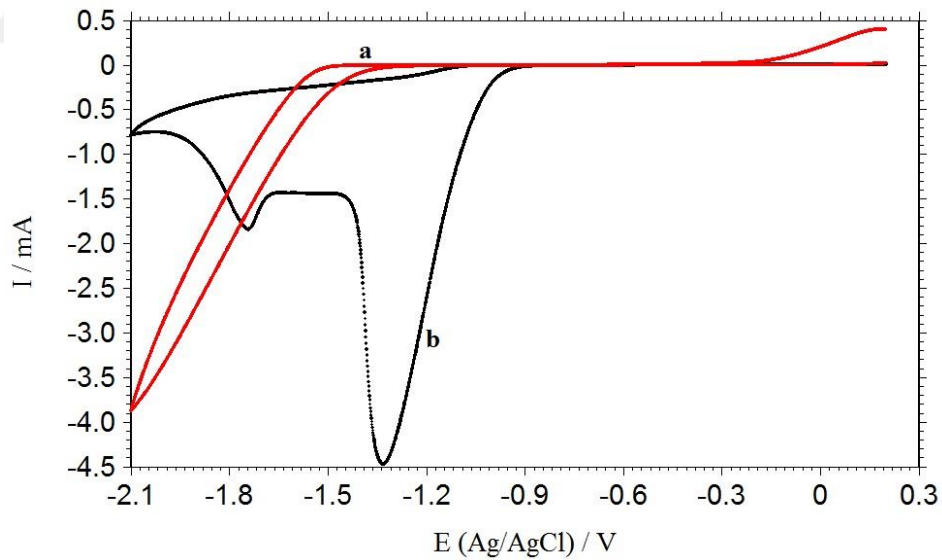
Zayıflatılmış toplam yansıma *FTIR* (Attenuated total reflectance Fourier Transform Infrared, *ATR-FTIR*) spektrumları, Perkin Elmer marka spektrometre ile alınmıştır. Yüzey filmlerinin spektrumları Perkin Elmer spektrum-1 marka yatay *ATR* örnekleme aksesuarı ile alınmıştır. TB çözeltisinde kaplanmış ve TB + 100 ppm INH varlığında kaplanmış elektrodun yüzeyi, elmas pencere üzerine yerleştirildi ve spektrumlar 2 cm⁻¹ çözünürlükle ortalama 10 tarama yapılarak kaydedilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Cr (III)'ün indirgenmesinin elektrokimyasal davranışı

5.1.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrot yüzeyindeki tepkimeler hakkında önemli bilgiler elde etmede kullanılan yararlı bir yöntemdir. Kromun elektrokimyasal kaplanmasında katot elektrot reaksiyonunu incelemedeki elektrokimyasal ölçümler bu teknik ile gerçekleştirilmektedir. Camsı karbon elektrot (GC) yüzeyindeki izoniazid'in (izonikotinihidrazid, INH) 313 K'deki dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.1'de verilmiştir. Öncelikle INH'nin pH 2,0'da sulu çözeltide 0,2 V ile -2,1 V aralığında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 5.1). Şekilden de görüldüğü gibi (a eğrisi) yaklaşık -1,35 V'dan itibaren hidrojen indirgenmesi dışında anodik ve katodik pik gözlenmemiştir. Bu sonuç, tarama yapılan potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak kararlı olduğunun kanıtıdır.



Şekil 5.1. GC elektrot yüzeyinde 313 K'de INH sulu çözeltisi (a) ve 0,20 M Cr(III)-INH (b) çözeltisi. Tarama hızı 50 mV s⁻¹.

GC yüzeyinde 0,20 M Cr(III)-INH çözeltisinde 313 K'deki dönüşümlü voltamogramı da Şekil 5.1'de (b eğrisi) verilmiştir. Potansiyel taraması 0,20 V dan negatif

potansiyeye doğru -2,10 V'a kadar ve daha sonra başlangıç potansiyeline doğru tarama yapılmıştır. Başlangıç potansiyelinden -0,9 V'a kadar akım değeri artış göstermemiştir. Bu potansiyelden itibaren akım değeri indirgenme yönünde artmıştır ve -1,35 V potansiyelde Cr (III)'ün Cr(II)'ye indirgenme piki görüldüğü literatürde rapor edilmiştir [20,84]. Yaklaşık -1.50 V'a kadar akımın dik bir şekilde artması elektrot yüzeyinde Cr (II)'nin metalik kroma indirgenmiş olduğunu başlatmış olduğunu göstermektedir.

İndirgeme işlemi sırasında, metalik krom çökeltilerinin oluşmasıyla, Ferreira ve arkadaşları tarafından yaklaşık -1.50 V'dan daha katodik potansiyelerde gerçekleşebileceği, rapor edilmiştir [84]. Voltamogramdan da görüldüğü gibi, yaklaşık -1,60 V'dan itibaren metalik kroma indirgenme başlamış ve -1,75 V'da Cr (II)'nin Cr(0)'a indirgenme piki görülmüştür.

Kromun elektrokaplanması, hidrojen oluşumuyla birlikte üç aşamada gerçekleşmektedir [62,67].

Cr⁺³ iyonlarının tamamlanmamış indirgenmesi;



Krom metalinin elektrokaplanması;



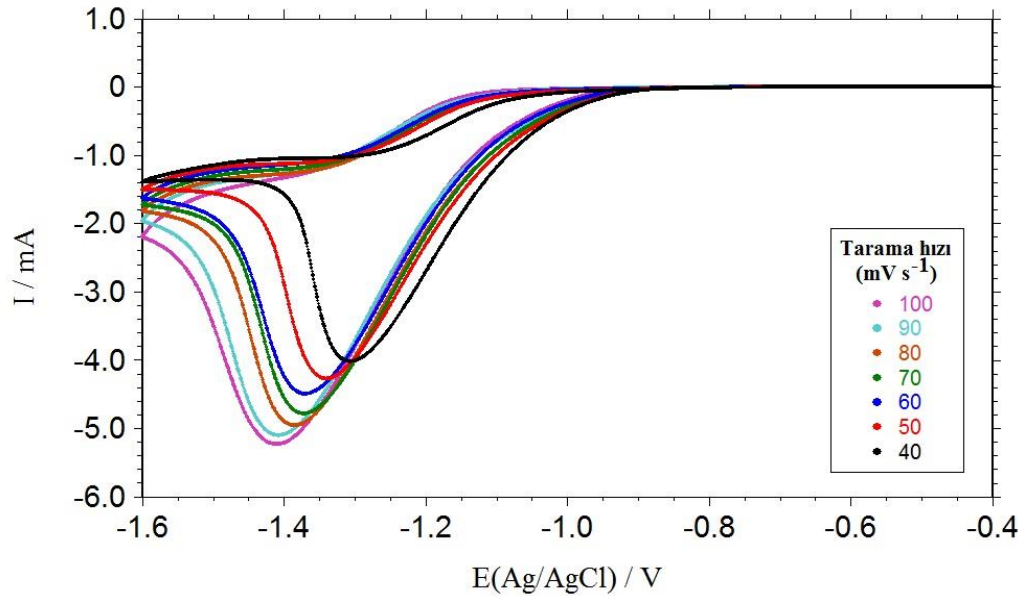
Eşzamanlı hidrojen oluşumu;



Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi, olası tarama tersine çevirildiğinde, -2,10 V'dan itibaren başlangıç potansiyeline anodik tarama yapıldığında, oksidasyon piki

gözlenmemiştir. Bu durum Cr (III)'ün GC yüzeyinde indirgenmesinin tersinmez olduğunu düşündürmüştür. Ayrıca, 0,500 ile -2,100 V aralığında INH çözeltisinde (Şekil 5.1.a) oluşan çözücü sistemine ait hidrojenin indirgenmesi dışında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme pikine rastlanmadı. Bu nedenle, çalışmaya uygun potansiyel aralığının -0,400 - 1,600 V olarak seçilmesine karar verildi.

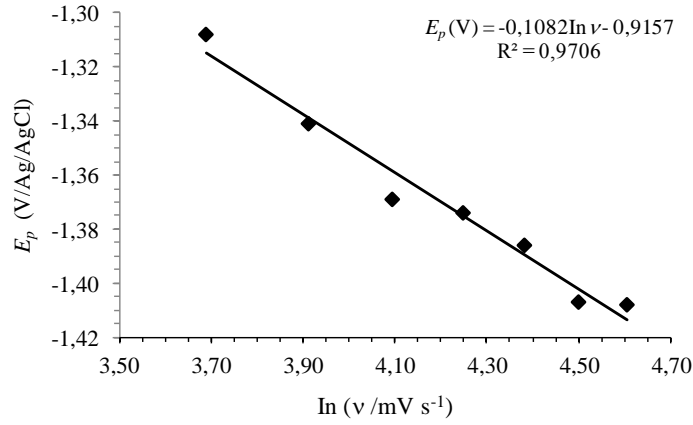
Dönüşümlü voltametri yöntemi ile Cr(III)-INH çözeltisinin elektrokaplama kinetiğini araştırmak ve difüzyon katsayısı belirleme için GC elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişim hızını ifade eden tarama hızı çalışması yapılmıştır. Tarama hızının pik potansiyeline ve akımına etkisinin incelenmesi amacıyla 0,20 M Cr(III)-INH içeren çözeltilerde $0,040 \text{ V s}^{-1}$ - $0,100 \text{ V s}^{-1}$ arasında çalışmalar yapıldı. Farklı tarama hızıyla, pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür (Şekil 5.2). Ayrıca, tarama hızının artmasıyla kotodik pik akımlarının artması da incelenen elektrot tepkimesinin tersinmez ya da yarı tersinir olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte anodik tarama yönünde belirgin bir anodik pikin oluşmaması ve katodik pik potansiyellerine karşı tarama hızlarının logaritması arasında doğrusal bir ilişkinin olması (Şekil 5.3), GC elektrot yüzeyinde Cr (III) iyonlarının indirgenmesinin tersinmez olduğunun kanıtıdır [85,86].



Şekil 5.2. Farklı tarama hızında 0,20 M Cr(III)-INH çözeltisinin 313 K'de GC elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

Pik potansiyelinin tarama hızına karşı oluşturulan grafikten yük transfer katsayıları (α) ve elektron sayıları ile ilgili hesaplamaları da yapmak mümkündür. Tersinmez elektrot mekanizmalarında, pik potansiyeli (E_p) ile yarı pik potansiyeli ($E_{p/2}$) arasındaki farktan yararlanılarak $n\alpha$ değerleri hesaplanmıştır (“denklem (5.5)”).

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,857 RT}{\alpha n_\alpha F} \quad (5.5)$$



Şekil 5.3. Katodik pik potansiyelinin tarama hızının logaritması ile değişimi

“denklem (5.5)” deki α yük transfer katsayısı, n_α hız belirleyici basamaktaki elektron sayısı, R evrensel gaz sabiti, F Faraday sabiti ve T sıcaklıktır. Tersinmez prostesteki αn_α 'nın değerleri “denklem (5.5)” den hesaplanmış ve Çizelge 5.1’de verilmiştir. Eşitliğe göre 313 K’de hesaplanan ortalama αn_α değeri 0,314 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.1. 0,2 M Cr (III)-INH çözeltisinin pik potansiyellerinin tarama hızı ile değişimi

Tarama Hızı (V s ⁻¹)	E _p (V)	E _{p/2} (V)	ΔE (mV)	$n_\alpha=50,1/\Delta E$
0,040	1,308	1,159	149	0,336
0,050	1,341	1,189	152	0,330
0,060	1,369	1,216	153	0,327
0,070	1,374	1,212	162	0,309
0,080	1,386	1,220	166	0,302
0,090	1,407	1,239	168	0,298

0,100

1,408

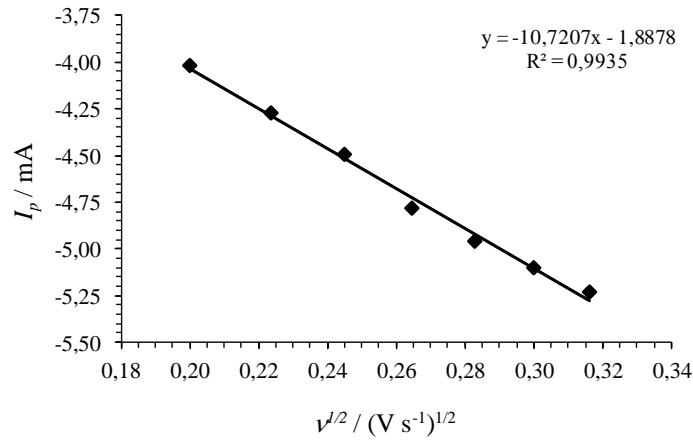
1,239

169

0,296

Ortalama= 0,314

Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile doğrusal değişimi Cr (III) iyonunun indirgenmesinin difüzyon kontrollü ve elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunun kanıtıdır [85]. Şekil 5.4’de görüldüğü gibi, i_p ’e karşı $v^{1/2}$ eğrisinin doğrusal olması Cr(III)-INH çözeltisinde Cr^{3+} iyonunun indirgenmesi difüzyon kontrollüdür. Buna göre, GC elektrot yüzeyinde Cr^{3+} ’dan Cr^{2+} ’ye indirgenmenin tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.4. Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi

Tersinmez reaksiyonlar ya da yarı tersinir için pik akım yoğunluğu ve potansiyel tarama hızı arasındaki ilişki “denklem (5.6)” de verilmektedir.

$$I_p = \frac{0,282\pi^{1/2}F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} n(\alpha n_\alpha)^{1/2} D^{1/2} AC_0 v^{1/2} \quad (5.6)$$

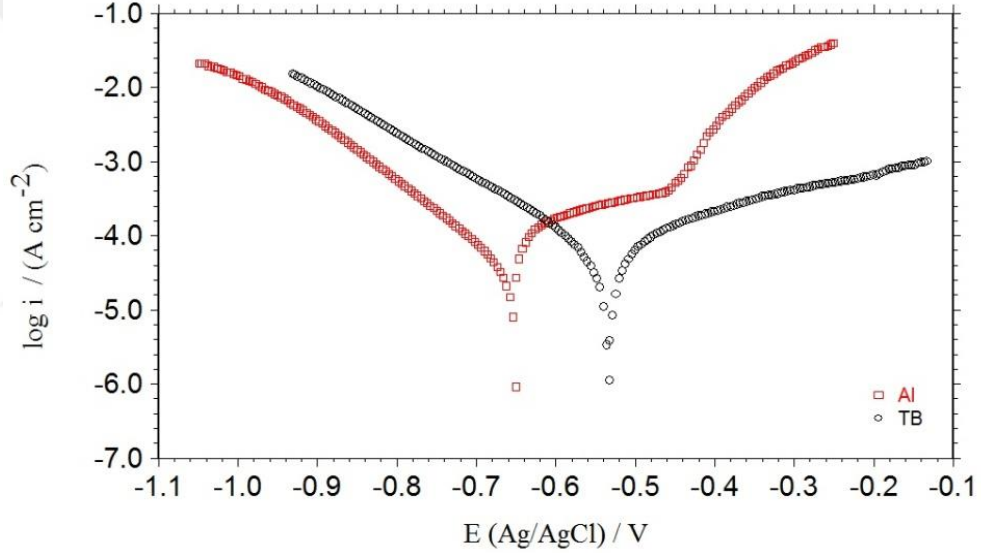
“denklem (5.6)” daki F Faraday sabiti ($96485 C mol^{-1}$), R evrensel gaz sabiti ($8,314 j mol^{-1} K^{-1}$), T sıcaklık (K), A elektrodun yüzey alanı ($0,07 cm^2 GC$) n indirgenen elektron sayısı, α yük transfer katsayısı, n_α hız belirleyici basamaktaki elektron sayısı, D difüzyon katsayısı ($cm^2 s^{-1}$), C_0 Cr^{3+} derişimi ve αn_α ’nın ortalama değeri “denklem (5.5)” dan hesaplanmıştır.

Krom (III) iyonunun difüzyon katsayısı “denklem (5.6)” ya göre 313K’de $1,06 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, literatürdeki [85,87] $CrCl_3$ -[BMIM]Br

çözeltisindeki değerler (353 K de $2,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 303 K'de $2,91 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu sonuç, Cr(III)-INH'nin krom kaplamada ticari uygulamalar için oldukça umut verici olduğunu göstermektedir.

5.1.2. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

Çalışma elektrodu olarak seçilen (substrat) makro alüminyum elektrotun ile Al yüzeyine farklı derişimlerde INH varlığında (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm) ve INH içermeyen (temel bileşen, TB) krom kaplama banyo çözeltilerinde elde edilen kaplamaların 0,10 M H₂SO₄ ortamında, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.5. Alüminyum (Al) ve TB çözeltilisinde krom kaplı alüminyumun 25 °C'de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri

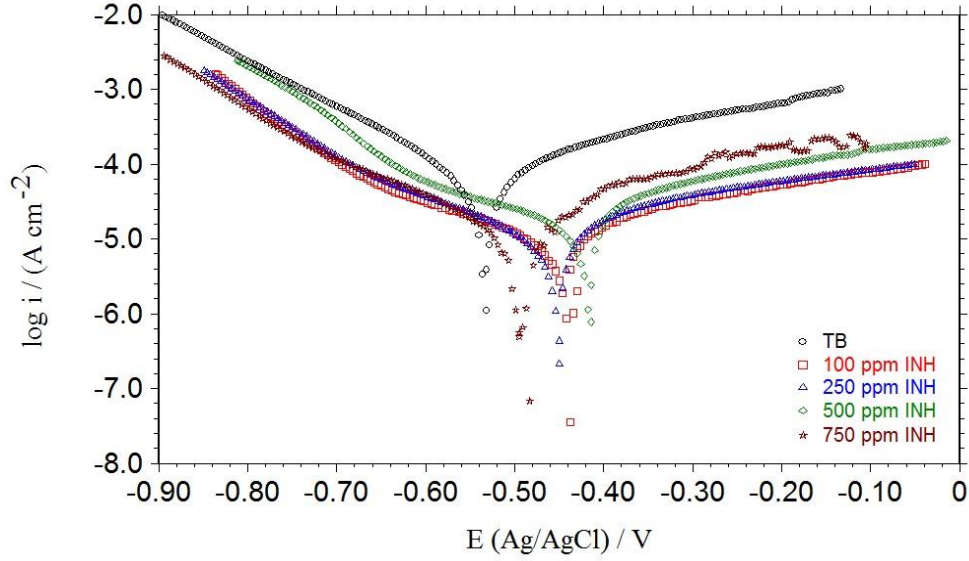
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da, 25°C'de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Eğrilerden belirlenen korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri ve Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile belirlenen korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Çizelge 5.2. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon direnci parametreleri

Şartlar	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	i_{kor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	KH (mpy)
Substrat (Al)	-0,650	122	37,8
TB	-0,532	89,6	27,7
TB+ 100 ppm INH	-0,438	16,9	5,20
TB+ 250 ppm INH	-0,450	18,5	5,70
TB+ 500 ppm INH	-0,495	22,0	6,80
TB+ 750 ppm INH	-0,414	34,0	10,5

Alüminyum elektrodun E_{kor} değeri -0,650 V'dur. Temel bileşen (TB) çözeltisinde 40 °C'de 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda Al yüzeyine krom kaplandıktan sonra 25 °C'de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisindeki E_{kor} değeri daha pozitif değere kaymış ve -0,532 V olmuştur. Al yüzeyine farklı derişimlerde INH varlığında (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm) elde edilen kaplamaların E_{kor} değerlerinin dağılımı -0,414 V ile -0,494 V arasında olmuştur. TB çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde INH katılarak Al yüzeyinde elde edilen kaplamaların E_{kor} değerleri hem Al substrat hem de TB içerisinde Al yüzeyinde gerçekleştirilen krom kaplamalardan daha soy potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.2). Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi, TB içerisinde farklı derişimlerde INH katılarak Al yüzeyinde elde edilen krom kaplamaların E_{kor} değerleri TB içerisinde gerçekleştirilen krom kaplamalardan daha soy potansiyellere kayması ile katodik ve anodik akım yoğunluğundaki azalmadan yola çıkılarak INH içeren üç değerlikli krom kaplamaların baskın anodik davranışa sahip olması anodik eğilimli karma tip koruma gösterdiği sonucuna varılmıştır [88].

Şekil 5.6 ve Çizelge 5.2'den, i_{kor} değerlerinin düşük derişimlerde (100 ppm ve 250 ppm) azaldığı ve ardından INH derişiminin artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmektedir. INH derişiminin artmasıyla (500 ppm ve 750 ppm) Al yüzeyine INH'nin adsorpsiyonunun aşırı olduğu ve kromun elektrokaplaması esnasında yüzeyde daha gözenekli kaplama filminin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir [88].



Şekil 5.6. TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki Al alaşımının 25 °C’de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri (TB : Temel Bileşen, 0,20 M CrCl₃·6H₂O; 0,10 M H₃BO₃; 0,10 M NH₄Cl)

Surviliene ve diğerlerinin yayımladıkları çalışmalarında Cr³⁺ iyonlarında *d* orbitalinde üç elektrona sahip polar katyon özelliğinde olup elektron yönünden eksik olduğunu ve boş orbital içeren Cr³⁺ iyonları, elektron bakımından zengin üre ve tiyoüre ile kolaylıkla tepkime veren [Cr(üre)_n(H₂O)_{6-n}]³⁺ ve [Cr(tiyöüre)_n(H₂O)_{6-n}]³⁺ komplekslerinin oluşacağını rapor etmişlerdir [89-90]. Cr³⁺ iyonları sert asit özelliği göstermektedir. TB çözeltisine ligand olarak eklenen INH molekülünün yapısındaki elektronca zengin olan NH, NH₂, piridin halkasındaki azot atomu ve karbonil grubundaki oksijen atomu düşünüldüğünde sert baz olarak bilinen NH₂’dir [91]. Ayrıca; azot, oksijen, kükürt gibi heteroatomlara sahip organik bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, (1) heteroatomdaki ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki etkileşim, 2) C=O ya da C=S’inin π-elektronları ile metal yüzey arasındaki etkileşim yoluyla meydana geldiği de bilinmektedir. INH molekülü Cr³⁺ iyonları ile [Cr(üre)_n(H₂O)_{6-n}]³⁺ ve [Cr(tiyöüre)_n(H₂O)_{6-n}]³⁺ komplekslerine benzer davranış gösterdiği elektrokimyasal ölçümlerden de görülmektedir. Yine Surviliene ve arkadaşlarının yayımladıkları çalışmalarında, oluşan bu komplekslerin elektrokaplama hızını düşürdüğünü ve yüzeydeki düşük kaplama film hızının daha ince kaplamaların oluşmasına neden olacağını ve sonuçta ince ve daha poröz kaplamaların korozyon hızını azaltacağını belirtmişlerdir. Bu nedenle, üre ve tiyoüre derişimlerinin optimum

aralıkta olması durumunda korozyon direncinin iyileştirilmesine yardımcı olabileceğini savunmuşlardır [89,90]. Araştırmamızda benzer durumun olduğu, TB çözeltisine 100 ppm ile 250 ppm INH eklendiğinde gerçekleştirilen kaplamaların korozyon hızları oldukça düşük 250 ppm'in üzerindeki derişimlerde korozyon hızlarının arttığı Şekil 5.6'daki polarizasyon eğrilerinden görülmektedir.

Çizelge 5.2'de, farklı INH derişimlerinde oluşturulan krom kaplamaların korozyon akım yoğunluğu değerlerinden 100 ppm INH ile oluşturulan kaplamanın akım yoğunluğu, 250 ppm ile 750 ppm arasındaki derişimlerde gerçekleştirilen kaplamaninkinden çok daha düşük olup $16,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, 100 ppm INH içeren TB çözeltilerinde oluşturulan kaplamaların korozyon direncinin çok daha etkili olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin inhibisyon özellikleri ağırlıklı olarak adsorpsiyon merkezi çevresindeki elektron yoğunluğuna bağlı olduğundan merkezdeki elektron yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, o kadar etkili inhibitör özellik gösterirler [92].

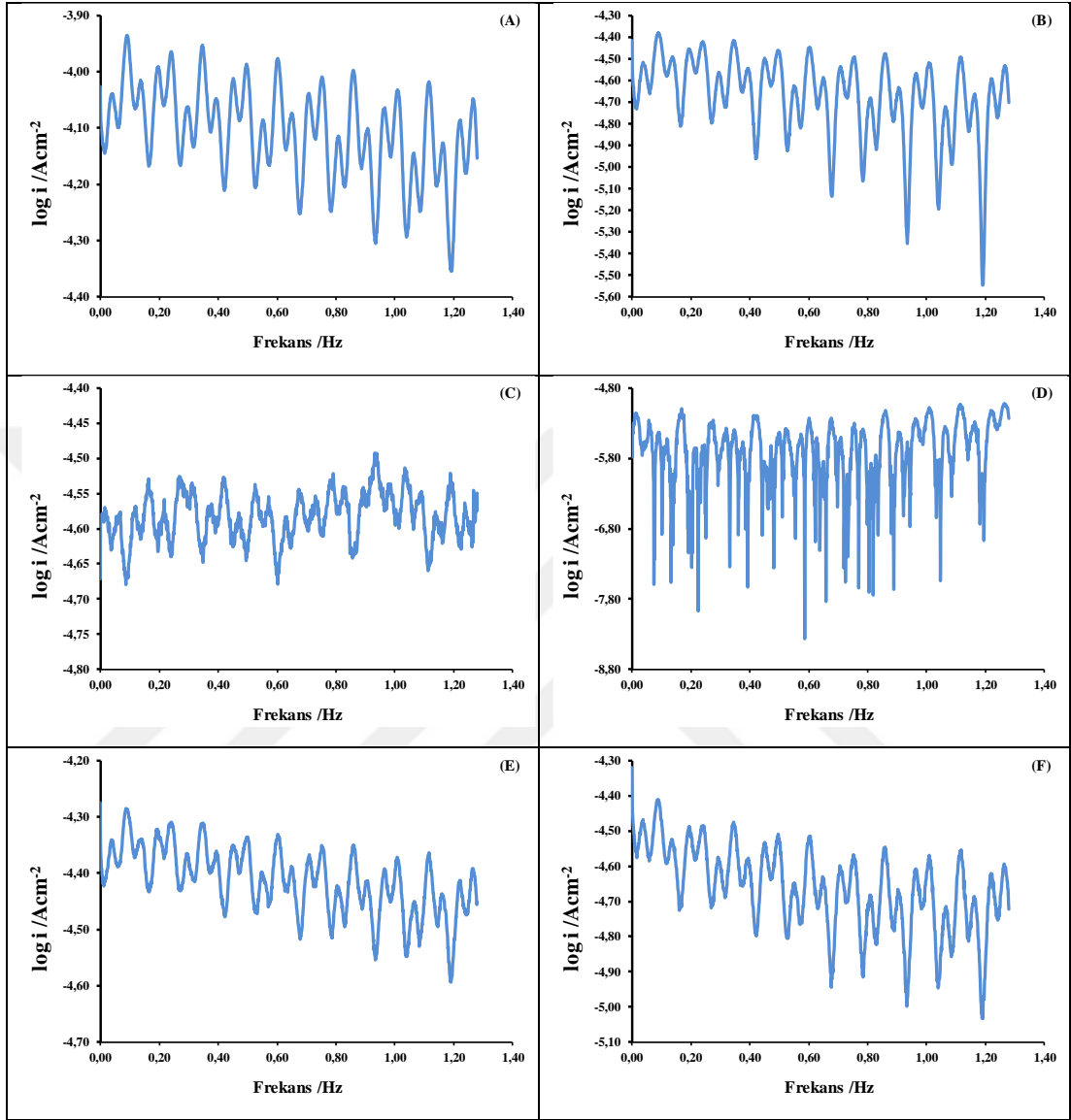
5.1.3. Elektrokimyasal frekans modülasyonu ölçümleri

Elektrokimyasal frekans modülasyonu (*EFM*) tekniği, metal yüzeyini bozmadan korozyon hızının tespit edilmesinde Tafel parametrelerini ölçmek için uygulanan son derece pratik bir tekniktir. *EFM* tekniğinden elde edilen sonuçlar çoğunlukla verilerin doğruluğu üzerine kontrol sağlanan nedensellik faktörleri (*CF*) ile verilir [93].

Substrat Al, TB ortamında krom kaplı Al ve 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm INH katkılı TB çözeltilerinde krom kaplı Al elektrotların, 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde 25 °C sıcaklıkta *EFM* ölçümleri alınmış ve Şekil 5.7 (A)-(F)'de verilmiştir. *EFM* ölçümleri sonucu hesaplanan korozyon akımı yoğunluğu, j_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$), nedensellik faktörleri (*CF2* ve *CF3*) ve Tafel sabiti β_a (mV dec^{-1}) gibi korozyon parametreleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Alüminyum substratın ve TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrotun 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde j_{kor} değerleri sırasıyla $116 \mu\text{A cm}^{-2}$ ve $88,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ olmuştur. Düşük derişimlerde (100 ppm ve 250 ppm) INH katkılı TB çözeltisinde elde edilen krom kaplı elektrotların korozyon akım yoğunluğu değerleri, INH katkısı bulunmayan TB

çözeltisinde elde edilen elektrota göre 5 kat azalmış ve sırasıyla $16,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ve $18,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ büyüklüklerinde olmuştur.



Şekil 5.7. Al ve TB çözeltilerinde krom kaplanmış elektrotların $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde elde edilen intermodülasyon spektrumları [(A): Al, (B): TB çözeltilerinde kaplı Cr, (C) TB + 100 ppm INH, (D) TB + 250 ppm INH, (E) TB + 500 ppm INH, (F) TB + 750 ppm INH].

500 ppm ve 750 ppm INH katkılı krom kaplı elektrotların akım yoğunluğu değerleri sırasıyla $20,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ve $44,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ olmuştur. Şekil 5.7'de görüldüğü gibi, farklı frekansların uygulanmasına bağlı olarak (2 Hz ve 5Hz) logaritmik akım değerlerindeki sapmanın en az olduğu elektrot 100 ppm INH katkılı TB çözeltisinde elde edilen krom

kaplı elektrotta görülmüştür. Polarizasyon ölçümlerinde de görüldüğü gibi, INH derişiminin artmasına bağılı olarak akım yoğunluğu değerlerinin artış gösterdiği Çizelge 5.3'den görülmektedir.

Çizelge 5.3. EFM tekniğinden elde edilen elektrokimyasal kinetik parametreleri

Şartlar	j_{kor} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	β_a (mVdec^{-1})	CF2	CF3
Substrat (Al)	116	160	1,943	2,907
TB	88,5	213	1,332	2,834
TB+ 100 ppm INH	16,6	166	1,169	2,884
TB+ 250 ppm INH	18,6	109	1,714	2,058
TB+ 500 ppm INH	20,1	167	1,180	3,865
TB+ 750 ppm INH	44,1	176	1,189	3,345

Nedensellik faktörü değerinin 2'den 3'e değışmesi ölçüm gürültüsünün bir göstergesidir. Eğer nedensellik faktörü standart değere yakınsa, bunun anlamı korelasyonun pertürbasyon (sapma) ve tepki sinyali arasında olmasıdır. CF2 ve CF3 değerleri sırasıyla 2 ile 3 dolaylarında ise, EFM verileri geçerlidir. Teorik CF değerlerinden sapma, iki noktadan kaynaklanabilir; ilk olarak, yetersiz çözünürlük spektrumunda, pertürbasyon genliğı düşük olabilir, ikincisi, inhibitör uygun şekilde işlev görmediğidir [93].

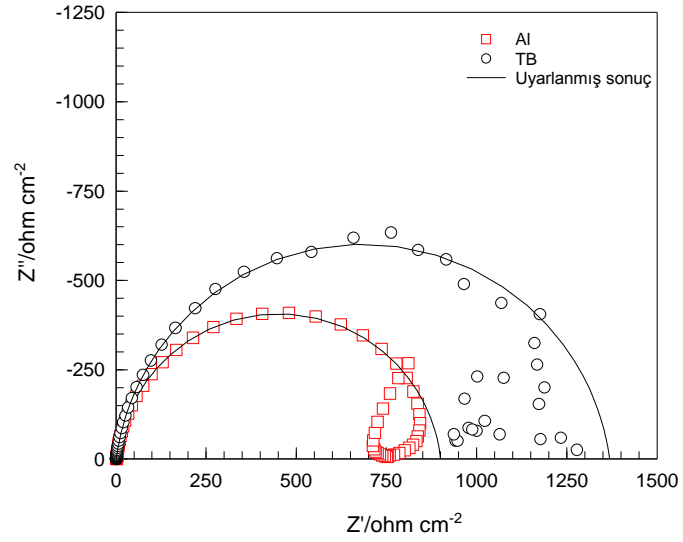
5.1.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri

Al, TB ortamında krom kaplı Al ve 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 750 ppm INH katkılı TB çözeltilerinde krom kaplı Al elektrotların, 0,10 M H₂SO₄ çözeltilisinde 25 °C sıcaklıkta karşı elektrot platin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılarak üç elektrot tekniğı ile korozyon potansiyelinde elektrokimyasal davranışları AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'de verilmiştir.

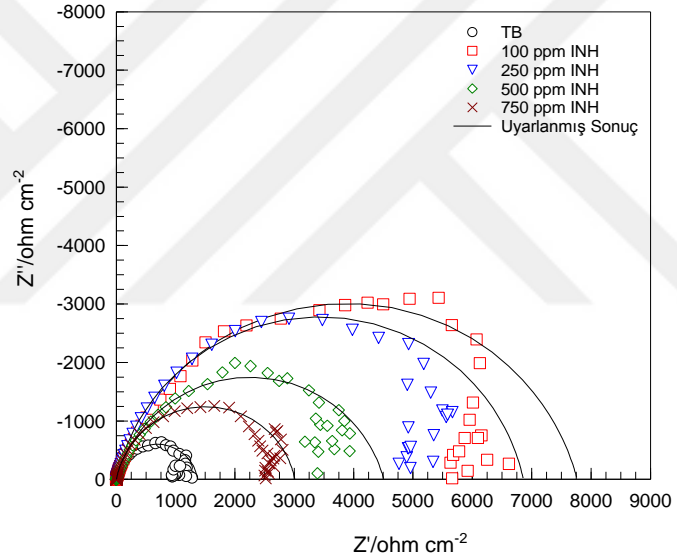
CHI 6094 D model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuştur (Şekil 5.10).

Şekil 5.8’de Al metaline ait Nyquist eğrisi görülmektedir (kırmızı). Nyquist eğrisinin yüksek frekans bölgesinde tek bir yarım daire şeklinde bir lup görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise metal ile çözelti arayüzeyinde yük transferinden kaynaklanan indüktif bölge oluşmuştur. İndüktif bölge çukur korozyonun olduğu ve iyonik tepkimelerin meydana geldiği bölgedir. Bu doğal oksit tabakasının asidik ortamda çözünerek agresif iyonlarının difüzyonu sonucu olduğu bilinir. Ayrıca, korozyon ürünlerinin difüzyonla yüzeye taşınmasında bu bölgeyi oluşturabilen etkenler arasındadır [94]. Literatürde, Al korozyonu sonucu düşük frekanslarda görülen indüktif lupun metal-oksit arayüzünde oluşan Al^{3+} iyonlarının ve yine metal-oksit arayüzünde yüksek potansiyelde bir n-p-n birleşiminin sebep olduğu rapor edilmiştir [95].

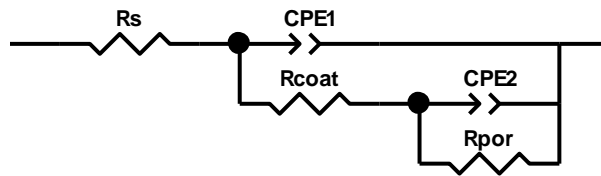
Şekil 5.8’de TB çözeltisinde ve Şekil 5.9’da farklı derişimlerde INH katkılı TB çözeltilerinde krom kaplı Al elektrotlara ait önerilen eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_s), kaplamaya ait direnç (R_{coat}), por direnci (R_{por}) ise yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d), birikinti direnci (R_a) $\{R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a\}$ direçlerinden oluşmaktadır. CPE_1 kaplama kapasitansı, CPE_2 ise çift tabaka kapasitansını göstermektedir. Eşdeğer devrede verilen R_{coat} ve R_{por} direçlerinin toplamı polarizasyon direncini, R_p , ($R_p = R_{coat} + R_{por}$) vermektedir.



Şekil 5.8. Al ve TB çözeltisinde krom kaplı Al'nin 25 °C'de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 5.9. TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki Al'nin 25 °C'de 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (TB : Temel Bileşen, 0,20 M CrCl₃·6H₂O; 0,10 M H₃BO₃; 0,10 M NH₄Cl)



Şekil 5.10 Elektrokimyasal impedans verilerine uyarlanan eşdeğer devre

Derişimi 0,20 M olan sülfürik asit çözeltisinde TB çözeltisinde krom kaplanmış Al elektrodun, ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değeri; çözelti direnci (R_s) sırasıyla 0,70 $\Omega \text{ cm}^2$, kaplamanın sabit faz elementi katsayısı değeri CPE_l $1,49 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ve yüzey pürüzlülük (sabit faz elementi) katsayısı (n) değeri 0,918 olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'dan net bir şekilde görüldüğü gibi hem TB çözeltisinde hem de TB ile INH katkılı çözeltilerden elde edilen krom kaplı elektrotlardan elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, çıplak Al elektrotun direnç değerinden daha büyük olmuş ve TB çözeltisindeki INH derişimi arttıkça direnç değerleri azalmıştır. Ancak, tüm INH katkılı kaplamaların direnç değerleri TB çözeltisinden elde edilen kaplamanın direnç değerinden büyük olmuştur.

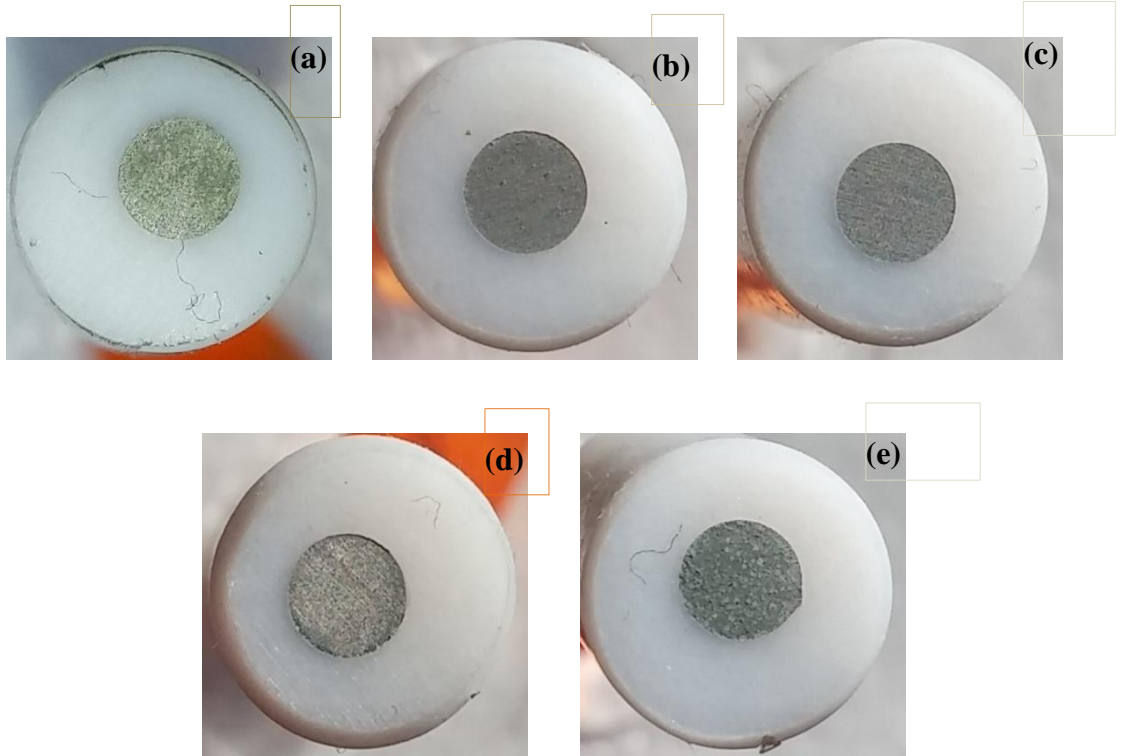
Çizelge 5.4. TB ve farklı derişimlerde INH katkılı TB çözeltisinde krom kaplı elektrotların EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

Şartlar	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
Substrat (Al)	-0,650	2,3	$4,38 \times 10^{-5}$	0,937	896
TB	-0,532	0,7	$1,49 \times 10^{-4}$	0,918	1368
TB+ 100 ppm INH	-0,438	2,3	$4,57 \times 10^{-5}$	0,840	7764
TB+ 250 ppm INH	-0,450	2,3	$4,65 \times 10^{-5}$	0,866	6858
TB+ 500 ppm INH	-0,495	2,2	$4,77 \times 10^{-5}$	0,840	4505
TB+ 750 ppm INH	-0,414	2,3	$3,45 \times 10^{-5}$	0,898	3006

TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrotun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde R_p değeri 1368 $\Omega \text{ cm}^2$ olmuştur. Polarizasyon direnci değerlerinin düşük derişimlerde 100 ppm ve 250 ppm'de 5 ila 6 kat artmış sırasıyla 7764 $\Omega \text{ cm}^2$ ve 6858 $\Omega \text{ cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda kaplama kapasitesi (CPE) değerleri azalmıştır. Ancak polarizasyon ölçümlerinde de görüldüğü gibi INH derişiminin artmasına bağlı olarak direnç değerlerinin azaldığı ve kaplama kapasitesinin kısmen arttığı görülmektedir. 500 ppm ve 750 ppm INH derişimlerinde direnç değerleri sırasıyla 4505 $\Omega \text{ cm}^2$ ve 3006 $\Omega \text{ cm}^2$ iken kapasite değerleri $4,77 \times 10^{-5} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ - $3,45 \times 10^{-5} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ büyüklüğünde olmuştur. TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrot için belirlenen yüzey pürüzlülük katsayısı (n) değeri 0,918 iken INH katkılı elektrotlarda 0,840 ile 0,898 değerlerini almıştır.

TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrot için belirlenen yüzey pürüzlülük katsayısı (n) değerine göre INH katkılı krom kaplamalarda görülen yüzey pürüzlülük katsayısı değerlerinin daha düşük olması, INH katkılı krom kaplamanın yüzeyde daha gözeneksiz olduğunu göstermektedir [96]. Ayrıca, elektrokaplama sırasında Al yüzeyine INH'nin adsorpsiyonunun aşırı olduğu ve yüzeyde daha gözenekli kaplama filminin oluşumuna neden olduğunu düşündürmektedir.

Kaplama ile çözelti arasındaki yük transferinin, ligand derişiminin kritik noktaya gelmesine bağlı olarak kaplamanın pasifleştirici özelliği nedeniyle daha zorlaşacağını göstermektedir. Bununla birlikte, aşırı ligand eklenmesi daha ince, daha gevşek ve daha az koruyucu bir katman anlamına gelir. Çünkü gözenekli kaplama su, oksijen, klorür, Al^{3+} iyonları ve agresif iyonlar için çok geçirgendir. Bu nedenle, INH derişiminin ideal bir şekilde arttırılması, daha dirençli kaplamanın oluşturulması için elverişlidir. Aksine, INH derişiminin aşırı bir şekilde arttırılması, Şekil 5.9 ve Çizelge 5.4'de görüldüğü gibi daha az dirençli bir filmin oluşmasına neden olacaktır. Sonuç olarak, kaplamanın kalitesi INH derişimine kesinlikle bağlıdır. EIS sonuçlarından elde edilen veriler *EFM* ve polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir [62,88].

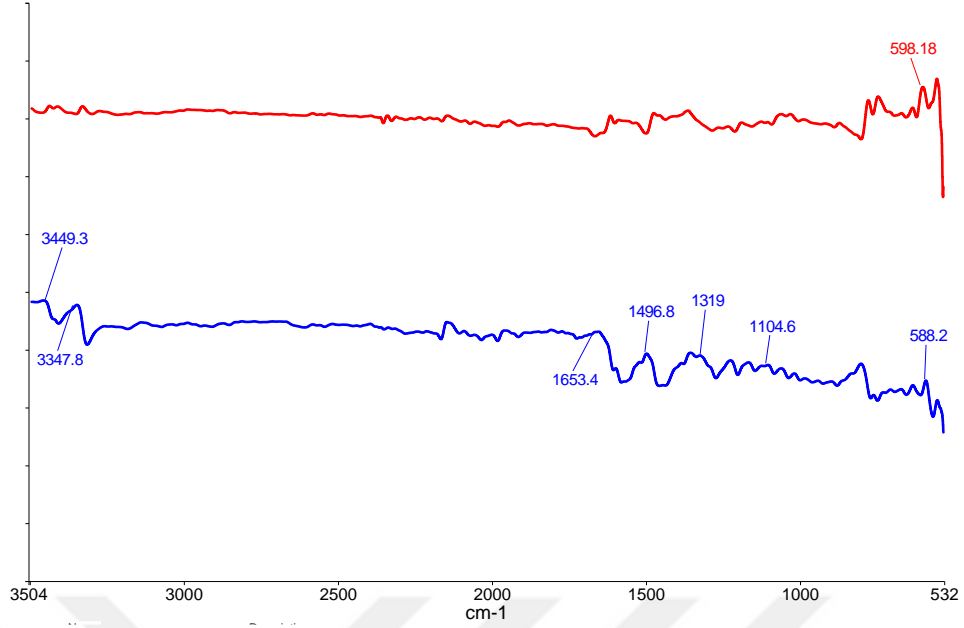


Şekil 5.11. TB ve TB + INH çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki yüzey fotoğrafları (a) TB; (b) TB + 100 ppm INH; (c) TB + 250 ppm INH; (d) TB + 500 ppm INH; (e) TB + 750 ppm INH; (TB : Temel Bileşen, 0,20 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,10 M H_3BO_3 ; 0,10 M NH_4Cl)

TB ve farklı derişimlerdeki INH katkılı TB çözeltilerinde krom kaplandıktan sonraki yüzeylerin fotoğraf görüntüleri Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Kaplama morfolojisi üzerine INH’nin etkisi, TB çözeltilinde gerçekleştirilen krom kaplama (a), TB + 100 ppm INH’de (b), TB + 250 ppm INH’de (c), TB + 500 ppm INH’de (d) ve TB+ 750 ppm INH’de (e) ile karşılaştırıldığında açıkça görülebilmektedir. Düşük INH katkılı (100 ppm ve 250 ppm) krom kaplamalarda daha yüksek çözünürlükte açıkça tanımlanmamış olmakla birlikte oldukça az mikro çatlaklar ve iğne delikleri gözlenmiştir. Oysa 250 ppm den daha yüksek INH derişimlerde, daha fazla çatlaklar oluştuğu ve kaplama yüzeyinin daha pürüzlü hale geldiği görülmektedir (Şekil 5.11 (d) ve Şekil 5.11 (e)). Yüzeyde oluşan mikro çatlaklar krom (III) iyonlarının metalik kroma indirgenmesi sırasında eş zamanlı olarak hidrojen iyonları hidrojen gazına indirgenmektedir [82,97]. TB çözeltilinde hidrojen iyonlarının indirgenmesine bağlı olarak yüzeyde iğne delikleri ve çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 5.11).

5.1.5. FT-IR spektrum ve mekanizma

Krom ve INH molekülü arasındaki kompleks oluşumun doğrulanabilmesi için, TB çözeltilinde ve 100 ppm INH katkılı TB çözeltilerinde kaplanmış elektrotların yüzeyinden *ATR* modunda *FT-IR* spektrumları alınarak yüzeyi analiz edilmiş ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.11’den görüldüğü gibi, sırasıyla TB çözeltilinden oluşturulan kaplamanın *IR* spektrumunda $598,18 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen ve INH katkılı TB’den elde edileninki $588,2 \text{ cm}^{-1}$ olup güçlü absorpsiyon bantları Cr-O bağının varlığını doğrulamaktadır [62].



Şekil 5.12. Krom kaplamaların *FT-IR* spektrumları (—) TB; (—) TB + 100 ppm INH

Absorpsiyon bantlarındaki hafif kayma ($598,18 \text{ cm}^{-1}$ - $588,2 \text{ cm}^{-1}$), krom metalinin INH'nin karbonil grubundaki oksijen atomuyla koordine olduğunu açıkça göstermektedir. Bu verilere göre, metal kaplamanın yüzeyinde Cr-INH kompleks oluşumunun açık bir göstergesidir. Şekil 5.12'de INH katkılı TB'den elde edilen kaplamanın *IR* spektrumunda, C=O grubunun varlığına bağlı 1653 cm^{-1} 'deki karakteristik absorpsiyon piki ve ayrıca 1319 cm^{-1} 'deki aromatik yapıdaki C-N piki, $1104,6 \text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik amine ait C-N piki, $1496,8 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C=N bantına ait pik ve $3347,8 \text{ cm}^{-1}$ ile $3449,3 \text{ cm}^{-1}$ 'deki N-H'in temsil ettiği grupların pikleri Cr-INH kompleksinin varlığını doğrulamaktadır.

Kritik misel konsantrasyonunun oluşumu, organik bileşiklerin metallerin elektrolitik kaplama davranışına etki eden bir mekanizma olarak görülür [98]. Çalışılan elektrokimyasal teknikler, INH'nin belli derişimlerde (100 ppm ve 250 ppm) üstün korozyon koruması sağladığını göstermektedir. Sülfürik asit çözeltisinde INH katkısı olamayan ve INH katkılı krom kaplamaların korozyonu önlemedeki farkı kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına dayalı olarak gösterilebilir. Bunun, karbonil grubunun oksijen atomunda, N-H ve N-H₂ gruplarında bulunan yalnız elektron çiftleri ile elektrolitik kaplama sırasında oluşan krom çekirdeğinin etkileşimi sonucu gerçekleşebileceği düşünülmektedir. INH molekülünün yapısındaki oksijen ve azot

atomlarından iletilen elektronlar, krom atomunun dış boş orbitallerini kaplar ve değişen kararlılıkla bir kompleks oluşturabilir. Benzer çalışmalar literatürde de rapor edilmiştir [62,88].



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Üç değerlikli krom iyonu içeren çözeltilerden elde edilen krom kaplamalarda INH molekülünün etkisi araştırılan çalışmada; GC elektrotta INH katkılı krom kaplama çözeltisinde Cr (III) iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi ve alüminyum substrat yüzeyinde elde edilen krom kaplamalarda INH'nin korozyon dayanımına etkisi incelenmiştir.

GC elektrot yüzeyinde INH katkılı TB çözeltisinde farklı tarama hızlarında Cr^{3+} 'nin dönüşümlü voltamogramları alınarak Cr^{3+} 'nin indirgenmesinin iki basamakta gerçekleştiği, tepkimenin tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. INH katkılı TB çözeltisinde, dönüşümlü voltametri verilerinden hesaplanan Cr^{3+} iyonlarının difüzyon katsayısı 313 K'de $1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dir. Bu değer büyük değerlerde olması Cr(III)-INH'nin krom kaplamada ticari uygulamalar için oldukça umut verici olduğunu sonucuna varılmıştır.

Alüminyum substrat üzerine TB çözeltisinde ve farklı derişimlerde INH katkılı TB çözeltilerinde krom kaplanan yüzeylerin Bölüm 5'deki bulgulara ve analizlere dayanarak INH katkısının korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Ancak, korozyon direncinin artmasında optimum inhibitör derişiminin olduğu ve kaplama çözeltisine aşırı INH eklendiğinde elde edilen kaplamaların korozyon direnci değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, INH katkılı TB çözeltisinde elde edilen krom kaplamaların, asidik çözeltideki E_{kor} değerlerinin daha soy potansiyellere kayması, katodik ve anodik akım yoğunluğu değerlerinin daha düşük olması, INH ile oluşturulan kaplamaların anodik eğilimli karma tip özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır. INH ilavesi Al üzerindeki kaplamanın korozyon direncini önemli ölçüde arttırmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri, *EFM* ve *EIS* yöntemleri ile elde edilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. INH katkılı TB çözeltisinde krom kaplanmış elektrotların 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki R_p değerleri katkısız ortamda elde edilen değerden 5 ila 6 kat daha büyük direnç değerleri almış ve kaplama kapasitesi (*CPE*) değerleri azalmıştır.

Çalışılan elektrokimyasal tekniklere göre, INH'nin belli derişimlerde korozyona karşı üstün koruma sağladığını göstermektedir. Sülfürik asit çözeltisinde INH katkısı olmayan ve INH katkılı krom kaplamaların korozyonu önlemedeki farkı kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına dayalı olarak açıklanabilir. Bunun, karbonil grubunun oksijen atomunda, N-H ve N-H₂ gruplarında bulunan yalnız elektron çiftleri ile elektrolitik kaplama sırasında oluşan krom çekirdeğinin etkileşimi sonucu gerçekleşebileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Özel, S., Yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan ısı püskürtme yöntemleri, BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 2(1), 88-97, 2013.
- [2] Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci 5 Yıllık Kalkınma Planı Ankara 2001, DPT: 2626 - ÖİK: 637, 1 - 8, 11 - 14.
- [3] Kıdımın, F.B., Düşük tenörlü krom cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 3, 2009.
- [4] Hein, F., Herzog, S., Handbook of preparative inorganic chemistry, 2, Georg Brauer, Ed., Academic, New York, 1965.
- [5] Holah, D.G., Fackler, J.P., Inorganic synthesis, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [6] Greenwood, D.J., Hard chromium plating, A Handbook of modern practice, Robert Draper Ltd, 1971.
- [7] Royle, H., Toxicity of chromic acid in the chromium plating industry, Environmental Research, 10, 141-163, 1975.
- [8] Bielewski, M., Replacing cadmium and chromium, Canadian Aeronautics and Space Journal, 56(3), 67-80, 2010.
- [9] Xiong, W., Liu, J., Luo W., Several new technologies to replace hard chromium plating, Journal of Electroplating and finishing, vol. 25, pp. 50-53, 2006.
- [10] Abbas, A. Solchrome solar selective coating an effective way for solar water heaters globally, Renewable Energy, 19,145-154, 2000.
- [11] Surviliene, S., Cesuniene, A., Juskenas, R., Selskiene, A., Bucinskiene, D., Kalinauskas, P., Juskevicius, K., Jurevicius, I., The use of trivalent chromium bath to obtain a solar selective black chromium coating, Applied and Surface Science ,305, 492-497, 2014.

- [12] Liang, A., Ni, L., Liu, Q., Zhang, J., Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr(III) electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, 218, 23-29, 2013.
- [13] Commission of the European Communities Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of the European Union*, L37, 19-23, 2003.
- [14] Huang, C.A., Chang, J.H., Chen, C.Y., Liao, K.Y., Mayer, J., Micro structure and electrochemical corrosion behavior of Cr-Ni-Fe alloy deposits electroplated in the presence of trivalent Cr ions, *Thin Solid Films*, 544, 69-73, 2013.
- [15] Lu, C.E., Pu, N.W., Hou, K.H., Tseng, C.C., Ger, M.D., The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coating electroplated with trivalent chromium, *Applied and Surface Science*, 282, 544-551, 2013.
- [16] Shikata, T., Veda, S., Inagaki, M., US patent No.4262060, 14 April, 1981.
- [17] Lee, K.D., Jung, W.C., Kim, J. H., Thermal degradation of black chrome coating, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 63, 125-137, 2000.
- [18] Hamid, Z.A., Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt, *Surface and Coatings Technology*, 203, 3442-3449, 2009.
- [19] Chien, C.W., Liu, C.L., Chen, F.J., Lin, K.H., Lin, C.S., Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid, *Electrochimica Acta*, 72, 74-80, 2012.
- [20] Song, Y.B., Chin, D.T., Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process, *Electrochimica Acta*, 48, 349-356, 2002.
- [21] Choi, Y.I., Eguchi, T., Asao, T., Kuroda, K., Okidoc, M., Mechanism for the formation of black Cr-Co electrodeposits from Cr³⁺ solution containing oxalic acid, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 713-718, 2014.
- [22] Biestek, T., Weber, J., Conversion coatings, Portcullis Press Ltd, Redhill, 1976.
- [23] Zeng, Z., Wang, L., Liang, A., Zhang, J., Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath

as an alternative to conventional Cr coatings, *Electrochimica Acta*, 52, 1366-1373, 2006.

- [24] European Commission, Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques for the surface treatment of metals and plastics, 48-51, 2006.
- [25] Garcia, S., Javier, O., Obtaining decorative chromium plating from trivalent chromium solutions, *Ingeniería e Investigación*, 26 (2), 75-83, 2006.
- [26] Suarez, O.J., Olaya, J.J., Rodil, S., Suarez, M.F., Zarco, H., Obtencion y caracterizacion electroquimica y estructural de recubrimientos de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1 (4), 1575-1583, 2009.
- [27] Dubpernell, G., *Plating*, 47, 35, 1960.
- [28] Fink, C.G., *Patents, U.S.*, 1,581,188 ,1926; 1, 802, 463, 1931.
- [29] Elektro-Chrom-G.m.b.H. (assignee of E. Leibreich), German Patent 448,526, 1927; British Patent 237,288 (1925); French Patent 601,059 ,1926; Swiss Patent 118, 63, 1927.
- [30]“Fundamental Considerations” Erişim adresi: www2.bren.ucsb.edu/~dturney/port/papers/Modern%20Electroplating/07.pdf.
- [31] Fink, C.G., Mc Leese, H.D., U.S. Patent 1, 844,751, 1932.
- [32] Drela, I., Szykarczuk, J., Kubicki, J., Electroreduction of chromium (III)-acetate complex to metallic chromium on the copper electrode, *Electrochimica Acta*,33(4), 589-592, 1998.
- [33] Vinokurov, E.G., Demidov, A.V., Bondar, V.V., Physicochemical model for choosing complexes for chromium-plating solutions based on Cr(III) compounds, *Russian Journal of coordination chemistry*, 31(1), 17-21, 2005.
- [34] Baral , A., Engelken, R., Modeling, Optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (7), 504-51, 2005.
- [35] Surviliene, S., Jasulaitiene, V., Nivinskiene, O., Cesuniene, A., Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes, *Applied Surface Science*, 253 (16), 6738-6743, 2007.

- [36] Baosong, L., Lin, A., Gan F., Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex, *Surface and coating technology*, 201, 2578-2586, 2006.
- [37] U.S. Patents: 3,954,574,1976; 4,038,160,1977; 4,053,374; 4,093,521; and 4,054,494,1980.
- [38] Snyder, D.L., AESF Chromium Colloquium, NASF, Washington, DC, 1987.
- [39] Chessin, H., Newby, K., U.S. Patent 4, 588.481, 1986.
- [40] Mandich, N.V., Snyder, D.L., *Electrodeposition of chromium, modern electroplating*, 5th edition, John Wiley and Sons, Inc, 2010.
- [41] Stoepler, M., *Hazardous metals in the environment techniques and instrumentation in analytical chemistry*, 373, Elsevier, New York, 1992.
- [42] Gaulhofer, J., Biabchi, V., *Chromium metals and their compounds in the environment*, VCH, 30, Weinheim, 1991.
- [43] Golub, D., Oren, Y., Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: Electrochemical principles, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, 311-316, 1989.
- [44] Nriagu, J., Nieboer, E., *Chromium in the Natural and Human Environments*, Wiley Series, 82, New York, 1988.
- [45] Goeringer, S., Tacconi, N.R., Chenthamarakshan, C.R., Rajeshwar, K., Reduction of hexavalent chromium by copper, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 891-897, 2000.
- [46] Barrera-díaz, C., Palomar-pardave, M., Romero-romo, M., Martínez, S., Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 61-71, 2003.
- [47] Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks S.C., Bailey, W.B., Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil, *Environmental Science and Technology*, 33, 2939-2944, 1999.
- [48] Colin, F., Gazbar, S., Distribution of water in sludges in relation to their mechanical dewatering, *Water Research*, 29 (8), 2000-2005, 1995.
- [49] Drela, I., Szykarczuk, J., Kubicki, J., Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, 933-936, 1989.

- [50] Protsenko, V.S., Danilov, F.I., Gordiienko, V.O., Kwon, S.C., Kim, M., Lee, J.Y., Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath, *Thin Solid Films*, 520, 380-383, 2011.
- [51] Safonova, O.V., Vykhodtseva, L.N., Polyakov, N.A., Swarbrick, J.C., Sikora, M., Glatzel, P., Safonov, V.A., Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes, *Electrochimica Acta*, 56, 145-153, 2010.
- [52] Danilov, F.I., Protsenko, V.S., Gordienko, V.O., Kwon, S.C., Lee, J.Y., Kim, M., Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits, *Applied Surface Science*, 257, 8048-8053, 2011.
- [53] Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., Bagchi, M., Preuss, H.G., Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium, *Toxicology* 180, 5-22, 2002.
- [54] Ramezani-Varzaneh, H.A., Allahkaram, S.R., Isakhani-Zakaria, M., Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution, *Surface & Coatings Technology*, 244, 158-165, 2014.
- [55] Saravanan, G., Mohan, S., Structure, composition and corrosion resistance studies of Co-Cr alloy electrodeposited from deep eutectic solvent (DES), *Journal of Alloys and Compounds*, 522, 162-166, 2012.
- [56] Czako-Nagy, I., El-Sharif, M.K., Vertes, A., Chisholm, C.U., Studies of electrodeposited chromium-cobalt alloy coatings by emission Co-57 Mössbauer spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 39, 801-805, 1994.
- [57] Efimov, E.A., Chernykh, V.V., Electroplating with chromium-cobalt alloy, *Protection of Metals*, 37, 396-397, 2001.
- [58] Surviliene, S., Jasulaitiene, V., Cesuniene, A., Lisowska-Oleksiak, A., The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths, *Solid State Ionics*, 179, 222-227, 2008.
- [59] Mahdavi, S., Allahkaram, S.R., Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co-Cr and Co-Cr/TiO₂ nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths, *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 150-157, 2015.

- [60] Kuznetsov, V. V., Matveev, D. V., Electrodeposition of chromium-molybdenum alloy from electrolyte based on chromium (III) sulfate, *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (6), 740-744, 2008.
- [61] Kuznetsov, V. V., Pavlov, L. N., Vinokurov, E. G., Filatova, E. A., Kudryavtsev, V. N., Electrodeposition of chromium-tungsten alloy from organo-aqueous solutions containing dimethyl formamide, *Russian Journal of Electrochemistry*, 51 (2), 174-179, 2015.
- [62] Kumar, U.P., Kennady, C.J., Characterization of chromium electrodeposits obtained from trivalent electrolytes containing formaldehyde as additive, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 4, 147-153, 2015.
- [63] Kellner, F.J.J., Killian, M.S., Yang, G., Spiecker, E., Virtanen, S., TEM and ToF-SIMS studies on the corrosion behavior of vanadium and chromium containing W-C-Co hard metals in alkaline solutions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, 376-383, 2011.
- [64] Castillejo, F.E., Marulanda, D.M., Olaya, J.J., Alfonso, J.E., Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, *Surface and Coating Technology*, 254,104-111, 2014.
- [65] Lloyd, A.C., Noël, J.J., McIntyre, S., Shoesmith, D.W., Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, *Electrochimica Acta*, 49, 3015-3027, 2004.
- [66] Kuznetsov, V.V., Pavlov, L.N., Vinokurov, E.G., Filatova, E.A., Kudryavtsev, V.N., Corrosion resistance of Cr-C-W alloys produced by electrodeposition, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 2545-2553, 2015.
- [67] Zeng, Z., Sun, Y., Zhang, J., The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid, *Electrochemistry Communications*, 11, 331-334, 2009.
- [68] Opaskar, V., Trivalent Chromium plating bath using ion exchange, <http://infohouse.p2ric.org/ref/25/24319.pdf>
- [69] Ibrahim, S.K., Gawne, D.T., Watson, A., Plasma-sprayed PMMA coatings on steel, *Transactions of the Institute of Materials Finishing*, 76 (4), 156-161, 1998.
- [70] Mandich, N.V., Selman, J.R., Lee, C.C., Practical and theoretical aspects of the removal of the metallic impurities by electrocoagulation using porous ceramic barrier, *Plating Surface Finish*, 84 (5), 82-90, 1997.

- [71] Zeng, Z., Liang, A., Zhang, J., Electrochemical corrosion behavior of chromium-phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths, *Electrochimica Acta*, 53, 7344-7349, 2008.
- [72] Skoog, A. D., Holler, F. C., Nieman T. A., Principles of instrumental analysis, USA, 1998.
- [73] Yılmaz, S., Uygulamalı örnekleriyle elektroanalitik kimya, Kriter Yayınları, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [74] Greef, R., Peat, R., Peter, M.L., Robinson, J., Instrumental methods in electrochemistry, England: Ellis Horwood, 1990.
- [75] Rauf, A., Bogaerts, W.F., Monitoring of crevice corrosion with the electrochemical frequency modulation technique, *Electrochimica Acta* ,54, 7357-7363, 2009.
- [76]“EFM140 Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu” Erişim adresi: <http://www.referanskimya.com/ws/?id=ec.02.0011>,Erişim Tarihi:15.04.2017
- [77] Han, L., Song, S., A measurement system based on electrochemical frequency modulation technique for monitoring the early corrosion of mild steel in seawater, *Corrosion Science*, 50, 1551-1557, 2008.
- [78] Abdel-Rehim, S.S., Khaled, K.F., Abd-Elshaf N.S., Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative, *Electrochimica Acta*, 51, 3269-3277, 2006.
- [79] Rauf, A., Bogaerts, W.F., Employing electrochemical frequency modulation for pitting corrosion, *Corrosion Science*, 52, 2773-2785, 2010.
- [80] Suarez, O.J., Olaya, J.J, Suarez, M.M., Rodil, S.E., Corrosion resistance of decorative chromium films obtained from trivalent chromium Solutions, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 57(1), 977-982, 2012.
- [81] Vitaly, V., Kuznetsov, Leonid, N., Pavlov, Eugene, G., Vinokurov, Elena, A., Filatova, Vladimir, N., Kudryavtsev, Corrosion resistance of Cr-C-Walloys produced by electrodeposition, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 2545-2553, 2015.
- [82] Sheu, H.H., Lu, C.E., Lee, H.B., Pu, N.W., Wu, P.F., Hsieh, S.H., Ger M.D., Electrodeposition of black chromium-cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 496-505,2016.

- [83] Protsenko, V., Gordiienko, V., Butyrina, T., Vasil'eva, E., Danilov, F., Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer, *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 50-55, 2014.
- [84] Ferreira, E.S.C., Pereira, C.M., Silva, A.F., Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 707, 52-58, 2013.
- [85] He, X., Hou, B., Li, C., Zhu, Q., Jiang, Y., Wu, L., Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 130, 245-252, 2014.
- [86] Jayakumar, M., Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G., Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Electrochimica Acta*, 52, 7121-7127, 2007.
- [87] Eugenio, S., Rangel, C.M., Vilar, R., Quaresma, S., Electrochemical aspects of black chromium electrodeposition from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 56, 10347-10352, 2011.
- [88] Yu, H., Chen, B., Wu, H., Sun, X., Li, B., Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition, *Electrochimica Acta*, 54, 720-726, 2008.
- [89] Survilienė, S., Nivinskienė, O., Cesuniene, A., Selskis, A., Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 649-654, 2006.
- [90] Survilienė, S., Jasulaitiene, V., Cesuniene, A., Lisowska-Oleksiak, A., The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths, *Solid State Ionics*, 179, 222-227, 2008.
- [91] Miessler, G.L., Torr, D.A., *İnorganik Kimya*, 2. Baskı, Palme Yayıncılık, s. 174, 2002.
- [92] Kandemirli, F., Sağdıç, S., Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corrosion Science*, 49 (5), 2118-2130, 2007.
- [93] Farsak, M., Keleş, H., Keleş, H., A new corrosion inhibitor for protection of low carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 98, 223-232, 2015.
- [94] Ateş, S., Mutlu, R.N., Mert, B.D., Yazıcı, B., Etilen glikol ve sülfürik asit içerisinde 7075 alüminyum alaşımı üzerinde alüminyum oksit tabakasının

geliştirilmesi, XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Bayburt, 444-449, 2016.

- [95] Veys-Renaux, D., Chahboun, N., Rocca E., Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties, *Electrochimica Acta*, 211, 1056-1065, 2016.
- [96] Appa-Rao, B.V., Iqbal, M. Y., Sreedhar, B., Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper, *Electrochimica Acta*, 55(3), 620-631, 2010.
- [97] Lee, D. B., Oxidation of Cr-C electroplating between 400 and 900°C in air, *Materials and Corrosion*, 59, 598-601, 2008.
- [98] Aragon, A., Figueroa, M. G., Gana, R. E., Zagal J. H., Effect of a polyethoxylate surfactant on the electrodeposition of tin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 558-562, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Kübra BALCI

2. Doğum Tarihi : 01.06.1989

3. Ünvanı : Kimyager

4. Öğrenim Durumu : Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Mustafa Kemal	2013

5. İş Tecrübesi:

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager	Meva Nanoteknoloji Kimya İthalat İhracat Ticaret Ltd. Şti.	2015-2017

6. Yayınlar:

Tehçi K., Gürten A.A., İzoniazid Çözeltisinde Üç Değerlikli Kromun İndirgemesinin Elektrokimyasal Mekanizması, El-Cezerî Journal of Science and Engineering 4(2), 156-164 (2017).

7. Projeler: ABS üzerine metal kaplamada geleneksel yüzey aşındırma ve aktivasyon yöntemlerine alternatif, çevre dostu ve düşük maliyetli kaplama uygulamaları, KOSGEB Araştırma-Geliştirme, İnnovasyon ve Ensdüstriyel Uygulama Destek Programı 18/06/2015-18/06/2016, Meva Nanoteknoloji Kimya İthalat ihracat Tic. Ltd.Şti.

8. Ödüller: Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi 2012-2013 Eğitim Öğretim Yılı Kimya Bölüm Birinciliği