

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK PEM YAKIT
HÜCRELERİNDE METAL BİPOLAR
TABAKANIN KOROZYON DİRENCİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

Zehra Akmer KARAHANOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK SICAKLIK PEM YAKIT
HÜCRELERİNDE METAL BİPOLAR
TABAKANIN KOROZYON DİRENCİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Zehra Akmer KARAHANOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ali ATA**

**GEBZE
2013**



GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu'nun 21/01/2013 tarih ve 2013/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/04/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zehra Akmer KARAHANOG̃LU'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE : Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE : Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: YÜKSEK SICAKLIK PPOLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE METAL BİPOLAR TABAKANIN KOROZYON DİRENCİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YAZAR: Zehra Akmer KARAHANÖĞLU

Hidrojenle çalışan Polimer Elektrolit Membranlı(PEM) yakıt pilleri, güvenli ve temiz enerji çevrim araçları olarak kabul görmektedir. Ancak, CO toleranslarının çok düşük olması nedeniyle, kullanılan reforme gazlarının enerji yoğun işlemler ile saflaştırılmaları gerekmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar yüksek sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle CO toleransı oldukça yüksek olan Yüksek Sıcaklık Polimer Elektrolit Membranlı(HTPEM) yakıt pillerine odaklanmıştır. HTPEM yakıt pillerinde maliyetin ve ağırlığın büyük bir kısmını bipolar plakalar oluşturmaktadır. Metal bipolar plakalar, seri üretim olanağı, düşük gaz geçirgenliği ve yüksek sıcaklıkta mekanik dayanım sağlayabilmekte ancak yüksek elektriksel iletkenliğinin korunabilmesi için metalin korozyonunun azaltılması gerekmektedir. Bu çalışmada metal bipolar plakaların korozyon direncinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Taban metal olarak seçilen yumuşak demir, 304 ve 316 kalite çelikler üzerine CrN, TiN ve AlTiN kaplamalar Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD) yöntemiyle, nikel ise elektrokimyasal yöntemle kaplanmıştır. Kaplamaların oluşumu X-Işını Difraksiyonu(XRD) ile doğrulanmış ve bileşimleri Enerji Ayırıcı X-Işını Spektroskopisi(EDAX) ile belirlenmiştir. Kaplama kalınlıkları Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüleri alınarak ölçülmüş, kaplama yüzeyinde oluşabilecek mikroçatlaklar optik mikroskop görüntüleriyle incelenmiştir. Numunelerin korozyon hızları HTPEM korozyon ortamına benzer koşullarda tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak tespit edilmiş ve uygulanan kaplamaların korozyon dirençlerini geliştirdiği belirlenmiştir. Koroziif ortama maruz bırakılan numunelerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve kaplama uygulanan numunelerin elektriksel iletkenliklerindeki düşüşün daha az olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: HTPEM, Metal Bipolar Tabaka, Korozyon

SUMMARY

THESIS TITLE: IMPROVING CORROSION RESISTANCE OF THE METAL BIPOLAR PLATES AT HIGH TEMPERATURE PROTON EXCHANGE MEMBRANE(PEM) FUEL CELLS

AUTHOR: Zehra Akmer KARAHANÖĞLU

Hydrogen-operating PEM fuel cells are acknowledged as safe and clean energy converters. However, due to their low CO tolerances, reformat gases used should be raffinated by high energy applications. Hence, researchers have focused on High Temperature PEM(HTPEM) fuel cells which have high CO tolerance due to the high operating temperatures. Bipolar plates constitute a considerable part of the weight and cost of HTPEM fuel cells. Though metal bipolar plates can provide means for mass production, low gas permeability, and mechanical resistance at high temperatures, the corrosion of metal surfaces should be reduced to sustain high electrical conductivity. In this work, we aim at improving the corrosion resistance of metal bipolar plates. Among the selected base metals, soft iron, 304 and 316 quality steel alloys have been coated with CrN, TiN and AlTiN by Physical Vapor Deposition(PVD), while nickel has been coated by electrochemical coating. The existences of coatings have been verified by X-Ray Diffraction(XRD), their compounds have been analysed by Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDAX). The thickness of coatings have been measured by visualisation via Scanning Electron Microscope(SEM), and the micro cracks, which might be formed on coating, have been observed via optical microscope. The corrosion rates of samples have been detected by the tafel extrapolation method subject to conditions similar to HTPEM environment, and it has been deduced that the applied coatings improve corrosion resistance. Electrical conductivity of materials have been measured after exposition to corrosion, and it has been observed that the coated samples suffer less reduction in conductivity.

Keywords: HTPEM, Metal Bipolar Plate, Corrosion

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bilimsel ve manevi desteğini eksik etmeyen, kendisinden birçok şey öğrendiğim danışmanım Prof. Dr. Ali ATA 'ya yol göstericiliği için teşekkürü bir borç bilirim.

Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü'nde korozyon hızı ve elektriksel iletkenlik ölçümlerini yapmam için yardımcı olan Doç. Dr. Fatmagül BOYACI SAN'a tezim konusundaki tüm yardımları ve anlayışı için teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin fiziksel buhar kaplama işlemlerinin yapılmasındaki katkılarından dolayı İon Bond Tinkap Yüzey Kaplamaları firmasına ve numunelerin nikel kaplamalarının yapılmasına yardımcı olan Uzay Kaplamacılık firmasına teşekkürlerimi sunarım. GYTE'de yapmış olduğum deneysel çalışmalarda yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen personele teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisansım boyunca desteğini eksik etmeyen, beni daima teşvik eden sevgili eşim Nazım Burak KARAHANOĞLU'na anlayışı ve desteği için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. YÜKSEK SICAKLIK POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLİ(HTPEM FC)	3
2.1. PEM’le Karşılaştırıldığında Avantajları	3
2.2. HTPEM’in Uygulama Alanları	5
3. HTPEM KOMPONENTLERİ	6
3.1. Bipolar Tabaka	6
3.2. Membran	8
3.3. Katalizör Tabakası ve Gaz Difüzyon Tabakası	9
4. METAL BİPOLAR TABAKA LİTERATÜR ÖZETİ	11
4.1. Metal Bipolar Tabakanın Avantaj ve Dezavantajları	20
5. METALLERİN KOROZYON DAVRANIŞI ve KOROZYONA TERMODİNAMİK BAKIŞ	22
5.1. Korozyon Çeşitleri	26
5.1.1. Genel Korozyon	26
5.1.2. Seçimli Korozyon	27

5.1.3. Galvanik Korozyon	27
5.1.4. Aralık Korozyonu	28
5.1.5. Çukurcuk Korozyonu	28
5.1.6. Tane Sınırları Korozyonu(Kristaller arası korozyon)	29
5.1.7. Erozyon Korozyonu	30
5.1.8. Kabukaltı Korozyonu.	30
5.1.9. Gerilmeli Korozyon Çatlaması(Stres korozyonu)	30
5.1.10. Hidrojen Kırılganlığı	31
5.2. Korozyon Hızı Ölçüm Teknikleri	31
5.2.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	32
5.2.2. Çizgisel Polarizasyon (Polarizasyon direnci) Yöntemi	34
5.2.3. Potansiyodinamik Metod	36
5.2.4. Dönüşümlü Polarizasyon	37
5.2.5. Galvanik Eşleşme	38
5.2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	38
6. MATERYAL ve METOD	39
6.1. Kullanılan Taban Metaller ve Kaplama Malzemeleri	39
6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD) Yöntemi ile Korozyona Dirençli Tabaka Oluşumu	41
6.2.1. Katodik Arklı PVD Tekniği	42
6.3. Elektrokimyasal Kaplama Tekniği ile Korozyona Dirençli Tabaka Oluşumu	44
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	46
7.1. Korozyon Test Ortamı ve Korozyon Test Sonuçları	46
7.2. XRD Test Sonuçları	62

7.3. Optik Mikroskop ve SEM Görüntüleri	69
7.4. EDAX Test Sonuçları	83
7.5. Elektriksel İletkenlik Test Sonuçları	87
8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

İo:	Akım yoğunluğu
ΔS :	Entropi değişimi
HTPEM:	Yüksek Sıcaklık Polimer Elektrolit Membran
PEMFC:	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
HV:	Vickers Sertliği
PFSA:	Perfluorinated sulphonic acide
PBI:	Polyphenylenebenzimidazole(Polibenzimidazol)
HOR:	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
ORR:	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PPS:	Polifenilsülfit
Mpy:	Milli-inch per year
OCV:	Open Circuit Voltage(Açık Devre Voltajı)
AISI:	American Iron and Steel Institute(Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü)
DOE:	Department of Energy(Enerji Enstitüsü)
PVD:	Physical vapor deposition(Fiziksel Buhar Biriktirme)
SEM:	Scanning electron microscope(Taramalı Elektron Mikroskobu)
EDAX:	Energy dispersive X-ray spectroscopy(Enerji Ayırıcı X ışını Spektroskopisi)
XRD:	X-ray diffraction(X Işını Difraksiyonu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bipolar tabaka malzemelerinin sınıflandırılması	8
5.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	33
5.2. Polarizasyon direnç yönteminde kullanılan akım potansiyel eğrisi	36
5.3. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi	37
6.1. Fiziksel buhar biriktirme uygulama teknikleri	42
6.2. Katodik ark ile buharlaştırma yöntemi şematik gösterimi	43
6.3. Elektrokimyasal kaplama yöntemi şematik gösterimi	45
7.1. Korozyon hızı ölçümü test düzeneği	46
7.2. 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	47
7.3. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	48
7.4. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	49
7.5. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	49
7.6. Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	50
7.7. 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	51
7.8. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	52
7.9. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	52
7.10. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	54

7.11.	Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi	55
7.12.	Yumuşak demire ait tafel eğrisi	56
7.13.	CrN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi	57
7.14.	TiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi	58
7.15.	AlTiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi	59
7.16.	Ni kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi	60
7.17.	CrN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni	63
7.18.	TiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni	63
7.19.	AlTiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni	64
7.20.	Ni kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni	64
7.21.	CrN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni	65
7.22.	TiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni	66
7.23.	AlTiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni	66
7.24.	Ni kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni	67
7.25.	CrN kaplı yumuşak demirin XRD paterni	67
7.26.	TiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni	68
7.27.	AlTiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni	68
7.28.	Ni kaplı yumuşak demirin XRD paterni	69
7.29.	CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	69

7.30.	CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	70
7.31.	TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	71
7.32.	TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	71
7.33.	AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	72
7.34.	AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	73
7.35.	Nikel kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	73
7.36.	Nikel kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	74
7.37.	CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	75
7.38.	CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	75
7.39.	TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	76
7.40.	TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	76
7.41.	AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	77
7.42.	AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	77
7.43.	Nikel kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü	78
7.44.	Nikel kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü	78
7.45.	CrN ve TiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü	79
7.46.	CrN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü	80
7.47.	TiN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü	80
7.48.	AlTiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü	81

7.49.	AlTiN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü	81
7.50.	Nikel kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü	82
7.51.	Nikel kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü	82
7.52.	CrN tabakasına ait EDAX pikleri	83
7.53.	TiN tabakasına ait EDAX pikleri	84
7.54.	AlTiN tabakasına ait EDAX pikleri	85
7.55.	Nikel Tabakasına ait EDAX Pikleri	85
7.56.	Bakır katmanına ait EDAX pikleri	86
7.57.	İletkenlik ölçüm sistemine ait prob başlığı ve sourcemeter ünitesi	88

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. U.S. DOE' nin bipolar tabakalar için belirlediği teknik gereksinimler	6
4.1. Çeşitli paslanmaz çelik ve alaşımlar için kimyasal bileşimler	11
6.1. Kullanılan metaller ve ağırlıkça yüzde kimyasal bileşimleri	39
7.1. 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	47
7.2. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	48
7.3. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	49
7.4. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	50
7.5. Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	50
7.6. 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	52
7.7. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	52
7.8. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	53
7.9. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	54
7.10. Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları	55
7.11. Yumuşak demire ait korozyon test sonuçları	57
7.12. CrN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları	57
7.13. TiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları	58
7.14. AlTiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları	59
7.15. Ni kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları	60

7.16.	CrN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi	84
7.17.	TiN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi	84
7.18.	AlTiN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi	85
7.19.	Nikel kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi	86
7.20.	Bakır katmanının % ağırlık ve % atomik bileşimi	87
7.21.	Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış 304 kalite çeliğin korozyon sonrası elektriksel özellikleri	88
7.22.	Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış 316 kalite çeliğin korozyon sonrası elektriksel özellikleri	89
7.23.	Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış yumuşak demirin korozyon sonrası elektriksel özellikleri	89

1.GİRİŞ

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına ve sanayileşmeye bağlı olarak hızla artmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbondioksit(CO_2), karbonmonoksit(CO), azot oksitler(NO_x), kükürtdioksit(SO_2) gibi gazların sürekli ortama yayılmasından dolayı atmosferde oluşan sera etkisi küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Bir yakıt piliyle; bu çevresel sorunlara neden olan CO_2 emisyonları %49, CO emisyonları %68, NO_x emisyonları %91 ve uçucu organik maddelerin emisyonları %93'e kadar azalabilir. Yakıt pilleri, fosil yakıtlar gibi kirletici gazların emisyonuna neden olmadığından, çevre kirliliği yaratmaktadırlar ve bu sebeple temiz enerji çevrim araçları olarak kabul edilmektedir. Her ne kadar “pil” olarak adlandırılırsalar da yakıt pilleri piller gibi tükenmezler ve sisteme yakıtla birlikte oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretmeye devam ederler.

Yakıt pilleri, kömür, petrol, doğalgaz gibi enerji kaynaklarından elde edilen hidrojen zengini yakıtla veya doğrudan yüksek saflıkta hidrojenin oksijenle reaksiyona girmesi sonucu elektrik üretirler. Genellikle kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılırlar. Elektrolite göre polimer elektrolit, doğrudan metanol, alkali, fosforik asit, erimis karbonat ve katı oksit yakıt pili olarak sınıflandırılırlar. Bunlardan Polimer Elektrolit Membranlı(PEM) yakıt pilleri düşük sera gazı emisyonları ve sessiz çalışmaları nedeniyle özellikle ulaşım uygulamaları için tercih edilirler. PEM yakıt pillerinin yüksek saflıkta hidrojene gereksinim duyması nedeniyle yakıt olarak kullanılacak hidrojen zengini gazın yüksek maliyetli ve karmaşık saflaştırma işlemleri ile saflaştırılmasını gerektirmektedir. Bu durum çalışma sıcaklığı daha yüksek olması nedeniyle hidrojen saflığı daha düşük yanıcı gazların kullanımına olanak veren Yüksek Sıcaklık Polimer Elektrolit Membranlı(HTPEM) yakıt pillerine dikkatlerin çekilmesine neden olmaktadır.

Bir yakıt hücresi, katalizör, membran, conta, akım kolektörü, elektrotlar ve bipolar plakalardan oluşur. Bipolar plakalar, bir yakıt hücresinin maliyet ve ağırlığının en büyük yüzdesini oluşturan parçası olduğu için yakıt pilinin güç

yoğunluğunu arttırmak ve maliyeti düşürmek için yapılan çalışmalarının odak noktası olmuştur.

Bipolar plaka malzemesi olarak metaller, metal kompozitler, grafit ve grafit polimer kompozit türlerinin kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Metal bipolar plakalar; yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik dayanım, düşük gaz geçirgenliği, seri üretim kolaylığı, uygun maliyet, çeşitli metallerin varlığı nedeniyle tercih edilebilir bir konumdadır. Ancak nemli ve yoğun asidik ortam metallerin korozyona uğramasına neden olmaktadır. Korozyon ürünleri yakıt pilinin katalizör tabakasının zehirlenmesine neden olabilmektedir. Ayrıca korozyon sonucu yüzeyde oluşan korozyona karşı pasif tabakanın elektriksel iletkenliği düşüktür. Bu durumlar yakıt pilinin çıkış güç yoğunluğunun düşmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle metal bipolar tabaka kullanımına yönelik çalışmalar korozyon direnci yüksek metal kullanımı veya metal yüzeyin korozyon direnci yüksek ve iletken kaplamalarla kaplanması üzerine yoğunlaşmıştır.

Yapılan bu çalışmada metal bipolar plakaların korozyon direncinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Metal bipolar plaka taban malzemesi olarak seçilen yumuşak demir, 304 ve 316 kalite çelikler üzerine CrN, TiN ve AlTiN kaplamalar fiziksel buhar biriktirme(PVD) yöntemiyle, nikel ise elektrokimyasal yöntemle kaplanmıştır. Kaplamaların oluşumu X-Işını Difraksiyonu(XRD) ile doğrulanmış ve bileşimleri Enerji Ayrıcı X-Işını Spektroskopisi(EDAX) ile belirlenmiştir. Kaplama kalınlıkları Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüleri alınarak ölçülmüş, kaplama yüzeyinde oluşabilecek mikroçatlaklar optik mikroskop görüntüleriyle incelenmiştir. Numunelerin korozyon hızları HTPM korozyon ortamına benzer koşullarda tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Koroziye ortama maruz bırakılan numunelerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan taban metal ve kaplama çiftlerinin kullanım uygunlukları irdelenmiştir.

2. YÜKSEK SICAKLIK POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLİ (HTPEM FC)

Hidrojenle çalışan yakıt pilleri, geleceğin güvenli ve temiz enerji çevrim araçları olarak kabul görmektedir. Hidrojenle çalışan yakıt pilleri arasında Polimer Elektrolit Membran(PEM) tipi yakıt pilleri, yüksek güç yoğunluğu, hızlı start-up, düşük katalizör yüklemesi ve yüksek verimlilik nedeniyle tercih edilmektedirler. Bununla birlikte PEM yakıt hücrelerinde akım performansının yükseltilmesi gerekmektedir. Taşıma ve sabit uygulamalarda yaygın kullanım için yeterli su ve ısı yönetimi sağlanmalı, karbonmonoksit(CO) gibi safsızlıklara karşı tolerans arttırılmalı, yavaş elektrokimyasal katot kinetikleri hızlandırılmalı ve fiyatlar düşmelidir.

PEM tipi yakıt pillerinin CO toleranslarının çok düşük olması nedeniyle, kullanılan reforme gazlarının enerji yoğun işlemler ile saflaştırılmaları gerekmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar yüksek sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle CO toleransı daha fazla olan ve 100°C sıcaklığın üstünde çalışan Yüksek Sıcaklık PEM(HTPEM) yakıt pillerine odaklanmıştır. Yüksek sıcaklıkta çalışılmasına bağlı olarak HTPEM yakıt hücrelerinde elektrokimyasal kinetik hızları iyileşmiştir. Ayrıca HTPEM yakıt hücrelerinde düşük hidrojen saflığındaki gazlar kullanılabilmekte, su yönetimi ve soğutma uygulamaları daha kolay sağlanabilmektedir [Zang et al. , 2006].

2.1. PEM’le Karşılaştırıldığında Avantajları

HTPEM yakıt hücreleri ile PEM yakıt hücreleri karşılaştırıldığında farklı sıcaklıklarda çalışıyor olmalarına ve farklı yapıda membran kullanımına bağlı olarak farklılıklar oluşmaktadır. HTPEM yakıt hücrelerinde karşılaşılan avantaj ve dezavantajlar şu şekilde irdelenebilir:

- Herbir elektrot reaksiyonlarının elektrokimyasal kinetikleri gelişir.

Elektrokimyasal oksijen indirgenme reaksiyonu(ORR) için 10^{-8} - 10^{-9} A/cm⁻² olan akım yoğunluğu, hidrojen oksidasyon reaksiyonu(HOR) için sağlanan akım yoğunluğu olan 10^{-3} - 10^{-4} A/cm⁻²'den küçüktür. PEM yakıt hücrelerinde tüm elektrokimyasal kinetikler HOR'ye göre daha yavaş gerçekleşen ORR tarafından belirlenir. H₂/O₂ reaksiyonu için entropi değişimi(ΔS) 100°C nin üstünde sıvı gaza dönüştüğü için pozitifdir. 100°C nin üstünde sıcaklık ve artan su basıncı nedeniyle bağıl nem sabit tutulduğunda Open Circuit Voltage(OCV) azalır. Düşük akım yoğunluğu bölgesinde tafel eğiminin sıcaklıkla artmaktadır. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ise tafel eğiminin sıcaklıktan bağımsız olduğu bununla birlikte sıcaklıkla akım yoğunluğunun(i_o) arttığı bilinmektedir [Zang et al. , 2006].

- Katalizörün CO gibi kirleticilere karşı toleransının artması sayesinde düşük kalite reformer gazlarının kullanımı mümkün olur.

Yüksek saflıkta hidrojen eldesi her zaman mümkün olmadığı için hidrojen zengini gazların kullanımı yaygındır. Ancak düşük sıcaklık koşullarında reforme edilmiş gaz içerisindeki CO platin (Pt) katalizör yüzeyinde adsorplanarak katalizör zehirlenmesine yani HOR reaksiyonunun yavaşlamasına neden olur. Katalizör zehirlenmesinde Pt ve Pt alaşımlarının anot üzerindeki aktifliklerinin önemli ölçüde azalmaktadır. 80°C'de 10-20 ppm'lik CO konsantrasyonları bile hücre performansında önemli kayıplara neden olduğundan, reforme edilmiş gazlardaki CO miktarının 10 ppm'den az seviyelere indirilmesi gerekmektedir.

CO'nin Pt üzerindeki adsorpsiyonu oldukça negatif entropilidir. Yani düşük sıcaklıkta adsorpsiyon artarken, yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon azalır. CO toleransının artması CO ve H₂ için Langmuir Adsorpsiyonu'nun termodinamiği ile ilişkilidir. Hidrojen adsorpsiyonu, CO adsorpsiyonundan daha az ekzotermiktir ve iki adsorpsiyon yeri gerektirmektedir. Bu durum nedeniyle artan sıcaklık CO'nin katalizör yüzeyine örtünmesini azaltırken, hidrojenin adsorpsiyonunu arttırmaktadır. CO toleransı 80°C için 10-20 ppm iken, 130 °C için 1000ppm seviyesine ve 200 °C için 30000 ppm seviyesine kadar artış göstermektedir [Zang et al. , 2006]. Bu sayede CO'nin etkisini azaltmak için uygulanan; yakıtın içerisine oksidant beslenmesi, gelişmiş saflaştırma işlemleri veya CO toleransı yüksek katalizörlerin (PtRu/C, PtSn/C) geliştirilmesi gibi yaklaşımlara gerek kalmamaktadır.

- Soğutucu sistemin ve akış kanalının dizaynı kolaylaşır.

Soğutucu sistemin işleyişi, yakıt hücresi yığını ve soğutucu arasında artan sıcaklık farkı nedeniyle kolaylaşır. Atık ısı pratik bir enerji kaynağına dönüştürülebilir. PEM yakıt hücrelerinde sıvı suyun toplanması genel bir problemdir. Akış kanalının temel görevi reaktanların elektrot yüzeyine uniform olarak dağılmasıdır. Akış kanalları atık suyun atılmasını kolaylaştıracak şekilde dizayn edilir. HTPEM sisteminde ise suyun gaz fazda bulunması, su yönetimini kolaylaştıran önemli bir etkidir.

2.2. HTPEM'in Uygulama Alanları

Hidrojen eldesi için su-gaz değişme reaksiyonu (water-gas shift reaction), tercihli oksidasyon (preferential oxidation), membran ayırma (membrane separation), metanol oksidasyonu (methanol oxidation) gibi çeşitli reforming reaksiyonlarının kullanımı yaygındır. Ayrıca çeşitli organik yakıtlardan (metanol, doğal gaz, gazolin) bir miktar CO içeren, düşük saflıkta hidrojen eldesi sağlanabilmektedir. Düşük saflıktaki reforme gazlar HTPEM'e maliyeti arttıran ve karmaşık prosesler olan saflaştırma işlemine gereksinim duyulmadan beslenebilmektedir. Bu durum PEM'lerin yerine HTPEM yakıt hücrelerinin kullanımının tercih edilmesine neden olabilmektedir.

Yakıt pili kullanılan kombine ısı ve güç sistemlerinin bir parçası olarak buhar dönüşüm ünitesi (steam reforming) ile HTPEM yakıt hücresinin birlikte kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [Korsgaard et al. , 2008]. Ayrıca HTPEM yakıt pillerinin lityum iyon bataryalara seri olarak bağlanarak elektrikle çalışan arabalarda kullanıldığı çalışmalarda bulunmaktadır [Andreasen et al. , 2008].

3. HTPEM KOMPONETLERİ

HTPEM yakıt pili, PEM yakıt pili ile benzer olarak bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve membran gibi bileşenlerden oluşmaktadır. HTPEM yakıt pilinde daha düşük saflıkta hidrojenin kullanımına olanak sağlamak üzere çalışma sıcaklığı yükselmiştir, bu durum kullanılacak bileşenlerin yüksek sıcaklık koşullarına uyum göstermesini gerektirmektedir. Temel olarak HTPEM yakıt pili komponentleri kullanılan membranın cinsi, kullanılan membrana bağlı olarak oluşan korozyon ortamı, bipolar tabaka dizaynı, kullanılan katalizörün dayanıklılığı gibi konularda bazı farklılıklar gösterirler.

3.1. Bipolar Tabaka

Bipolar tabakalar PEM yakıt hücrelerinin yaklaşık olarak %75 ağırlığını, %11-45 maliyetini oluşturan en önemli bileşenlerden biridir [Wang and Turner, 2010]. Bipolar tabaka; reaktanların aktif yüzeylere taşınması, oluşan ısının ve suyun aktif alanlardan uzaklaştırılması, hücreler arası elektriksel iletkenliğin sağlanması, sıvı veya gaz reaktanların hücreler arası sızıntısının engellenmesi ve hücre yığını arasında hücrelerin ayrılması gibi önemli görevleri üstlenen çok fonksiyonlu bir yapı elemanıdır. Bipolar tabaka malzemesi; korozyona karşı direnci yüksek, elektriksel olarak iletken, gaz geçirgenliği düşük, kolay işlenebilir, mekanik dayanımı yüksek ve toplu üretim maliyeti düşük olmalıdır. Tablo 3.1.'de America Birleşik Devleti Enerji Departmanı(U.S. DOE) tarafından 2015 yılı için bipolar tabakalarla ilgili olarak belirlenmiş teknik gereksinimler verilmiştir.

Tablo 3.1. U.S. DOE'nin bipolar tabakalar için belirlediği teknik gereksinimler [Wang and Turner, 2010]

Maliyet	3\$KW ⁻¹
Ağırlık	4kgKW ⁻¹
H ₂ geçirgenlik hızı	2.10 ⁻⁴ cm ² s ⁻¹ (80°C)
Korozyon	<1µAcm ⁻²
Elektriksel İletkenlik	>100 Scm ⁻¹
Elektriksel Direnç	<0,01Ωcm

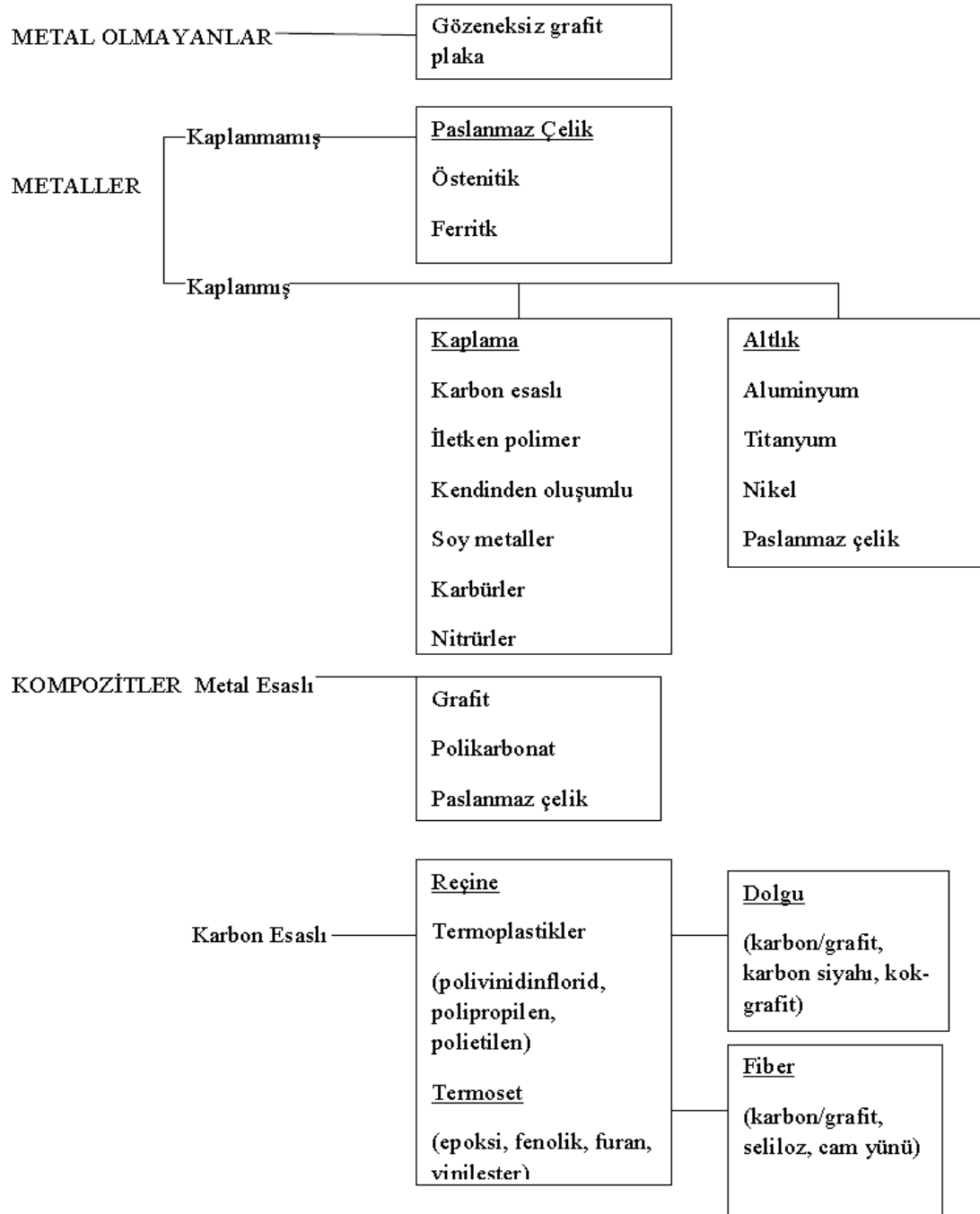
HTPEM yakıt hücrelerinde ortamın sıcaklığının ve basıncının artması nedeniyle korozyon hızı artmaktadır. Bu nedenle HTPEM yakıt pillerinde maliyetin ve ağırlığın büyük bir kısmını oluşturan bipolar plakaların daha yüksek sıcaklığa ve daha yoğun bir korozyon ortamına dirençli olması gerekmektedir.

Ayrıca HTPEM yakıt pillerinde kullanılan membranın, diğer PEM yakıt pillerinde kullanılan nafyon gibi perfluorinated sulphonic temelli membranlardan farklı olması nedeniyle korozyon ortamı değişmekte ve korozif etki artmaktadır. Anottaki yarı hücre korozyon ortamının simüle edilmesi için nafyon gibi perfluorinated sulphonic temelli membran taşıyan PEM hücrelerinde genel olarak 0,5 M'lık sülfirik asit kullanılmaktadır. HTPEM yakıt hücrelerinde ise fosforik asitle doplanmış polibenzimidazol(PBI, Polyphenylenebenzimidazole) membranlar kullanıldığı için hücredeki korozif ortamın simüle edilmesi için % 85 lik fosforik asitin korozyon testlerinde kullanılması uygun görülmektedir [Nikiforov et al. , 2010]. Bu durum HTPEM yakıt pilinde kullanılması planlanan bipolar tabakaların korozyon direncinin çok daha fazla olmasını gerektirmektedir. Bipolar tabakalardan beklenen fonksiyonların genişliği malzeme seçimini kısıtlamaktadır.

Grafitten yapılan plakaların yüksek gaz geçirgenliği, düşük mekanik dayanımı, boyutlarının büyüklüğü ve düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle, çalışmalarda kompozit ve metal bipolar plakalara ağırlık verilmektedir. Son zamanlarda, düşük gaz geçirgenliği, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım sağlama gibi gereksinimlere ek olarak yüksek korozyon direnci ihtiyacını da karşılayabilecek metal bipolar plakaların üretimi için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Korozyon sonrasında çözünmüş metal iyonları membrandaki katalizörlerini zehirleyerek iyon iletkenliği ile ilgili olarak istenmeyen düşüşlere sebep olmaktadır. Bu nedenle metal bipolar tabakalar genel olarak koruyucu kaplamalarla birlikte kullanılmaktadır.

Günümüzde grafit, kompozit (metal-polimer, karbon-polimer), metal (kaplanmamış-kaplanmış) bipolar plaka malzemeleri üstüne çalışmalar bulunmaktadır.

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan bipolar tabakaların ayrıntılı sınıflandırılması Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Bipolar Tabaka Malzemelerinin Sınıflandırılması [Tekin, 2006]

3.2. Membran

PEM yakıt hücrelerinde anottaki yükselgenme reaksiyonu sonucu oluşan H^+ molekülleri proton iletken membran aracılığı ile hücrenin katoduna taşınır. Perfluorinated sulphonic acide(PFSA) temelli nasyon gibi membranlarda proton iletkenliğinin sağlanması için membranın nemli olması çok önemlidir. Yüksek

sıcaklık ve düşük nemli operasyonlarda PFSA membranlar kurur ve proton iletkenliklerini neredeyse kaybederler. PSFA bazlı membranlar 80°C’de mükemmel termal ve mekanik stabilite sağlarken 120°C sıcaklığın üstünde kararlı değildirler. Susuz ortamda ve yüksek sıcaklıkta proton iletkenliği sağlamak için geliştirilen membranlar 3 grup halinde incelenebilir.

1. Modifiye edilmiş PFSA membranlar (Hidroskopik oksit ve katı inorganik proton iletkenleri içerirler.)
2. Sülfonlanmış polyaromatik polimerler ve kompozit membranlar (PEEK, SPEEK, SPSF, PBI gibi)
3. Asit bazlı polimer membranlar (Fosforik asitle doplanmış PBI)

Membranlarda proton iletkenliğine yüksek sıcaklıklarda ulaşmak için kaynama noktası yüksek fosforik asit ve imidazol gibi taşıyıcıların memranda hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılması mümkündür. Asit bazlı polimer membranlar, kovalent olarak çapraz bağlanmış membranlara göre çok daha iyi termal stabilite sağlamaktadırlar. 3M H₃PO₄ içeren PBI membranlar için proton iletkenliği susuz koşullarda $1,5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olarak belirtilmektedir. Ayrıca asitle doplanmış PBI membranların 200°C gibi yüksek sıcaklıklarda bile iyi performans sağladığı bilinmektedir. PBI polimerik elektrolitlerin 100°C üstü çalışmalarında 120°C’de 3500sa, 150°C’de 5000sa çalıştığı raporlanmıştır [Zhang et al. , 2006].

3.3. Katalizör Tabakası ve Gaz Difüzyon Tabakası

Katalizör partikülleri, iyonik iletken membran ile destek malzemesi üzerinde yer alır ve reaksiyonların gerçekleştiği önemli aktif bölgeleri oluştururlar. PEMFC’de katalizörler temel olarak anotta gerçekleşen HOR ve katotta gerçekleşen ORR reaksiyonlarının aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonların gerçekleşmesini sağlarlar. Pt ve Pt alaşımları elektrokatalizör olarak karbon gibi bir destek malzemesi üstünde PEMFC’lerde kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak karbonun kullanılmasındaki amaç Pt kullanımını azaltmak ve katalizörün en verimli şekilde kullanımını sağlamaktır. Destek malzemesinin elektriksel olarak iletken ve geniş

yüzey alana sahip olması beklenir. Yüksek sıcaklık operasyonlarında dayanıklı, uygun maliyetli gaz difüzyon elektrodunun olması önemlidir. Katalizör tabakası için ise 100°C altındaki uzun dönemli çalışmalarda alan önemli iken, daha yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve morfolojik bozunmalar önem kazanır. Katalizörde oksijen atomlarının oluşması nedeniyle katotta oldukça yüksek oksidasyon potansiyeli oluşursa karbon destekte korozyon meydana gelebilir. Karbon oksidasyon reaksiyonları; sıcaklıktan, arayüz elektrot potansiyelinden ve suyun buhar basıncından etkilenir. Karbon destekli Pt bozunması üzerine yapılan çalışmalar karbon korozyonunun Pt yüklemesi ve sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir [Stevens and Dahn, 2005]. Üzerinde durulması gereken diğer bir konu ise Pt partiküllerinin topaklanması ve PEMFC reaksiyonları boyunca artan partikül boyutudur. Bu durum artan sıcaklıkla arttığı için HTPEM yakıt hücrelerinde daha yüksek aktiviteli ve ince katalizör tabakası kullanımı katalizörün topaklanmasının önüne geçmek ve performansı arttırmak için gereklidir. Pt/C katalizör yüzeyindeki ORR reaksiyonları partikül boyutuna güçlü şekilde bağlıdır ve optimum partikül boyutu olarak 3-5 nm belirlenmiştir. Pt partikül boyutu arttığında ORR hızı azalır ve Pt'nin kullanım verimi azalır. Sonuç olarak yakıt hücresinin performansı için yüksek aktiviteli ve ince katalizör tabakası istenilen sonuçların sağlanması için gereklidir. HTPEM yakıt pillerinde CO toleransı 80°C için 10-20 ppm iken, 130 °C için 1000ppm seviyesine ve 200 °C için 30000 ppm seviyesine kadar artış gösterdiği için CO toleransı yüksek katalizörlerin (PtRu/C, PtSn/C) geliştirilmesi gibi yaklaşımlara gerek kalmamaktadır [Zang et al. , 2006]. Ancak HTPEM yakıt hücresinde metal bipolar tabaka kullanılması durumunda, metalin korozyonu sonucu ortaya çıkabilecek çözünmüş iyonlar katalizörün etkinliğini azaltabileceğinden metalin korozyonu korozyona dirençli çeşitli kaplamalarla engellenmelidir.

4. METAL BİPOLAR TABAKA LİTERATÜR ÖZETİ

Metallik bipolar tabakalar üzerine PEM yakıt hücrelerinin korozyon simülasyon ortamı olan 1M H₂SO₄+1ppm HF çözeltisinde ve düşük sıcaklıklarda denenmiş oldukça fazla çalışma bulunmasına karşın, HTPEM yakıt hücrelerinin korozyon simülasyon ortamı olarak önerilen %85 H₃PO₄ ve yüksek sıcaklıkta yapılan çok az çalışma bulunmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde metal bipolar tabakalar üzerine yapılmış olan çalışmalar HTPEM yakıt hücrelerinde metal bipolar tabaka kullanımına ilişkin genel bir fikir sağlayacağı için incelenmiştir, ancak metallerin korozyon hızının yükselen sıcaklık ve korozif ortamın derişikliği ile önemli ölçüde arttığı bilinmelidir.

Nikiforov et al. farklı östentik paslanmaz çeliklerin (AISI 316L, AISI 347, AISI 321), nikel bazlı alaşımların (Hastelloy C-276, Inconel 625, Incoloy 825), tantalum kaplı AISI 316L çeliğinin, tantalum ve titanyumun farklı sıcaklıklarda (30°C, 80 °C ve 120°C) % 85’lik fosforik asit ortamındaki korozyon dirençlerinin belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda kullandıkları paslanmaz çeliklerin ve alaşımların ağırlıkça kimyasal içeriği Tablo 4.1.’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çeşitli paslanmaz çelik ve alaşımlar için kimyasal bileşimler Dengeleyici(Bal.) [Nikiforov et al. , 2011]

Alaşım tipi	Ni	C o	Cr	Mo	Fe	Si	Mn	C	Al	Diğer
AISI 347	9-13		17-19			1	2	0.08		Nb+Ta 0.8
AISI 321	9-12		17-19		Bal.	1	2	0.08		Ti0.4-0.7
AISI 316L	10-13		16-18	2-2.5	Bal.	1	2	0.03		N < 0.11
AISI 316L	13		17	2	Bal.	0.5	1.8			
Hastelloy C-276	57	2.5	15.5	16	5.5	0.08	1	0.02		V 0.35 W 3,75
Inconel 625	62	1	21.5	9	5	0.5	0.5	0.1	0.4	Nb+Ta 3.5
Incoloy 825	44		21.5	3	27	0.3	1	0.05	0.1	Cu 2 Ti 1
AISI 904L	25		20	4.5	Bal.		1.5			Cu 1

Yapılan bu çalışma sonucunda titanyumun yüksek sıcaklıkta (120°C) düşük korozyon direnci gösterdiği, pozitif polarizasyon altında kısmen passivize olduğu ancak çözünme hızının yinede östenitik paslanmaz çeliklerden fazla olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra titanyumun nikel bazlı alaşım içindeki varlığının korozyon direncini arttırdığı belirtilmiştir [Nikiforov et al. , 2011].

Genel olarak yüksek sıcaklık ve asidik ortamda nikel bazlı alaşımların korozyon direncinin, östenitik paslanmaz çeliklerin korozyon direncinden daha iyi olduğu bilinir. Nikiforov et al. bu çalışmada alaşım içerisindeki nikel miktarı arttıkça korozyon direncinin arttığını doğrulamıştır. Ayrıca saf nikel ile nikel-krom-demir-molibden alaşımının korozyon direnci karşılaştırıldığında, alaşımın inorganik asitlerdeki korozyon direncinin daha yüksek olduğunun saptandığı belirtilmiştir. Genel olarak molibdenin paslanmaz çelik ve alaşımlara ilavesi, indirgeyici asitlere karşı korozyon direncini artırır. Molibdenin nikeldeki çözünürlüğü östenitik paslanmaz çeliklerde olduğundan daha iyidir. %28 molibden %1.7 demir içeren saf nikel-molibden alaşımının korozyon direncinin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir [Nikiforov et al. , 2011].

Nikiforov et al. yaptıkları çalışmalarda içerikleri Tablo 2’de belirtilen metallerin korozyon dirençlerini şu şekilde bulmuşlardır:

Titanyum < AISI 316L < AISI 347 < AISI 321 < Incoloy 825 < Hastelloy C-276 < Inconel 625 < Tantalyum

Tantalyum kaplı AISI 316L ve Inconel 625’ in fosforik asit doplu polibenzomidazol membran kullanılan HTPEM yakıt hücreleri için uygun olduğunu gözlemlenmiş. Alaşım içindeki az miktardaki titanyum korozyon direncini arttırdığını ancak HTPEM şartlarında korozyon testlerine tabi tutulan malzemeler arasında saf titanyumun korozyon direncinin en düşük ve tantalyumun korozyon direncinin ise en yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Östenitik paslanmaz çelikler arasında ise içeriğinde %0.4-0.7 Ti bulunan AISI 321’ in en düşük korozyon hızına sahip olduğu görülmüş. Anodik pasivizasyonla tüm alaşım ve metallerde çözünme hızının azaldığı belirtilmiştir [Nikiforov et al. , 2011]. Hastelloy C-276, Inconel 625

gibi alaşımlarının yüksek nikel içeriğinin yanı sıra kobalt içerdikleri ve korozyon dirençlerinin oldukça yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

Kim et al. yaptıkları çalışmada 11 farklı metali PEM yakıt hücresinin simülasyon ortamı olan sülfirik asit çözeltisi ortamında araştırmış ve kontak dirençlerini incelemişlerdir. Krom ve molibden içeriğinin kontak elektriksel direnç için belirleyici olduğunu, ayrıca molibdenin çeliklerde korozyon sonucu oluşan pasif filmin, metal bipolar tabakanın elektriksel direncinin azalmasında önemli rol oynadığını vurgulamışlardır [Kim et al. , 2002].

Silvia et al. 304, 310, 316 paslanmaz çelikleri ve 4 farklı nikel alaşımı ile PEM yakıt hücresi ortamında çalışarak bu metallerin korozyon dirençleri ve arayüz kontak dirençlerini belirlemişlerdir. Pasif oksit film tabakasının kompozisyonunun elektriksel iletkenliğe olumsuz etkisi üzerinde durmuşlardır [Silvia et al. , 2006].

Davies et al. 316, 310, 904 paslanmaz çelikleri ile yaptıkları çalışmalarda yüksek krom ve nikel içeren 904 paslanmaz çeliğinin en düşük ara yüz kontak direncine sahip olduğunu göstermişlerdir. Yazarlara göre üzerinde çalıştıkları tüm çelikler yakıt hücresinin uzun dönem testlerinde grafitte benzer özellikler göstermişlerdir [Davies et al. , 2000].

Bunun aksine Hogson et al. 316 paslanmaz çeliğinin materyal üzerinde oluşan oksit tabakanın niteliği nedeniyle ara yüz kontak direncinin arttığını, buna bağlı olarakta düşük performans gösterdiğini belirtmişlerdir [Hogson et al. , 2001]

Iversen et al. östenitik, dubleks ve yüksek molibden içeren 12 farklı çeliğin korozyon davranışını bipolar tabaka malzemesi kullanımına uygunluk açısından incelemişlerdir. Yüksek molibden içeren sınıflar ve 316 paslanmaz çeliği gibi geleneksel sınıflar zamanla artan ara yüz kontak direnci nedeniyle uygun bulunmazken, östenitik 904 ve dubleks 2205 paslanmaz çelikleri en uygun adaylar olarak belirlenmiştir. Iversen ayrıca molibden ve manganezin paslanmaz çeliğe uygun miktarda eklenilmesinin yüksek çukurcuk rezistansına sahip ve elektriksel olarak iletken pasif tabaka oluşumu sağlayabileceğini belirtmiştir [Iversen et al. , 2006].

Wang et al. 316, 317, 349 ve 904 paslanmaz çeliklerinin elektrokimyasal davranışını PEM yakıt hücresinin simülasyonu olan anot ve katot ortamlarında incelemişlerdir. 349>904>317>316 şeklinde elde ettikleri performans sıralamasına dayanarak, çelikte artan krom miktarının korozyon direncini arttırdığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda 349 paslanmaz çeliğinin metal bipolar malzeme için iyi bir aday olduğu sonucuna varmışlardır [Wang et al. , 2003].

Kumagai et al. 310 ve 304 paslanmaz çelikleri üzerinde asidik elektrolit similasyon ortamında, PEM koşullarına bağlı olarak çalışmışlardır. 304 paslanmaz çeliği korozyona uğrarken, 310 paslanmaz çeliğinin yüksek korozyon direnci gösterdiği potansiyodinamik eğrilere bağlı olarak belirtilmiştir [Kumagai et al. , 2008]. Bu sonuçlar metal yüzeyinde kararlı bir yapı oluşturan koruyucu pasif filme bağlanmıştır. Ancak oluşan pasif filmin ara yüz kontak direncini artırarak, yakıt hücresinin güç yoğunluğunu düşürdüğü dikkate alınmamıştır. Ayrıca 310 paslanmaz çeliği için bulunan kontak direnç DOE'nin hedefi olan $10\mu\pi/\text{cm}^2$ 'den uzaktır [Antunes et al. , 2010].

Literatür bulgularına dayanarak birçok metalin korozyon direncinin yeterli olmadığı, korozyon sonucu oluşan metal iyonlarının membran ve katalizör üzerinde önemli olumsuz etkilerinin olduğu söylenebilir. Aynı zamanda metal yüzeyinin korozyona uğraması ile oluşan pasif film tabakasının arayüz kontak direncini yükselterek, yakıt pilinin güç yoğunluğunu azalmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle metal bipolar tabaka malzemesi olarak kullanılması düşünülen metallerin çeşitli yüzey işlemleri veya kaplamalar olmaksızın kullanımının uygun olmadığı söylenebilir. Literatürde çeşitli yüzey işlemleri ile yüzeyi modifiye edilmiş veya koruyucu bir kaplama yapılmış olan metal bipolar tabaka çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Lee et al. bipolar tabakanın korozyon direncini arttırmak ve arayüz kontak direncinin artmasına neden olan oksit tabakanın azaltılması için elektrokimyasal yüzey işlemlerini önermişler ancak kullanılan elektrolitin bileşimini vermemişlerdir. Elektron spektroskopisi ile elde edilen sonuçlarda, oluşan oksit tabakasında krom zenginleşmesinin görüldüğü ve buna bağlı olarak bozunma potansiyelinde artış ve korozyon akım yoğunluğunda düşüş sağlandığı belirtilmiştir [Lee et al. , 2005].

Cho et al. sementasyon prosesi uygulayarak 316 paslanmaz çeliği üzerinde krom tabakası oluşumu sağlamışlar ve korozyon direncini geliştirmişlerdir. Potansiyodinamik ve potansiyostatik testlerde ancak 2,5 saatlik, kısa süreli uygulamalarda düşük korozyon akım yoğunluğu sağlanabilmiş ve bu sonuçlar krom zengini tabakada zamanla bazı çatlakların oluşmasına bağlanmıştır [Cho et al. , 2008].

Lee et al. yaptıkları diğer bir çalışmada 316 paslanmaz çeliğinin korozyon direncini geliştirmek için toz karışımındaki krom içeriğinin ve ısıtma sürelerinin değiştirildiği farklı bir sementasyon prosesi uygulamışlardır. Elde edilen kromlanmış tabakanın mikroyapısının proses parametreleri ile yakından ilişkili olduğu yaptıkları bu çalışmada gözlenmiştir. Uzun süreli ısıtma yapılan sementasyon prosesinde krom zengini tabakada oksijen bulunurken, krom karbit bulundurmayan bir yapı sağlandığı; kısa süreli ısıtma yapılan sementasyon prosesinde ise krom zengini tabakanın daha az oksijen bulundurduğu ve krom karbit oluşumu gözlemlendiği bildirilmiştir. Her iki uygulamada işlem yapılmamış metale göre korozyon direncinde artış sağlanmış, ancak 316 paslanmaz çeliğinin uzun süreli sementasyondan sonra arayüz kontak direnci 6 kat artarken, kısa süreli sementasyon prosesinde arayüz kontak direncinde düşüş sağlandığı belirtilmiştir [Lee et al. , 2009].

Bai et al. kromlama uygulamasını yüzey pürüzlülüğünü kontrol etmekteki etkinliği bilinen elektron boşaltma makinası ile kombine ederek düşük karbonlu çeliğin korozyon direncini geliştirmek ve arayüz kontak direncini düşürmek için çalışmalar yapmışlardır. Karbit ve nitritlerin kromlanmış yüzeydeki varlığı ile kromlama uygulamasında başarı sağlandığı, uygulama sonrası materyalin hedeflenen korozyon hızı ve arayüz kontak direnci değerlerini sağladığı bildirilmiştir [Bai et al. , 2009].

Kim et al. farklı miktarda W, Ta ve La elementlerinin östenitik paslanmaz çeliklere eklendiği bir çalışma yapmışlardır. PEM ortamında gerçekleştirilen potansiyodinamik ve potansiyostatik testler modifiye edilmiş materyallerin aktif pasif dönüşümü göstermediğini ve çukurcuk oluşumu olmadığı için sabit akım yoğunluğu sağlandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kontak direncin düştüğü belirtilmiş ve

bu düşüşün nedeni yüzeyde oluşan koruyucu ve iletken WO_3 tabakasının oluşumuna bağlanmıştır [Kim et al. , 2007].

Nikam et al. düşük sıcaklık karbürizasyonu prosesinden yararlanarak, tanecikler arası korozyonu arttırdığı bilinen krom karbitlerin tanecikler arasında çökmesini engellemiş ve 316 paslanmaz çeliğinin korozyon direncinde gelişme sağlamışlardır. Korozyon akım yoğunluğu değerini karbürizasyon işlemi sonrasında anotta $4\mu A/cm^2$, katotta ise $0.5\mu A/cm^2$ olarak elde etmişlerdir. Herhangi bir işlem görmemiş olan çelik numunesi için ise anotta $24.4\mu A/cm^2$, katotta ise $35.2\mu A/cm^2$ değerlerinin ölçüldüğü belirtilmiştir [Nikam et al. , 2008].

Wang et al. 349 paslanmaz çeliğinin termal nitrasyonu üzerine çalışmışlardır. Nitratlanmış 349 paslanmaz çeliğinin kabul edilemeyecek kadar yüksek korozyon akım yoğunlukları ölçülmesi nedeniyle termal nitrasyon prosesinde sıcaklık ve zaman parametrelerinin değiştirilmesini önermişlerdir [Wang et al. , 2004].

Nam ve Lee termal nitrasyonla 316 paslanmaz çeliği yüzeyinde uniform, sürekli Cr_2N tabakası oluşturmak için düşük N_2 kısmı basıncı ve yüksek sıcaklık koşullarında termal nitrasyon uygulamışlardır. Uygulama sonrasında yüzeyde elektriksel direnci oldukça fazla olan CrN tabakasının oluşmadığı belirtilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile Cr_2N fazının korozyon direncinin, $CrN + Cr_2N$ fazınınkinden daha iyi olduğu gözlenmiş ve katotdaki akım yoğunluğunun grafitte benzer olduğu belirtilmiştir [Nam and Lee, 2007].

Lee et al. termal nitridasyondan önce ön oksidasyon uygulamasını ferritik çelikler üzerinde denemişlerdir. Ön oksidasyonun sürekli olmayan CrN , Cr_2N bölgelerinin oluşumunu engelleyerek, korozyon direncini arttıracığını bulmuşlardır. Nitratlanmış ferritik çelikler, nitratlanmış östenitik çeliklerle karşılaştırıldığında, ferritik çeliklerin korozyon akım yoğunluklarının daha yüksek olduğu belirtilmiştir [Lee et al. , 2009].

Yang et al. nitratlanmış vanadyum katkılı Fe-27Cr alaşımının korozyon akım yoğunluğunun, aynı koşullarda test edilen 316 paslanmaz çeliğinden bir kat daha az olduğunu tespit etmiştir. Korozyon direncindeki bu gelişmenin vanadyum katkısının

yüzeye difüzlenmeyi kolaylaştırıcı etkisinin sağladığı katkıyla yüzeyde oluşan nitrat tabakası olduğu belirtilmiştir [Yang et al. , 2007].

Tian et al. 316 ve 304 paslanmaz çelikleri üzerine plazma ortamında, 450°C’de nitratlama yapmışlar, bunun sonucunda elektriksel olarak iletken ve korozyona karşı dirençli olduğu bilinen λ_N tabakasını oluşturmuşlardır. Alınan X-ray difraksiyonları ile yüzeyde CrN ve Cr₂N olmadığı, sadece λ_N tabakasının olduğu kanıtlanmıştır. Uygulamadan sonra alınan polarizasyon eğrilerine bağlı olarak her iki materyal içinde korozyon akım yoğunluğu değerinin düştüğü belirtilmiştir [Tian et al. , 2006].

Feng et al. 316 paslanmaz çeliğinin kompozisyonunu değiştirmek için nikel ve nikel-krom iyonları ile iyon implantasyonu gerçekleştirmişlerdir. Her iki uygulamada da korozyon direnci artmış ve arayüz kontak direnci azalmıştır, ancak hedeflerdeki değerler sağlanamamıştır [Feng et al. , 2008].

Li et al. 316 paslanmaz çeliği üzerine fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile TiN kaplamışlardır, korozyon direnci gelişmiş olmasına rağmen, kaplama üzerinde çukurcuk oluşumu gibi kusurların oluştuğu belirtilmiştir [Li et al. , 2004].

Wang et al. EBPVD(Electron beam physical vapor deposition) kaplama tekniğini kullanarak 316 kalite çelik üzerine TiN, TiAlN, CrN sert seramiklerini kaplayarak 70°C 1M H₂SO₄ konsantrasyonundaki PEM simülasyon ortamında potansiyostatik korozyon test ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Anodik ortamdaki (H₂ kabarcığı varlığında) korozyon direnci sıralamasını TiAlN < SS316L < CrN < TiN, katodik ortamdaki korozyon direnci sıralamasını (O₂ kabarcığı varlığında) TiAlN < TiN < CrN < SS316L şeklinde bulduklarını belirtmişlerdir. 274.4Ncm⁻² sıkıştırma basıncı altında ölçtükleri arayüz kontak direnci değerlerini TiAlN, CrN, TiN ve kaplanmamış 316L için sırasıyla 7.5, 21.8, 35.0 ve 66.4mΩ cm²olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir [Wang et al. , 2010].

Jeon et al. 316 paslanmaz çeliği üzerine TiN kaplanması sırasında kullanılan N₂ gazı kısmi basıncının etkileri üzerine bir çalışma yapmışlardır. N₂ gaz basıncının poroziteyi etkilediğini, buna bağlı olarak korozyon akım yoğunluğu ve sarj transfer

direnci deęerlerini etkiledięini belirtmiřlerdir. En iyi performansların dūřuk poroziteli kaplamalarla saęlandıęı SEM gōruntūleri ile doęrulanmıřtır [Jeon et al. , 2008].

Korozyona dirençli, yūzeyi kusursuz kaplamalar için fiziksel buhar biriktirme yōntemi ile kaplanmış çok katlı kaplama ōrnekleri literatūrde yer almaktadır. Ho et al. 304 paslanmaz çelięi ūzerine katodik ark depolama yōntemi ile Ti/TiN ve Ti/CrN kaplayarak, kaplanmamıř veya tek katman halinde kaplanmış çeliklere gōre oldukça iyi sonuçlar elde etmiřlerdir [Ho et al. , 2007].

Choi et al. plazma destekli magnetron sputering aracılıęı ile ūlū (Ti, Cr) N_x kaplama yaparak 316 paslanmaz elięinin PEM simūlasyon ortamındaki elektriksel ve korozyon performansını geliřtirmiřlerdir. Oluřan kaplamanın materyal ūzerinde oksijen oluřumunu engelledięi ve altlık ile elektrolit arasında etkili bir bariyer oluřturduęu belirtilmiřtir [Choi et al. , 2009].

Fukutsuka et al. plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yōntemi ile asetilen ve argon kullanarak 304 paslanmaz çeliği ūzerine 1 μm kalınlığında karbon tabakası kaplamışlardır. Yapılan testlerde karbon kaplı 304 paslanmaz elięinin DOE'nin hedefinde bulunan $1\mu A/cm^2$ korozyon akım yoğunluğunu sağladığı belirtilmiştir [Fukutsuka et al. , 2007].

Chung et al. C_2H_2/H_2 gaz karışımını karbon kaynağı olarak kullanarak kimyasal buhar biriktirme yōntemi ile 304 paslanmaz çeliği yūzeyine karbon kaplamışlardır. Asetilen, hidrojen oranına bağlı olarak kaplamanın morfolojisinin iplikçik şeklinde, porlu veya sūrekli karbon şeklinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sūrekli karbonların ticari, saf grafit plakaların performansına ulaştığını bildirmişlerdir [Chung et al. , 2008].

Ren ve Zeng 304 paslanmaz çelięi ūzerine yūksek enerjili mikro ark alařımlandırma yōntemi ile TiC kaplayarak 304 numunesinin 1 M H_2SO_4 ortamındaki korozyon akım yoęunluęunu $8.3\mu A/cm^2$ den $0.034\text{ }8.3\mu A/cm^2$ ye dūřūrdūklerini, ayrıca 30 gūn sūren testlerde herhangi bir bozunma gerçekleřmedięini bildirmiřlerdir [Ren ve Zeng, 2007].

Feng et al. 316 paslanmaz çeliği üzerine ‘close field unbalanced magnetron sputter ion plating’ yöntemi kullanarak 3µm amorf karbon kaplamışlardır. Elde ettikleri kaplamanın potansiyodinamik ve potansiyostatik koşullar altında korozyon direncinin yüksek, arayüz kontak direncinin düşük olduğunu ayrıca kaplamanın yapısının yoğun, sıkıştırılmış olduğunu belirtmişlerdir [Feng et al. , 2009].

Joseph et al. iletken polimerler olarak bilinen polipirrol ve polianilin üzerine çalışmışlardır. 304 paslanmaz çeliği üzerine uygulanan kaplamaların korozyon direncini arttırdığı, ancak bu elektrokimyasal davranışın uzun süreli deneysel çalışmalarda aynı şekilde devam etmediği ve çözeltide metal iyonu konsantrasyonunun arttığı belirtilmiştir [Joseph et al. , 2005]. Joseph et al. yaptıkları diğer bir çalışmada 6061Al alaşımı üzerine 40µm polianilin kaplayarak korozyon hızını 10^{-8}A/cm^2 ‘ye düşürdüklerinden bahsetmişlerdir. Ancak uzun süreli deneylerde polimerin yapısının bozulup bozulmadığından bahsedilmemiştir [Joseph et al. , 2008].

Wang yaptığı çalışmada polipirrolün kararlılığının artırılması için ara tabaka olarak nano kaplama halindeki altını, taban metal ile polimer arasına kaplanmıştır. Çalışmalarda korozyon akım yoğunluğunun $5.46 \mu\text{A/cm}^2$ olarak elde edildiği bildirilmiştir [Wang, 2008].

Gurcia ve Smit 304 paslanmaz çeliği üzerine poliprol kaplayarak korozyon akım yoğunluğunu $0.2 \mu\text{A/cm}^2$ olarak elde etmişlerdir. Ancak korozyon akım yoğunluğunun zamanla arttığı belirtilmiş, kaplamanın zamanla yok olduğu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır [Gurcia and Smit, 2006].

Kitta et al. yaptıkları çalışmada karbon siyahı/epoksi reçine kompozit tabakasını 304 paslanmaz çeliği üzerine uygulamışlardır. Uyguladıkları bu kaplamanın PEM simülasyon ortamı olarak kabul edilen 0.1 M H_2SO_4 içerisinde 120°C ’de, 1200 saat boyunca korozyon direnci sağladıklarını belirtmişlerdir [Kitta et al. , 2007].

Weil et al. 304 paslanmaz çeliğini niobyum ile kaplamışlar ve yüzeye kaplanan niobyumun asidik ortamda pasivize olarak DOE tarafından korozyon akım yoğunluğu için belirlenen $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ hedefine ulaşan bir oksit tabakası sağladığı belirtilmiştir. Ancak oluşan oksit tabakasının elektriksel iletkenliğinden bahsedilmemiştir [Weil et al. , 2007].

Sulu çözeltilerde kararlı olduğu bilinen ve fotovoltaik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan florin doplu SnO_2 iletken kaplama Wang et al. tarafından östenitik(316, 317, 349) ve ferritik(441, 444, 446) çelikleri üzerine kaplama olarak kullanılarak metal bipolar tabakalara uygulanmıştır. Kaplama olarak kullanılan florin doplu SnO_2 'un östenitik çeliklerde korozyon direncini geliştirdiği, ancak bu kaplama ferritik çeliklere uygulandığında, sadece 446 kalite çeliğin korozyon direncinde artış görüldüğü belirtilmiştir [Wang, 2007].

4.1. Metal Bipolar Tabakanın Avantaj ve Dezavantajları

Porsuz grafit plakalar iyi elektriksel iletkenlik ve kimyasal dayanıklılık gösterirken, kırılgan olmaları mekanik dayanım eksikliğine neden olmaktadır. Ayrıca akış kanallarının işleme maliyeti çok sayıda üretimlerini engellemektedir.

Polimer ve grafit parçalardan oluşan kompozit bipolar tabakalar, termoset veya polimerler enjeksiyon(injection molding) prosesiyle işlenebildiği için çok sayıda üretime uygundur. Polipropilen(PP), Polifenilsülfid(PPS), fenolik veya vinil ester matriksler bipolar tabakaya esneklik vererek mekanik dayanımı arttırmaktadır. Ancak polimerler yalıtkan olduğu için bu uygulamalarda elektriksel iletkenlik oldukça düşmektedir. Grafit bazlı kompozitlerin hafif ağırlık, sürekli prosesle üretime uygunluk ve kimyasal dayanımlarına rağmen performans açısından karşılaştırdığında düşük elektriksel iletkenlik ve düşük mekanik dayanım dezavantajları vardır. Özellikle ulaşım uygulamalarında mekanik şoklar ve titreşimler, kırılmalara ve reaktanların sızıntılarına neden olabilir [Antunes et al. , 2010]. Ayrıca grafit bazlı kompozitler, materyalin doğası gereği $100-140^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda kullanılamamaktadır. Otomotiv endüstrisinde kullanılan ısıtma

sisteminin yeniden dizayn edilmeden olduğu gibi kullanılabilmesi için bipolar plakaların bu sıcaklıklarda kullanımı mümkün olmalıdır. Otomotiv endüstrisinde grafit kompozit plakaların pratik olarak kullanımını engelleyen diğer bir faktör ise soğuk başlangıç sıcaklığı ile çalıştırılmıyor olmasıdır. Oysaki metalik bipolar plakalar kış mevsiminde soğuk başlangıç sıcaklığı ile çalıştırılabilmektedirler [Wang and Turner, 2010].

Metalik bipolar plakalar özellikle paslanmaz çelikler iyi iletkenlikleri, yüksek mekanik dayanımları, kimyasal dayanıklılıkları, geniş seçim olanakları, sürekli prosesle üretime uygunlukları, üretim maliyetinin düşüklüğü ve düşük fiyatları ile oldukça çekici alternatif oluşturmaktadır.

Metalik bipolar tabakaların tek zayıf noktası asidik ve nemli ortamda korozyona uğramalarıdır. Metal iyonlarının oluşturduğu kirliliklerin en belirgin etkisi katalizör zehirlenmesine neden olarak, hücrenin güç çıkışını düşürmesidir. Ayrıca paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşan korozyona karşı pasif olan koruyucu oksit tabakasıda korozyonu durdurmaktadır, ancak oluşan oksit tabakasının iletkenliğinin genel olarak düşük olması metallerin iletkenlik avantajını olumsuz yönde etkilemektedir. Metallerin korozyonu sonucu oluşan bu sorunlar pozitif korozyon potansiyeline ve daha düşük korozyon akımına sahip çeşitli kaplamaların kullanılmasıyla engellenebilmektedir. Korozyon ürünlerinin ayrıca direkt ve indirekt etkileri vardır. Direkt etki proton iletkenliğinin azalan proton konsantrasyonu ile orantılı olarak düşmesidir. Metal iyonları iyonik iletkenliğe katkıda bulunur ancak membrandaki direnç kaybını belirleyen proton iletkenliğine katkıda bulunmaz. İndirekt etki ise metal iyonlarının hidrofilikliğinin protona göre az olmasından kaynaklanır. Bu durum membranın kısmen kurummasına ve proton iletkenliğini kaybetmesine neden olur [Bruijn et al. , 2007].

5. METALLERİN KOROZYON DAVRANIŞI ve KOROZYONA TERMODİNAMİK BAKIŞ

Metal ve çeşitli alaşımların çevresel etkiler ile kimyasal ve elektrokimyasal olarak değişme uğraması ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması korozyon olarak tanımlanır. Metalik halde iken malzemenin kararlılığının düşük olması korozyonun başlangıç nedenidir. Metaller, korozyona uğrayarak doğada bulunuş halleri olan çeşitli oksitlere ve tuzlara dönüşme eğilimi gösterirler. Korozyonda tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar halinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu durumda korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleri önemlidir. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortam olsun, her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenidir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür. Korozyon olayı elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir ve aşağıda açıklanan kademeler üzerinden yürür.

- Difüzeleme: Elektrolit çözelti içerisindeki iyonlar ve moleküller çözelti derinliklerinden elektrot yüzeyine taşınır.
- Adsorpsiyon: Yüzeye ulaşan moleküller ve iyonlar yüzeye adsorbe olurlar.
- Reaksiyon kademesi: Adsorplanan maddeler elektrokimyasal tepkimeye sebep olurlar.
- Desorpsiyon: Elektrokimyasal tepkime sonucu yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyden ayrılırlar(desorbe olurlar).
- Geri difüzeleme: Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüze edilirler [Üneri, 1998].

Son basamakta, elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon(molekül) için tekrarlanır. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yürüyen tepkimeler fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki gruba ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında serbest entalpi değişimi iyon ya da moleküllerin yüzeyde zayıf vander walls kuvvetleri ile tutunmaları nedeniyle olduğu için oldukça düşüktür.

Serbest entalpi değişimi(ΔG) kimyasal adsorpsiyonda iyon ya da moleküllerin yüzeye güçlü bağlar ile tutunmasından dolayı, fiziksel adsorpsiyona göre oldukça yüksektir [Altunbaş, 2003].

Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Bu nedenle korozyonun oluşumu için anot ve katot olarak davranış gösteren iki elektrotla ihtiyaç vardır. Anot ve katot aynı metalin üzerindeki farklı elektrokimyasal özelliklere sahip farklı fazlar olabileceği gibi, farklı metaller üzerinde de olabilirler. Her türlü elektrokimyasal tepkime "katot" olarak adlandırılan elektrot üzerinde gerçekleşen "indirgenme" ve "anot" olarak adlandırılan elektrot üzerinde gerçekleşen "yükseltgenme" tepkimelerinden oluşur. Korozyon olayları, kimyasal olarak gerçekleştiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Elektrokimyasal pil mekanizması ile yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday Yasaları'na uygun olarak gerçekleşir. Termodinamik olarak bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi, tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Tepkime serbest enerjisinin negatif işaretli olduğu koşullarda, bu sayının mutlak değerinin büyüklüğü oranında tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir [Yalçınkaya, 2008].

Elektrokimyasal tepkime için "potansiyel-iyon aktifliği" arasında Nernst Bağıntısı'na göre bir ilişki kurulabilmektedir. ΔG gibbs serbest enerjisi, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, F faraday sabiti, E potansiyel olmak üzere;

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_{\text{reak}} \quad (5.1)$$

$$\Delta G = - nFE^0 \quad (5.2)$$

eşitlikleri bilinmektedir. Bu eşitliklere bağlı olarak,

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln Q_{\text{reak}} \quad (5.3)$$

$$E_{\text{hücre}} = (E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}) - [0.059/n] \log Q_{\text{reak}} \quad (5.4)$$

eşitlikleri türetilmiştir [<http://corrosion-doctors.org>].

Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin inert olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağışıktır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklıdır, fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki durum buna örnektir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir [Yalçınkaya, 2008].

Bir korozyon ortamında farklı katodik tepkimeler ortam koşullarına bağlı olarak gerçekleşebilir. Hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle hidrojen gazı çıkışı, $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$ yarı tepkimesi ile gerçekleşir. Bu elektrot yarı tepkimesini karşılayan potansiyel denklem (4.5) ile verilmiştir.

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln PH^+ - (RT/2F) \ln PH_2 \quad (5.5)$$

Genel olarak H^+ iyonunun aktifliği pH terimi cinsinden verilebilir. Hidrojen elektrot için $E^0 = 0,00$ kabul edildiğinden yukarıdaki bağıntıyı denklem (5.6) ile vermek olanaklıdır.

$$E = -0,059pH - (RT/2F) \ln PH_2 \quad (5.6)$$

Korozyon sırasında hidrojen çıkışı oluyorsa, metal yüzeyindeki hidrojen gazı basıncı, PH_2 , yaklaşık atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve Denklem 5.6' nın son terimi ihmal edilebilir. Bu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi doğrusaldır ve doğrunun eğimi -0.059'a eşittir. Bu şekilde, katodik hidrojen çıkışıyla yürüyen korozyona asit korozyonunda denir.

Katodik indirgenme tepkimesinin hidrojen peroksit oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi ile $O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O_2$ reaksiyonu ile gelişmeside mümkündür. Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli şu şekildedir:

$$E = 0,68 - 0,059pH - (RT/2F) \ln a_{H_2O_2/PO_2} \quad (5.7)$$

Katodik indirgenme tepkimesi asidik ortamda oksijenin su oluşturmak üzere indirgenmesi şeklinde geliştiğinde $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ tepkimesini karşılayan elektrot potansiyeli şu şekildedir:

$$E = 1,23 - 0,059pH - (RT/4F) \ln PO_2 \quad (5.8)$$

Nötral ve alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesi şeklinde gerçekleşen katodik indirgenme reaksiyonu $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$ tepkimesi gereğince gerçekleşir. Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli ise denklem (5.9) ile verilir.

$$E = E^0 - (RT/4F) \ln a_{OH^-/PO_2} \quad (5.9)$$

Katodik indirgenme tepkimesi olarak, ortamda bulunan daha soy bir metal iyonunun indirgenmesi de mümkündür. Metal yüzeyinde oluşan bir oksidin çözünerek iyon haline geçmesi ve bu iyonun da indirgenerek metal haline geçmesi olasıdır. Böylece metal yüzeyi depolarize olarak korozyon sürer. Örneğin Hg^{2+} iyonunun indirgenmesi $Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$ reaksiyonu ile gerçekleşir ve elektrot potansiyeli şu şekildedir:

$$E = 0,79 + (RT/2F) \ln a_{Hg^{+2}} \quad (5.10)$$

Bu durumda potansiyel pH'a bağımlı değildir, Hg^{2+} iyonlarının aktifliğine bağımlı olarak değişmektedir.

Katodik indirgenme çözelti içinde bulunan daha yüksek değerlikli bir iyonun daha düşük değerliliğe indirgenmesiyle $Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$ reaksiyonunda olduğu gibi de gerçekleşebilir. Bu tepkimenin yürüdüğü potansiyel Denklem 5.11' deki gibidir ve bu koşullarda pH'a bağımlılık yoktur.

$$E = 0,77 + (RT/2F) \ln a_{Fe^{+3}} / a_{Fe^{+2}} \quad (5.11)$$

Anodik tepkimenin termodinamiğine bakıldığında ise anodik tepkimenin metallerin yükseltgenmesi ile $M \Rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ reaksiyonuna uygun şekilde gerçekleştiği görülür. Bu yükseltgenme tepkimesi gereğince elektrot potansiyeli şu şekilde yazılabilir.

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln a_{M^{+}} \quad (5.12)$$

Korozyon potansiyeli E_0 'a bağlı olduğu gibi iyon aktifliği de potansiyeli belirleyen faktörlerdendir. Korozyona uğrayan metalin bulunduğu ortamda başlangıçta hiç metal iyonu bulunmayabilir. Korozyon ile artan iyon derişimi potansiyel değişimini sağlar. Ortam koşullarına bağlı olarak potansiyel-pH ya da potansiyel-iyon aktifliği ilişkileri olası tepkimeler dikkate alınarak kuramsal olarak hesaplanıp ilgili bağıntılar türetilir. Bu tür ilişkiler Pourbaix tarafından incelenerek diyagramlar halinde verilmiştir [Yalçınkaya, 2008].

5.1. Korozyon Çeşitleri

Korozyon çeşitleri; genel korozyon, seçimli korozyon, galvanik korozyon, aralık korozyonu, çukurcuk korozyonu, tanesınırı korozyonu, erozyon korozyonu, kabukaltı korozyonu, stress korozyonu ve hidrojen kırılğanlığı başlıkları altında incelenebilir.

5.1.1. Genel Korozyon

En yaygın görülen korozyon türüdür ve anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmeleri nedeniyle korozyon hızlarının yüzeyin tümünde eşit olduğu kabul edilebilir. Homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı, diğer korozyon türlerine oranla fazla olmasına karşın, korozif ortamlara terk edilen parça ve yapıların ömrüne ilişkin tutarlı tahminlere ulaşmak mümkün olduğu için korunması daha kolaydır.

5.1.2. Seçimli Korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması ile oluşan korozyon ‘dezinfikasyon’ ya da ‘seçimli korozyon’ olarak adlandırılır. %70 bakır, %30 çinkodan oluşan pirinç alaşımında görülen dezinfikasyon olayında, çinko bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Pirinç sarı renkli bir alaşımdır, çinkonun korozyonu ile porözlü ve bakır kırmızısı bir renk alır. Korozyona uğramış yapı porözlü olduğundan mukavemetini kaybeder. Dezinfikasyon olayında alaşım yüzeyinde çinko ve bakır her ikisinde korozyona uğrar, ancak bakır katodik indirgenme nedeniyle yeniden metal haline geçerken, çinko çözelti içerisinde iyon halinde kalır. Bakır iyonlarının çözeltideki varlığı korozyonu hızlandırır ve korozyon yüzeyde kalmayıp porözlü yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler. Alaşımlarda ise seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom gibi elementler uzaklaşabilir. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı ise inhibitör etkisi yapar [Erbil, 1984].

5.1.3. Galvanik Korozyon

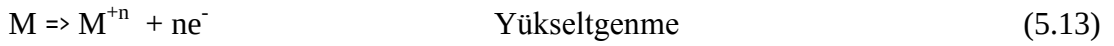
Birbiri ile özdeş olmayan iki metal korozif ya da elektronik olarak iletken bir çözeltiye daldırılırsa aralarında potansiyel bir fark oluşur. Birbirinden farklı olan iki metal temas halindeyken yada bir iletken yardımıyla birbirine bağlandıklarında, aradaki potansiyel fark nedeniyle elektronlar yüksek potansiyelden, düşük potansiyele doğru akar. Bu durumda oluşan korozyonun hızı anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine göre değişir. Galvanik korozyonu engellemek ya da etkisini azaltmak üzere şu uygulamalar yapılabilir:

- Galvanik dizide birbirine yakın metallerin seçilmesi,
- Herbir metale karşı anodik davranan üçüncü bir metalin ortama eklenmesi ile katodik korumanın sağlanması,
- Küçük anot, büyük katot etkisinden kaçınılması,

- Anodik parçaların değiştirilmeye uygun tasarımı veya kalın yapılarak uzun süre dayanmasının sağlanması [Mamaş, 2003]

5.1.4. Aralık Korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda, metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli korozyon gerçekleşir. Aralık korozyonunun sebebi; kum, kir, diğer birikintiler veya çeşitli korozyon türlerinin etkisi olabilir. Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için, sıvının içine girebileceği kadar geniş olması ve durgun bir bölge sağlanabilmesi için, yeterince dar olması gerekir. Aralık korozyonu (5.13) ve (5.14) ile verilen tepkimeler üzerinden yürür.



Başlangıçta, aralıkların içinde ve bütün yüzeyde bu tepkimeler aynı biçimde gerçekleşirler. Metalin iyon hale gelmesi sırasında oluşan her elektron oksijenin hemen indirgenmesi için harcanır. Kısa bir süre sonra aralık içindeki oksijen tükenir ve oksijen indirgenmesi durur. Aralık içindeki yüzey genellikle dış yüzeye göre çok küçük olduğundan toplam oksijen indirgenme hızı hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle oksijenli ve oksijensiz ortamda korozyon hızı aynı kalır. Oksijenin bitmesi ile kapalı bölgede oksijen indirgenmesi olmaz, metal çözünmesi ise artar [Üneri, 1998].

4.1.5. Çukurcuk Korozyonu

Korozyon sonucunda bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurlar oluşuyorsa bu tip korozyona ‘çukurcuk korozyonu’ denir. Genellikle dar bölgelerde ortaya çıkan bir korozyon türüdür ve metal yüzeyinde oluşan çukurcuklar karınca görünümlüdür. Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Anot, yüzeyin herhangi bir bölgesinde açılan çukurun içinde dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki geniş alandır. Eğer metal ve çevre koşulları uygun ise, bu anodik reaksiyon birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonlarla

hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur. Çukur belli bir derinliğe erişince, çukur ağzı korozyon ürünleri ile kapanır ve korozyon hızı artık yavaşlar. Çukur korozyonu ancak durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Bu tür korozyona özellikle bromür ve klorür içeren nötr ortamlarda rastlanır. Örneğin deniz suyu NaCl ve oksijen bakımından zengindir ve çukurcuk korozyonuna yol açan en etkin ortamdır. Çukurcuk korozyonu özellikle yüzeyine pasif film oluşturabilen metal ve alaşımlarda meydana gelmektedir. Çukurcuk korozyonun başlayabilmesi için, metal yüzeyinde oluşan pasif filmin parçalanmasıyla ortaya çıkan çıplak metale klorür iyonlarının adsorbe olması gereklidir. Bu klorür iyonlarının metalin çözünmesini sağlamak için belirli bir örtme oranına sahip olmaları gerekmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda çukurcuk korozyonun başlaması ve gelişmesini gösteren tepkimeler (5.15), (5.16) ve (5.17) ile verilebilir:



Pasif filmin parçalanması sonucu ortaya çıkan çıplak metale klor iyonlarının adsorpsiyonu denklem (5.15) ile belirtilirken, adsorplanan klor iyonlarının metalin çözünmesini sağlaması için ulaşması gereken örtme oranı denklem (5.16) de verildiği gibidir. Bir süre sonra metal çözünmeye başlar ve bölgesel pH'da denklem (5.17) gereğince düşüş olur [Üneri, 1998].

4.1.6. Tane Sınırları Korozyonu (Kristaller arası korozyon)

Bu korozyon tipinin en belirgin özelliği, kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın, korozyon hızının örgü sınırları içerisinde çok hızlı olmasıdır. Karbon miktarı %0,03 ten fazla olan, stabilize edilmemiş östenitik paslanmaz çeliklerde 550-850°C sıcaklık aralığında tane sınırlarında karbür çökmesi olur. Karbür çökmesi ile önemli ölçüde krom kaybeden tane sınırları asıl krom zenginliğini koruyan tane içleri yanında anodik tutuma geçerek hızla çözünürler. Bu şekilde tane sınırları üzerinde

ilerleyen korozyona ‘tanesinirları korozyonu’ veya ‘kristaller arası korozyon’ denir [http://www.saritas.com.tr.].

4.1.7. Erozyon Korozyonu

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeni ile metalin aşınması ya da parçalanma hızının artmasına ‘erozyon korozyonu’ denir. Metal, yüzeyden iyon olarak uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur. Oluşan korozyon ürünleri mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Korozyon testlerinin erozyonlu korozyonu göz önüne almaksızın durgun ortamda yapılmış olması beklenilenden kısa sürede aşınmaya neden olur.

4.1.8. Kabuk Altı Korozyonu

Metal yüzeyinde oluşan bir pasif koruyucu kabuk altında oluşan korozyon türüdür. Kabuk altında yeterince oksijen olmadığı, rutubetli koşullarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığı durumlarda, çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak aşınırken, pasif koruyucu kabuk katot olarak korunur.

4. 1. 9. Gerilmeli Korozyon Çatlaması (Stres korozyonu)

Korozif ortamda bulunan metal aynı zamanda mekanik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çatlak gerilim altında iken korozyona karşı duyarlılığı artarak, korozyonun başlamasını kolaylaştırır. Stress altında iken, korozyon ürünleri metal üzerinde pasif koruyucu katman oluşturamaz ve korozyon hızla devam ederek çatlağın büyümesine neden olur. Stress korozyonu taneler arası yapıda daha sık gözleendiğinden bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Örneğin, amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde ise karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en

çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozyon etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir [Mamaş, 2003].

5.1.10. Hidrojen Kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen iyonları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan iyonların bir kısmı $H^+ + H^+ \rightarrow H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdan uzaklaşır. Hidrojen atomların bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları, hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Yaklaşık olarak, genelde hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkânı olmadığından, metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen kırılabilirliği yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklar gibi çeşitli olaylarla da meydana gelebilir [Mamaş, 2003].

5.2. Korozyon Hızı Ölçüm Teknikleri

Korozyon hızı günümüzde galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerle belirlenmektedir. Galvanostatik yöntemde genellikle biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür.

Potansiyostatik yöntemde ise, incelenen elektrotun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın buradaki görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır [Yalçınkaya, 2008]. Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte daha yaygın olarak tafel

ekstrapolasyonu, polarizasyon direnci ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

5.2.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu korozyon oluşur. Reaksiyonlarından biri; metalin yükseltgenmesi ile oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O₂ veya H⁺'nın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar, katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler.

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan dış potansiyel, dengeden sapmayı sağlayan aşırı gerilimdir(η). Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Buttler-Volmer yaklaşımına göre, elektrotlar arasından akım (i) ve aşırı gerilim arasında denklem (5.18) ile verilen ilişki vardır.

$$i = i_0 [e^{aF \eta / RT} - e^{-(1-a)F \eta / RT}] \quad (5.18)$$

Burada i_0 yük değişim akım yoğunluğu, η tersinir elektrot potansiyelinden sapma(aşırı gerilim), a yük transfer katsayısı, R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilim altında devreden geçen i akımı da,

$$i = i_{kor} [e^{aF \eta / RT} - e^{-(1-a)F \eta / RT}] \quad (5.19)$$

bağıntısı ile verilir. Burada i_{kor} korozyon akım yoğunluğunu göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, 'Tafel Denklemi' olarak bilinen,

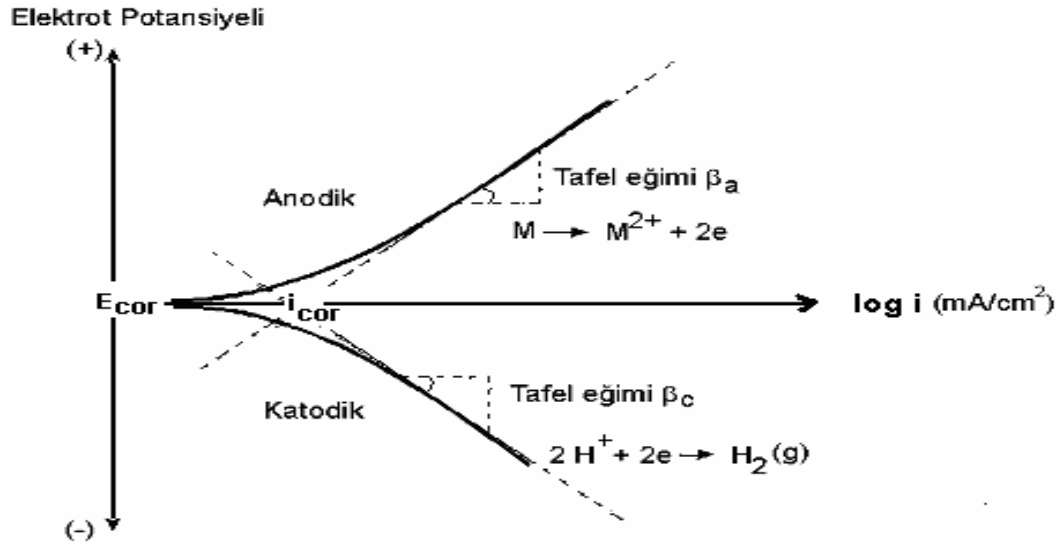
$$\eta = \pm a \pm b \log i \quad (5.20)$$

bağıntısı uygulanabilir. Bu bağıntıya göre $\eta = 0$ iken $i = i_{kor}$ dur [Erbil, 2004]. Tafel denklemine göre, anodik potansiyel arttıkça akım yoğunluğunun sürekli artması gerekir. Ancak pasifleşen metallerde, pasifleşme potansiyelinden sonra akım

azalarak anodik akım pasiflik akımına ulaşır. Yani pasifleşme potansiyelinden sonra tafel bağıntısı geçerliliğini yitirmektedir [Yalçınkaya, 2008].

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri, ‘Tafel Eğrileri’ olarak bilinir ve bu eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım ‘korozyon akımı’, potansiyel ise ‘korozyon potansiyeli’dir.

Şekil 5.1.’de korozyon akımının ve korozyon potansiyelinin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri yardımı ile bulunuşu şematik olarak gösterilmektedir. Ancak pratikte tafel eğrileri Şekil 5.1.’de görüldüğü kadar düzgün olmadıkları için en uygun koşul araştırılır. Anodik ve katodik tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiği için, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinden okumak olanaklıdır [Erbil, 1984].



Şekil 5.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [Erbil, 1984].

Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40–50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli

dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkılarını içerir.

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi; aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir. Anodik ve katodik tafel bölgeleri birarada elde edilemediği zaman, sadece birinin korozyon potansiyeli ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Bu yöntem yalnız bir indirgenme tepkimesi olan sistemlerde daha iyi sonuç vermektedir. Birden fazla indirgenme olayı olan sistemlerde bozucu etkenlerin fazlalığı nedeni ile kesin veya düzgün bir tafel bölgesi elde edilememektedir [Erbil, 1984]

Deneyisel çalışmalarda kullanılmış olan Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvano Stat/ZRA cihazı korozyon akımının doğru tespitinin ardından mpy birimi cinsinden korozyon hızını(Corrosion Rate, CR) şu bağıntıya göre hesaplamaktadır:

$$CR(mpy) = I_{corr} \cdot EW \cdot 1,288 \cdot 10^5 / d \cdot A \quad (5.21)$$

(5.21) bağıntısında;

I_{corr} = Korozyon Akımı (amper),

EW(Equivalent Weight, Eşdeğer Ağırlık) = Atomik Kütle/ İyonlaşan Elektron Sayısı,

d = Yoğunluk(g/cm^3),

A = Alan(cm^2) değerlerine bağlı olarak korozyon hızı mpy birimi cinsinden hesaplanmaktadır [<http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Getting-Started-with-Electrochemical-Corrosion-Measurement.pdf>].

5.2.2. Çizgisel Polarizasyon (Polarizasyon Direnci) Yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve dışarıda kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan, elektrokimyasal bir teknik olan

polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde, uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Polarizasyon direnci yönteminde, çok küçük bir potansiyel aralığında ölçme yapılabileceği için geçen akım tesisi rahatsız etmeyeceğinden işletme koşullarında kolayca uygulanabilir.

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine polarizasyon direnci(R_p) denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır [Yalçınkaya, 2008].

$$\Delta E / \Delta I = (1/i_{kor})[(ba.bc)/2.3(ba+bc)] \quad (5.21)$$

$$B = [(ba.bc)/2.3(ba+bc)] \quad (5.22)$$

$$R_p = (\Delta E / \Delta I) = (1/i_{kor}).B \quad (5.23)$$

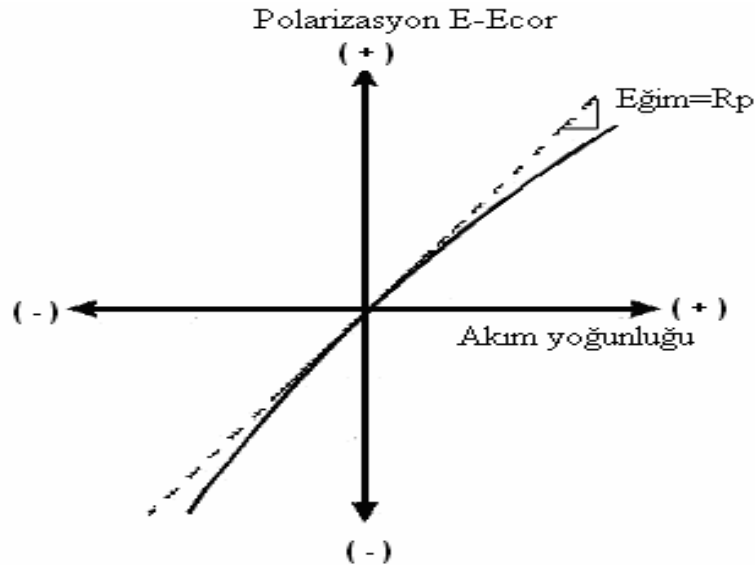
$$i_{kor} = B.R_p^{-1} \quad (5.24)$$

Bu bağıntıda R_p polarizasyon direnci, B ise anodik (ba) ve katodik (bc) tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir.

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli, sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha

belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik, hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [Yalçınkaya, 2008].

Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Polarizasyon direnç yönteminde kullanılan akım potansiyel eğrisi

5.2.3. Potansiyodinamik Metod

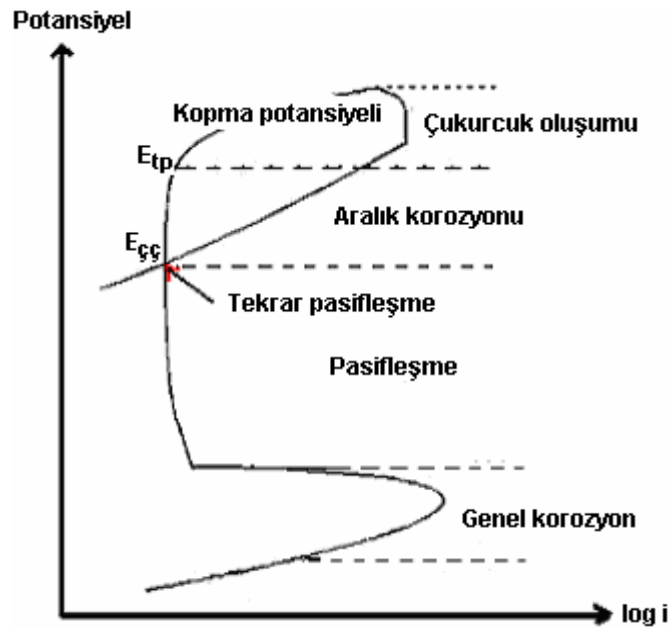
Potansiyodinamik metotta üçgen dalga veya ramp (merdiven) dalga jeneratörü yardımıyla potansiyel belirli hızlarda değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir [Üneri, 1998].

Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda olduğu veya polarize ederek

pasifleştirilebileceği belirlenerek, pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır [Erbil, 2004].

5.2.4. Dönüşümlü Polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozyon çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele 'koruma potansiyeli' denir. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi Şekil 5.3.'te görülmektedir.



Şekil 5.3. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz, ancak daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun

eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Koruma potansiyelinin, çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz [Asan, 2002].

5.2.5. Galvanik Eşleşme

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı durumda aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona direnci az olan metal anot, diğeri ise katot şeklinde davranır ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerinin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir [Elyiğit, 2008].

5.2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi(EIS)

Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS), özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir araçtır. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem doğru akım potansiyeli, hem de buna ek olarak alternatif akım potansiyeli uygular. Korozyon kinetiği, korozyon mekanizması ve yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, ayrıca önemli bazı fiziksel parametrelerin belirlenmesinde bu yöntem uygulanabilmektedir. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır ve elektrokimyasal sistem içerisinde oluşan kaplamanın aydınlatılmasında yardımcı olur [Asan, 2002]

6. MATERYAL ve METOD

Bu bölümde metal bipolar malzemesi olarak kullanılan metaller, metalin korozyona direncini arttırmak için kullanılan kaplamalar hakkında bilgi verilmekte ve kaplamaların uygulanmasında kullanılan kaplama yöntemleri açıklanmaktadır.

6.1. Kullanılan Taban Metaller ve Kaplama Malzemeleri

Bu çalışmada şartlar dahilinde temin edilebilen metal bipolar malzemesi olarak kullanılabilecek metaller, üzerinde çalışılacak metaller olarak kabul edilmiştir. 304, 316 kalite çelikler ve yumuşak demir metal bipolar plaka taban metali olarak kullanılmıştır. Sert seramik kaplamalar olan AlTiN, TiN, CrN kaplama olarak fiziksel buhar biriktirme(PVD, Physical vapor deposition) yöntemi ile herbir taban metale ayrı ayrı kaplanmış ve korozyon direncinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca farklı bir kaplama yöntemi olarak elektrokimyasal yöntemle taban metaller nikel banyosunda kaplanmış ve korozyona daha dayanıklı hale getirilmeye çalışılmıştır. Kullanılan taban metallerin ticari isimleri ve ağırlıkça yüzde kimyasal bileşimleri Tablo 6.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 6.1. Kullanılan metaller ve ağırlıkça yüzde kimyasal bileşimleri Dengeleyici(Bal.). [www.aksteel.com; Sürme ve Gürten, 2008]

	Fe	C	Cr	S	Mn	Si	Ni	Mo
304	Bal.	0,03	20	0,03	2	0,75	12	-
316	Bal.	0,03	18	0,03	2	0,75	14	3
Yumuşak Demir	Bal.	0,097	0,11	0,07	0,46	0,1	0,13	0,054

Kaplama malzemesi olarak kullanılan krom nitrür(CrN) kromdan iki kat daha sert, inert ve kararlı bir materyaldir. Korozyon direnci titanyum nitrür(TiN)'den yüksektir. Oldukça inert bir malzeme olduğu için birçok kimyasala karşı mükemmel korozyon dayanımı sağlar. CrN 700°C civarında yüksek sıcaklıklarda güvenle

kullanılabilmektedir. Metalik gümüş rengi bir görünüme sahiptir ve oksitlenmediği sürece elektriksel olarak iletkenidir. Taban metale moleküler bağlarla bağlandığından oldukça güçlü adezyon sağlar. PVD kaplama tekniği ile çeşitli taban materyaller üzerine köşe bölgelerde birikme yapmaksızın uniform, yoğun ve porsuz bir kaplama olarak uygulanabilir. TiN'den daha düşük basma gerilmesi sağladığından 3 mikron kalınlığından fazla kalınlıklarda kaplanabilmektedir, ancak genel olarak 3 mikron kalınlığında kaplanır [www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/chromium-nitride-crn.html].

Kaplama malzemesi olarak kullanılan TiN kromdan üç kat daha sert, inert ve kararlı bir materyaldir. Ayrıca TiN titanyumun karbür formundan da oldukça serttir. Metalik altın rengi bir görünüme sahiptir ve elektriksel olarak iletkenidir. Taban metale moleküler bağlarla bağlandığından oldukça güçlü adezyon sağlar. PVD kaplama tekniği ile kaplanacak materyalin köşe bölgelerinde birikme yapmaksızın uniform olarak kaplanabilir. Farklı kalınlıklarda kaplanabilmesine karşın düşük yorulma ve yüksek basma gerilmesi sağladığından genel olarak 3 mikron kalınlığında kaplanır. Çeşitli taban materyaller üzerine yoğun ve porsuz bir kaplama olarak uygulanabilir. TiN 600°C civarında yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılabilmektedir. Birçok kimyasala karşı inert ve oksitlenmeyen bir yapı sağlayan TiN korozyon direncini geliştirir ancak taban materyal üzerinde mükemmel bir kapsül sağlamaz. Kaplanmamış materyale göre kullanım ömrünü 3-10 kat artırır [www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/titanium-nitride-tin.html].

Kaplama malzemesi olarak kullanılan alüminyum titanyum nitrür(AlTiN), TiN tabakaya alüminyum ilavesi ile elde edilir ve kaplamanın sertliğinin artırır. TiN den, titanyumun karbür formundan ve kromdan oldukça serttir. Ancak TiN'ın kullanılabildiği her ortamda kullanılamaz. AlTiN 800°C civarında yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılabilmektedir. AlTiN tek bir molekül değildir. TiAl, TiN ve AlN bileşiklerini karmaşık bir kristalin matrikste bulundurabilmektedir. Moleküler bağ oluşumu ile güçlü adezyon sağlar ve çeşitli altlık materyal üzerine uniform bir tabaka olarak kaplanabilir. Koyu gri metalik renkli görünüşte ve AlN fazının bulunmadığı durumda elektriksel olarak iletkenidir. Çeşitli taban materyaller üzerine yoğun ve porsuz bir kaplama olarak uygulanabilir. Yüksek sıcaklıkta

yüzeyde oluşan Al_2O_3 ince yüzey filmi sert, düşük sürtünmeli ve oksidasyona dirençli bir formdur [www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/tialn.html].

Kaplama malzemesi olarak kullanılan nikel taban metal üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmaktadır. Nikel korozyona karşı olan yüksek direnci ve kaplama işlemi ile elde edilen çok sayıda eriyiğin ortaya çıkması nedeniyle elektrolitik olarak en sık kaplanan metaldir. Genellikle nikel kaplamadan önce kaplanan bakır sayesinde taban metal ile nikel arasındaki adezyonu arttıran bir astar oluşturulur ve bu sayede kaplamanın kullanım ömrü arttırılır [www.yuzeyislemeler.com/08kitap/nikel-kaplama.htm].

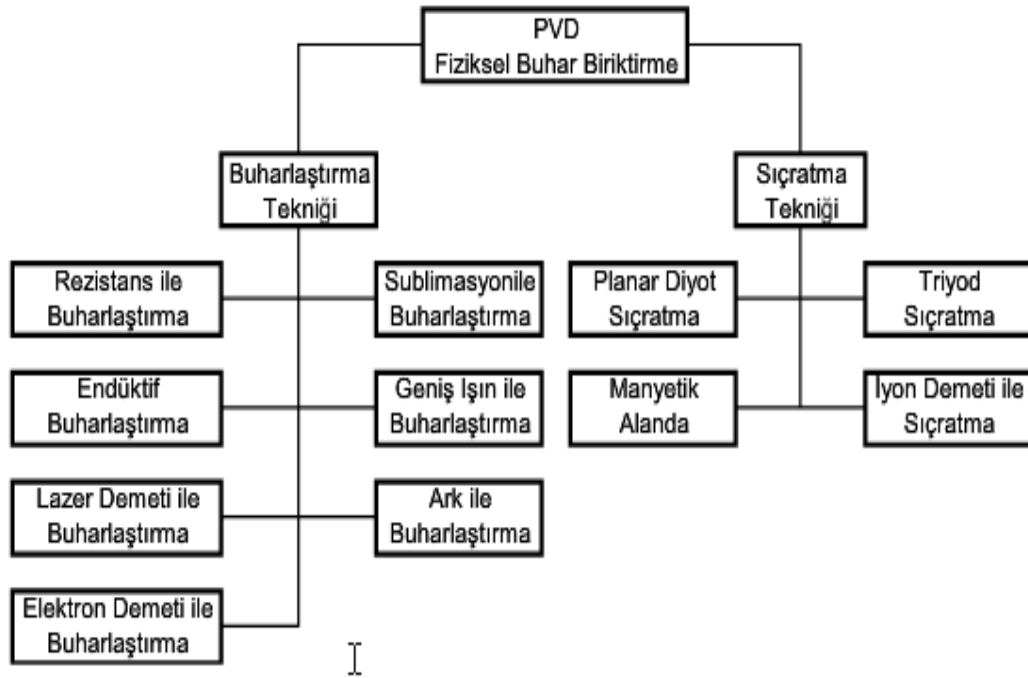
6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD) Yöntemi ile Korozyona Dirençli Tabaka Oluşumu

Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD, Physical vapor deposition) yöntemi yüksek sıcaklıkta vakum altında bulundurulmuş kaplama malzemesi yüzeyindeki atomların buharlaştırılarak kaplama yapılacak yüzeyde atomik veya iyonik bileşikler şeklinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır.

Kaplama materyali sıvı ya da katı halden atom ya da molekül formda buharlaştırılarak vakum ya da düşük basınç altında bulunan yüzeye biriktirilmesi yolu ile gerçekleştirilir. İlk kullanılan PVD yöntemi olan buharlaştırma tekniğinde vakum çemberi içerisinde elektron ışını ile kaplama malzemesi bloğunun eritilmesi ve buharlaştırılması ile sürekli buhar oluşumu sağlanır. Kaplanacak malzemenin biriktirilmesi için buharlaştırma yerine sıçratılarak püskürtülmeside mümkündür. Püskürtme tekniğinde malzemenin kaynaktan çıkan yüksek voltaj ile hızlandırılmış gaz iyonlarının kaplanacak yüzeye bombardıman edilmesi sağlanır. Atomlar, gelen iyonlar ve kaynak arasındaki momentum transferi yardımı ile kaynaktan ayrılırlar. Bu partiküller vakum çemberini geçerek kaplanacak yüzeye birikirler [Kalkan, 2008].

PVD kaplama işlemi kaplanacak olan malzemenin buharlaştırılmasında kullanılan kaynağa bağlı olarak ve sıçratma işleminin sağlandığı ortama bağlı olarak

gruplandırılmaktadır. Şekil 6.1.'de PVD kaplama tekniklerinin uygulama tekniklerinin gruplandırılması şematik olarak görülmektedir.



Şekil 6.1. Fiziksel buhar biriktirme uygulama teknikleri [Kalkan, 2008].

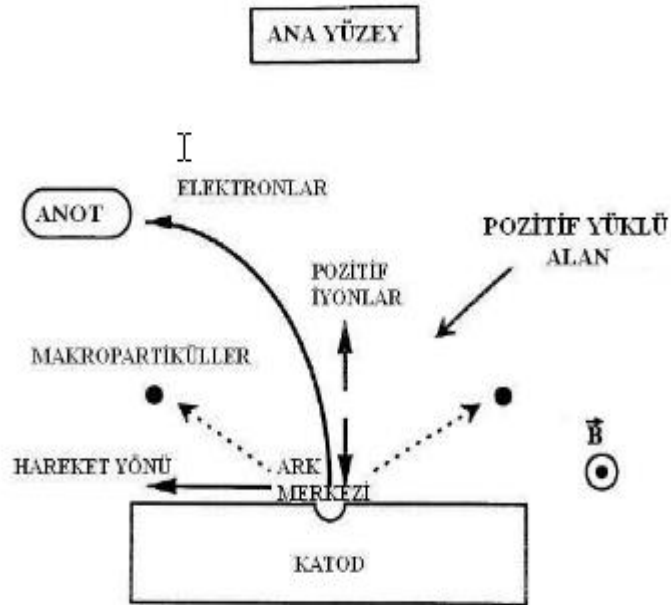
Metal bipolar tabaka malzemesi olarak üzerinde çalışılan 304, 316 kalite çeliklerin ve yumuşak demirin CrN, TiN, AlTiN kaplamaları katodik arklı PVD tekniği ile yapılmıştır.

6.2.1. Katodik Arklı PVD Tekniği

Katodik arklı PVD tekniğinde buhar fazının elde edileceği malzeme vakum odasına katod olarak asılırken, kaplanacak olan malzemeler anot olarak asılırlar. Sisteme uygulanan düşük voltajın (20-30v) ve yüksek akımın etkisi ile katot yüzeyinde ark meydana gelir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması bu noktalarda erimeleri ve buharlaşmaları meydana getirir. Bu sayede elde edilen buhar fazı, katot önünde yüksek elektron yoğunluğunun olduğu bölgelerde çarpışmalara maruz kalarak hızlı bir şekilde iyonize olur ve oluşan iyonlar, üniform olmayan potansiyel dağılımı ve plazma genişlemesi nedeniyle bu bölgeden hızlı bir şekilde taşınırlar. Kaplamanın yapısını değiştiren

temel değişkenler; kaplanacak parçanın yapısı, uygulama basıncı, kaplama sıcaklığı, kaplama kalınlığı ve atom enerjileridir [Kalkan, 2008].

Şekil 6.2.'de PVD uygulama tekniklerinden biri olan katodik ark ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 6.2 Katodik ark ile buharlaştırma yöntemi şematik gösterimi [Kalkan, 2008].

Katodik ark buharlaştırma yönteminin avantajları arasında kaplama elemanlarının yüksek oranda iyonize edilebilmesi, karmaşık şekilli parçalar üzerinde yeterli homojenlikte kaplama yapılabilmesi, katotun uzun süre kullanılabilmesi, basit güç kaynağı ünitelerinin yeterli olması sayılabilir.

Bu yöntemin en büyük dezavantajı katot yüzeyinde oluşan arkın etkisi ile 0,1-100mm boyutlarındaki makro partiküllerin kütsel olarak kopması neticesinde kaplama yüzeyinde nadiren de olsa damlacık olarak anılan hataların oluşabilmesidir. Bu hataların önüne geçilebilmesi için katotların arkasına kuvvetli mıknatıslar yerleştirilmektedir. Mıknatısların oluşturduğu manyetik alan, iyon gibi yüklü partiküllerin üzerinde etkili olurken yüksüz partiküller üzerinde etkisi yoktur. Bu farklılık ile manyetik alan sistemde iyonlar ile makro partiküller arasında filtre

görevi görür. Bu sayede iyonların hızları artar, kaplama süresi kısalmış ve film yüzeyine düşen makro partikül sayısı minimuma indirilir. Ark karakteristiğine göre katodik ark yöntemi rasgele ark, kontrollü ark ve manyetik alan odaklamalı ark şeklinde uygulanabilmektedir [Kalkan, 2008].

6.3. Elektrokimyasal Kaplama Tekniği ile Korozyona Dirençli Tabaka Oluşumu

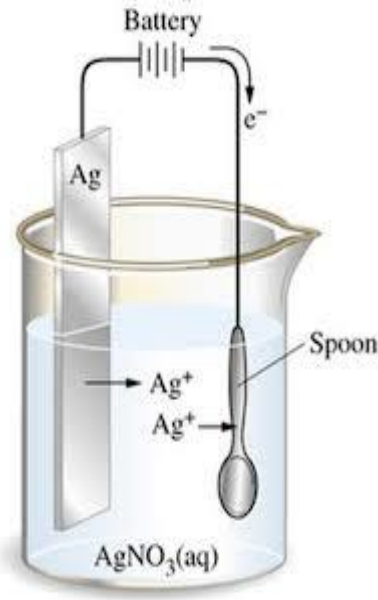
Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içinde metal iyonlarını elektrik akımı ile katot üzerine çöktürmektir. Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur.

Elektrolitik olarak kaplama banyosunda kaplanacak metal uygun bir elektrolit içerisinde katot olarak bağlanır. Çöktürülen metal iyonları, çözünen anotlu bir sistemde anot olarak kullanılan metal plakadan indirgenerek elektrolite geçebilir, ya da çözünmez anotlu bir sistemde elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilebilirler. Bir metal kaplama banyosunda elektrolit, normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltidir. Elektrolitte metali iyonik halde bulundurma en basit yolu, o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Elektrolit içinde kaplanacak metal iyonlarının yanı sıra , iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlarda bulunur. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks yapabilirler.

Ayrıca değişik amaçlara hizmet eden bazı organik kimyasallar kaplama banyosunda bulunabilir. Bu organik katkıları, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler, yüzeydeki akım yoğunluğu dağılımını düzenler, metalin örtücülüğünü artırır, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önler.

Elektriksel araçlar ise; ana güç kaynağından gerekli düşük gerilim ve doğru akım sağlamak amacıyla kullanılan gerilim düşürücü ve dönüştürücü araçlardır. Elektrolitik kaplamada kaplama kalınlığı akım şiddeti ve geçen zamana bağlıdır. İşlemin süresi ve verimliliği katottaki akımın yoğunluğu ile ters orantılıdır [Gezerman, 2007].

Şekil 6.3 'de basit bir elektrokimyasal kaplama ünitesi şematik olarak görülmektedir. Galvanik seride pozitif elektrot potansiyeline sahip metallerin, korozyon direnci düşük metaller üzerine kaplama olarak kaplanması metalin korozyon direncini geliştirmektedir.



Şekil 6.3. Elektrokimyasal kaplama yöntemi şematik gösterimi

Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce yalnızca yağ ve pislikten değil fakat aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakaların giderilmesi gereklidir. Temizlemedeki ilk adım yağ ve pisliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir. Temizleme işleminde en fazla kullanılan çözücü trikloretilendir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir fakat genellikle sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum metasilikat ve sodyum siyanür kullanılır [www.galvanoteknik.org].

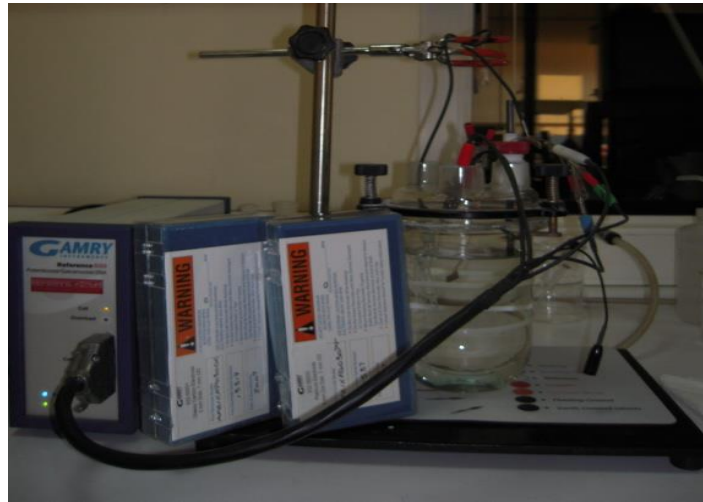
Metal bipolar tabaka malzemesi olarak üzerinde çalışılan 304, 316 kalite çeliklerin ve yumuşak demirin yüzeyine uygulanan nikel kaplamalar elektrokimyasal kaplama tekniği ile yapılmıştır.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar ve deneysel çalışmaların sonuçları, ayrıca sonuçlara ilişkin irdelenme ve tartışmalar bulunmaktadır.

7.1. Korozyon Test Ortamı ve Korozyon Test Sonuçları

Korozyon testlerinde Şekil 6.1’de görülen Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvano Stat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Cihazda karşıt elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak KCl eriğine daldırılmış Hg/Hg₂Cl₂ doygun kalomel kullanılmaktadır. Korozyon hızı ölçümleri alınması sırasında kullanılan tarama aralığı -0,4V ile 0,4V arasında iken, tarama hızı 1mVs⁻¹dir.

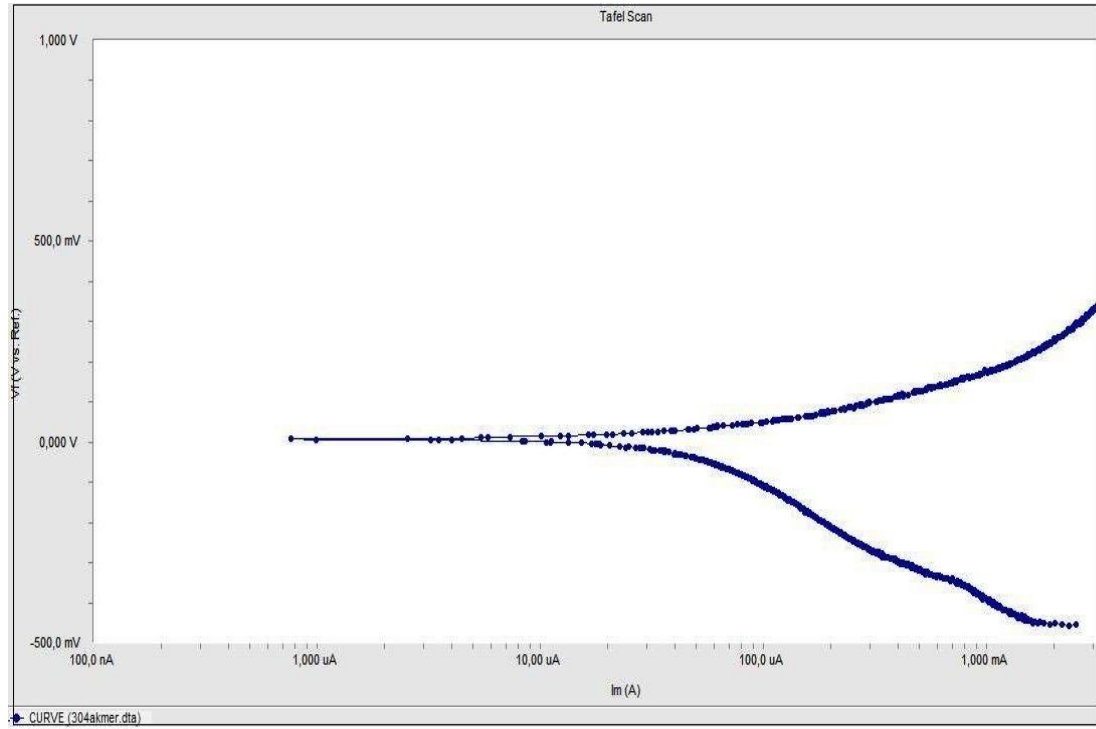


Şekil 7.1. Korozyon hızı ölçümü test düzeneği

Cihazda referans elektrot olarak kullanılan doygun kalomel ancak 100°C sıcaklığa kadar olan ortamlarda korozyon hızı ölçümü alınmasında kullanılabilir. Bu nedenle kaplanmış ve kaplanmamış numuneler 1M’lik H₃PO₄ ortamında 80°C’de korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Ortam sıcaklığı ve ortamdaki asit derişimi HTPeM’in gerçek çalışma ortamından düşük olsa da, PVD kaplama ve elektrokimyasal nikel kaplama sonrasında metallerin korozyon direncindeki gelişmeyi göstermesi açısından yeterli olacağı kabul edilmiştir. Ancak artan asit derişiminin ve sıcaklığın korozyon hızını arttırdığı unutulmamalıdır. Bu bölümde 304 ve 316 kalite çelikler ve yumuşak demir taban metallerine ait, ayrıca bu

taban metallerin yüzeylerine PVD kaplama tekniği ile CrN, TiN, AlTiN ve elektrokimyasal kaplama yöntemiyle nikel kaplanmış numunelere ait tafel eğrileri ile korozyon test sonuçları verilmiştir.

Şekil 7.2.'de 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi, Tablo 7.1.'de ise 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 7.2. 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

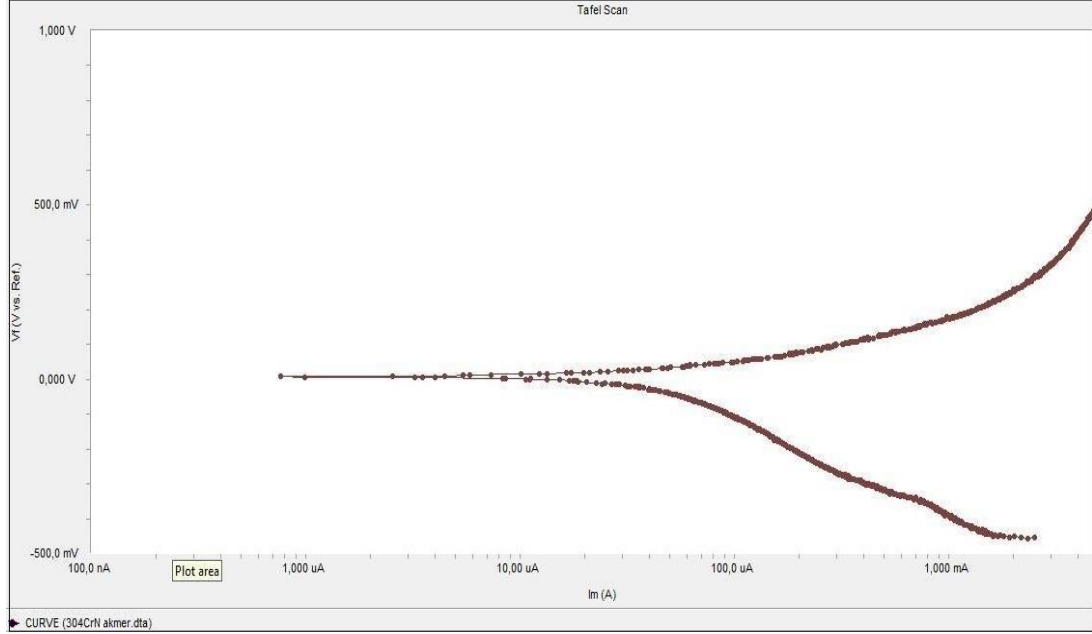
Tablo 7.1. 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

304-kaplamasız	
I kor	49,40 μ A
Ekor	6,61mV
Korozyon hızı	2,726 mpy

Kaplamasız halde bulunan 304 kalite çeliğin belirlenen ortamındaki korozyon akım yoğunluğu 49,40 μ A olarak belirlenmiş, korozyon hızı tafel ekstraplasyon yöntemi ile 2,726 mpy(mil-inç per year) olarak hesaplanmıştır.

Şekil 7.3.'da CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi, Tablo 7.2.'de ise CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmektedir. CrN kaplamasının

304 kalite çeliğe uygulanmasıyla kaplamasız taban metal ile kıyaslandığında, korozyon akım yoğunluğunun $49,40\mu\text{A}$ 'den $5,47\mu\text{A}$ ' e, korozyon hızının ise $2,726\text{ mpy}$ 'den $498,7 \cdot 10^{-3}\text{ mpy}$ ' ye düştüğü görülmektedir.

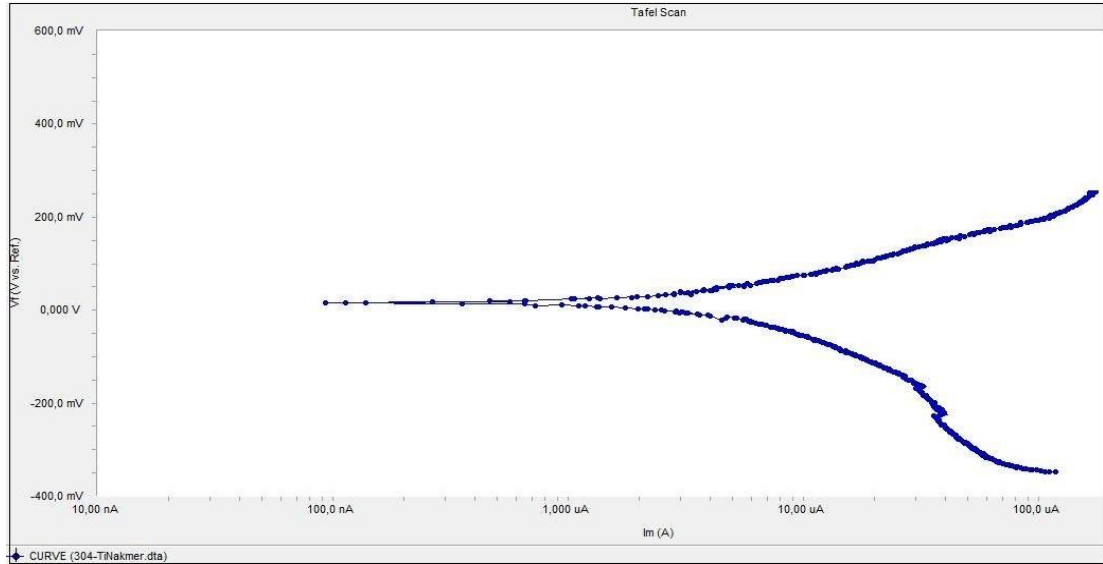


Şekil 7.3. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.2. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

CrN Kaplı 304 (304-CrN)	
I kor	$5,47\mu\text{A}$
Ekor	$8,63\text{mV}$
Korozyon hızı	$498,7 \cdot 10^{-3}\text{ mpy}$

Aşağıdaki Şekil 7.4.'de TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 7.3.'de TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları gösterilmektedir. Kaplamasız taban metal ile kıyaslandığında, TiN kaplamasının 304 kalite çelik yüzeyine uygulanmasıyla korozyon akım yoğunluğunun $49,40\mu\text{A}$ 'den $5,57\mu\text{A}$ 'e, korozyon hızının ise $2,726\text{ mpy}$ 'den $744,7 \cdot 10^{-3}\text{ mpy}$ ' ye düştüğü görülmektedir.

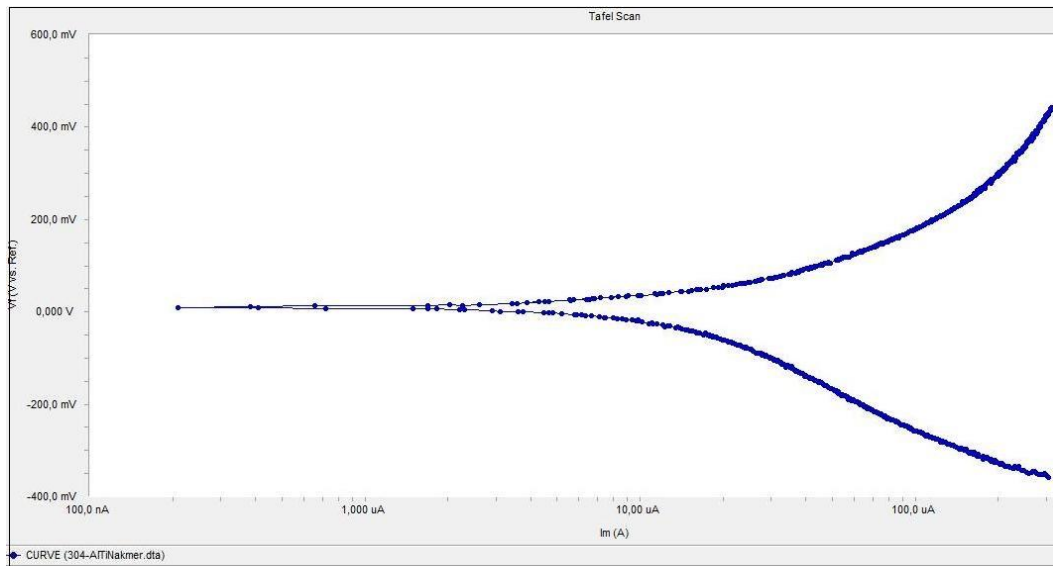


Şekil 7.4. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.3. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

TiN kaplı 304 (304-TiN)	
I kor	5,57 μ A
Ekor	18,10mV
Korozyon hızı	744,7.10 ⁻³ mpy

Şekil 7.5’de AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi, Tablo 7.4’de ise AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları gösterilmektedir.



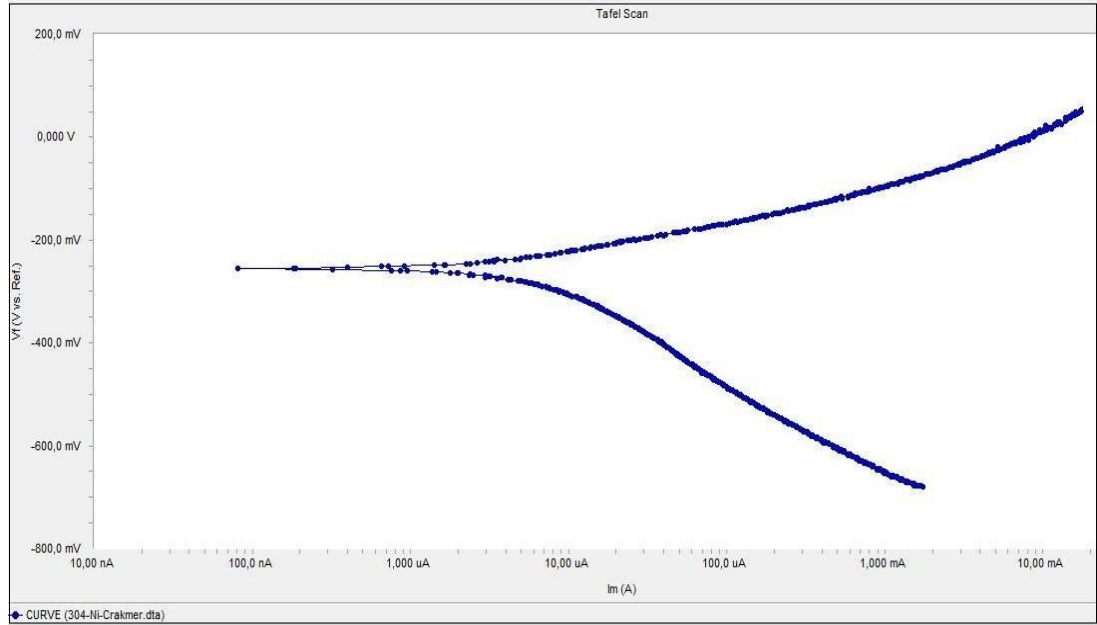
Şekil 7.5. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.4. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

AlTiN kaplı 304 (304-AlTiN)	
I kor	17,6 μ A
Ekor	-10,4mV
Korozyon hızı	1,679mpy

Kaplamasız taban metal ile kıyaslandığında, AlTiN kaplamasının 304 kalite çelik yüzeyine uygulanması sonrasında korozyon akım yoğunluğunun 49,40 μ A'den 17,6 μ A'e, korozyon hızının ise 2,726 mpy'den 1,679mpy' ye düştüğü görülmektedir.

Şekil 7.6.'de Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi, Tablo 7.5.'de ise Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmektedir.



Şekil 7.6. Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

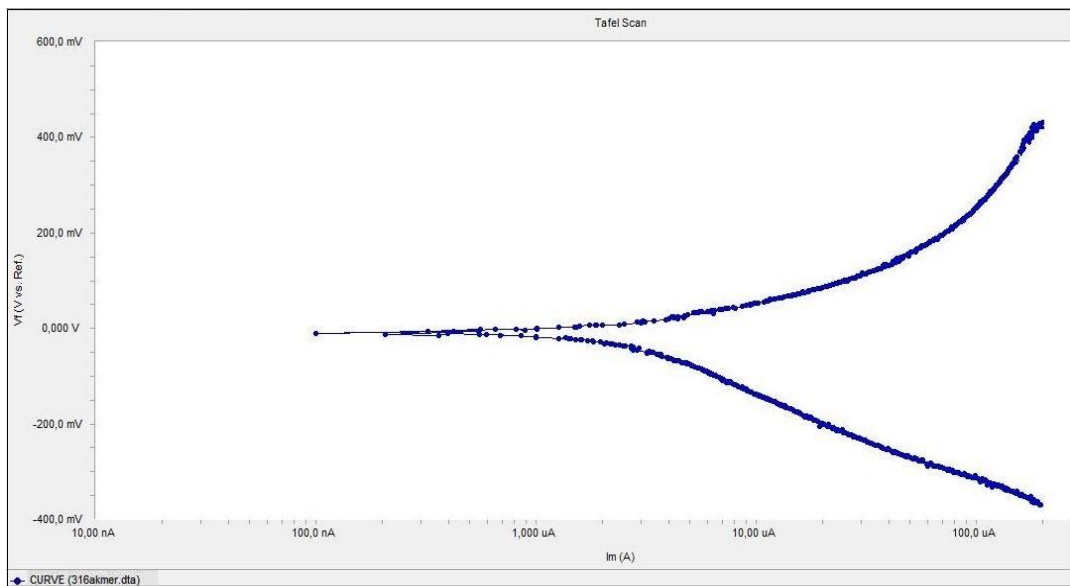
Tablo 7.5. Ni kaplı 304 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

Ni kaplı 304 (304-Ni)	
I kor	5,21 μ A
Ekor	-247mV
Korozyon hızı	923,9.10-3 mpy

Kaplamasız taban metal ile kıyaslandığında, nikel kaplamasının 304 kalite çelik yüzeyine uygulanmasıyla korozyon akım yoğunluğunun $49,40\mu\text{A}$ 'den $5,21\mu\text{A}$ e, korozyon hızının ise $2,726\text{ mpy}$ 'den $923,9 \cdot 10^{-3}\text{ mpy}$ ' ye düştüğü görülmektedir.

304 kalite çeliğin tafel eğrileri ve tafel eğrilerinin kararlı olduğu uygun bölgelerden tafel ekstrapolasyon yöntemine göre hesaplanmış korozyon hızları karşılaştırıldığında, herbir kaplama işleminin 304 kalite çeliğin korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. CrN'ın korozyon direncini en yüksek düzeyde artırırken, en düşük artışı yapısındaki alüminyumun galvanik serideki negatif elektrot potansiyeli değeri nedeniyle AlTiN'ın gösterdiği görülmüştür. 304 kalite çeliğin herbir kaplamanın altında taban metal olarak kullanıldığı deneysel çalışmanın bu bölümünde, farklı kaplamalar sonucunda elde edilen korozyon direnç sıralaması şu şekildedir: $304\text{-CrN} > 304\text{-TiN} > 304\text{-Ni} > 304\text{-AlTiN} > 304(\text{kaplamasız})$

Aşağıda Şekil 7.7.'de 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 7.6'da 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmektedir. Şekil 7.7.'de tafel eğrisi bulunan kaplamasız 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğu $4,710\mu\text{A}$ olarak ölçülmüş ve korozyon hızı $834,8 \cdot 10^{-3}\text{ mpy}$ olarak tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğunun ve hızının 304 kalite çelikten düşük olması yapısında bulunan nikel miktarının artması ve molibden varlığından kaynaklanmaktadır.

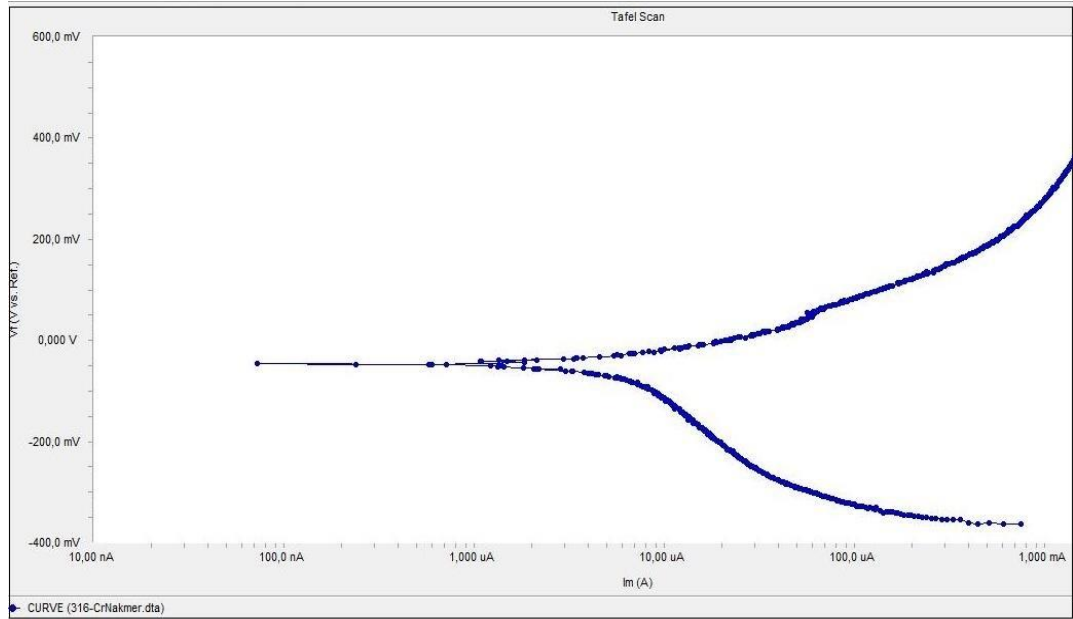


Şekil 7.7. 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.6. 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

316 (kaplamasız)	
I kor	4,710 μ A
Ekor	-249mV
Korozyon hızı	834,8.10 ⁻³ mpy

Şekil 7.8’de CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 6.7’de CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmektedir. CrN kaplamanın yüzeye uygulanması sonucunda kaplamasız 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğunun 4,710 μ A’dan 1,8 μ A’e, korozyon hızının ise 834,8.10⁻³mpy’dan 17,82.10⁻³mpy’ye düştüğü belirlenmiştir. CrN kaplamanın 316 kalite çelik gibi kaplamasız korozyon direncide oldukça yüksek olan bir taban metalin bile korozyon direncini geliştirdiği görülmektedir.

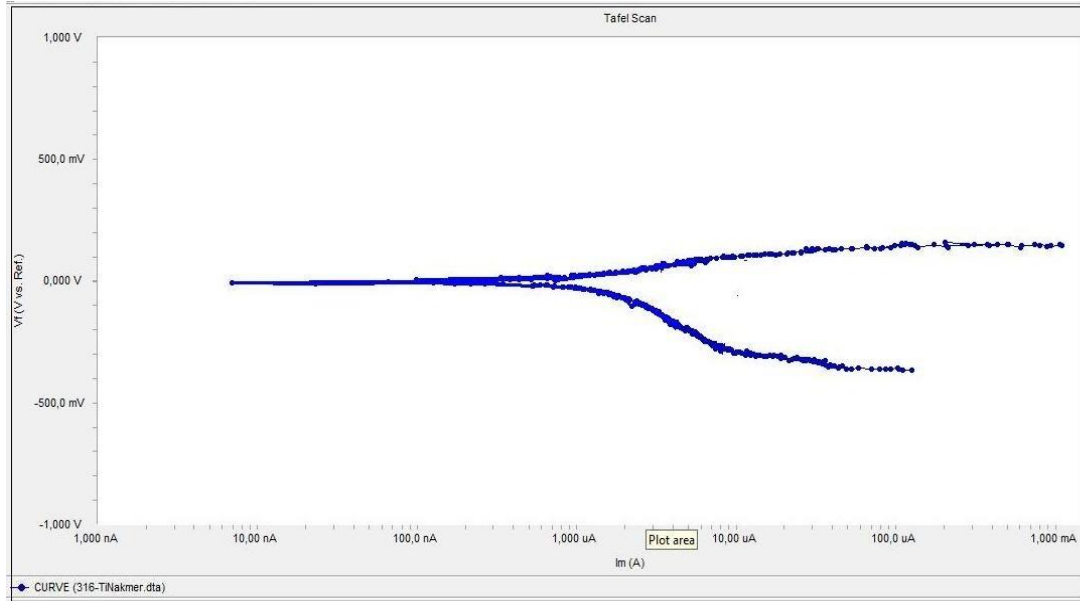


Şekil 7.8. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.7. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

CrN kaplı 316 (316-CrN)	
I kor	1,8 μ A
Ekor	-76,3mV
Korozyon hızı	17,82.10 ⁻³ mpy

Şekil 7.9.'da TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 7.8.'de TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.9. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

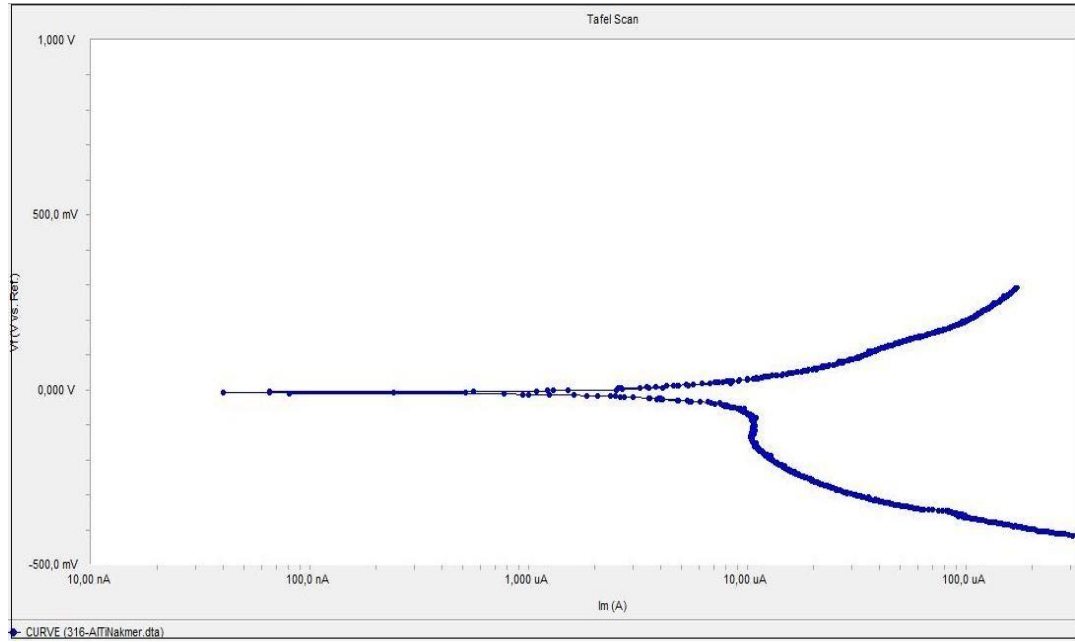
Tablo 7.8. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

TiN kaplı 316 (316-TiN)	
I kor	2,470 μ A
Ekor	-2,2mV
Korozyon hızı	206,8.10 ⁻³ mpy

TiN kaplamanın yüzeye uygulanması sonucunda kaplamasız 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğunun 4,710 μ A'den 2,470 μ A'e, korozyon hızının ise 834,8.10⁻³mpy'den 206,8.10⁻³mpy'ye düştüğü belirlenmiştir. CrN kaplamanın 316 kalite çelik gibi kaplamasız korozyon direncide oldukça yüksek olan bir taban metalin bile korozyon direncini geliştirdiği görülmektedir.

Aşağıdaki Şekil 7.10'de AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 7.9.'da AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları görülmektedir. AlTiN kaplamanın uygulanması sonucunda 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğunun 4,710 μ A'den 12,40 μ A'e, korozyon hızının ise 834,8.10⁻³mpy'den 1,335mpy'ye artış gösterdiği belirlenmiştir. Zaten kaplamasız haldeki korozyon

direnci oldukça yüksek olan 316 kalite çelik üzerine uygulanan AlTiN kaplamanın yapısındaki alimünyumun galvanik serideki negatif elektrot potansiyeli değeri nedeniyle istenilen korozyon direnci artışını sağlayamadığı görülmüştür. Korozyon direncindeki negatif değişim TiN kaplamanın, kaplamasız korozyon direnci yüksek olan taban metal ile kullanımının mantıklı olmadığını göstermektedir.



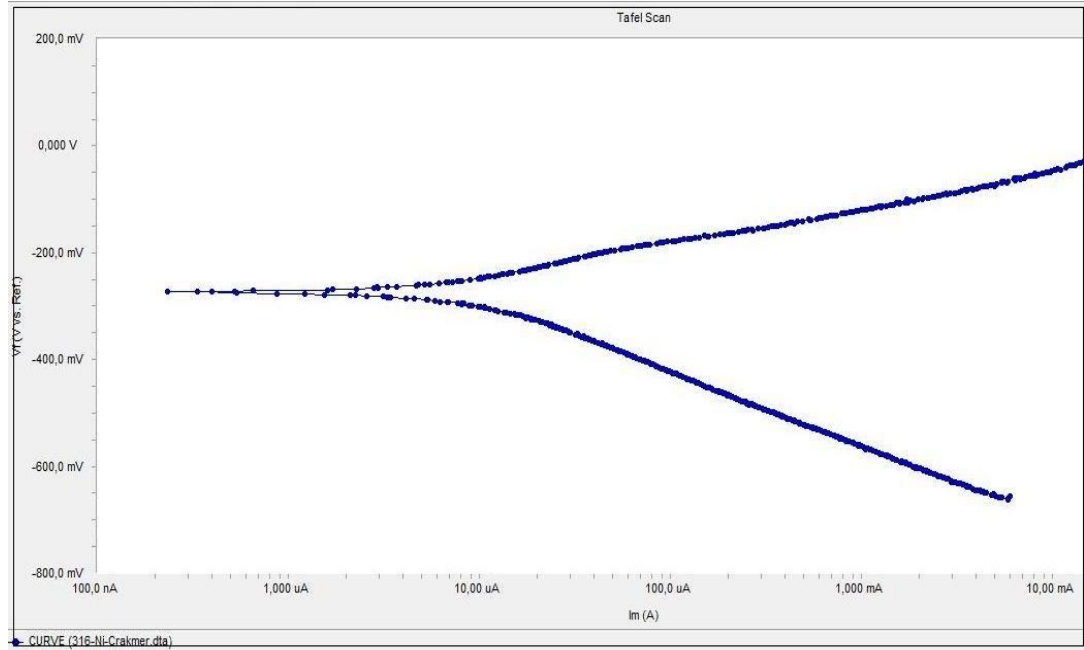
Şekil 7.10. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.9. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

AlTiN kaplı 316 (316-AlTiN)	
I kor	12,40 μ A
Ekor	-7,66mV
Korozyon hızı	1,335mpy

Şekil 7.11.'de Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi ve Tablo 7.10.'da Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları verilmiştir. Ni kaplamanın uygulanması sonucunda 316 kalite çeliğin korozyon akım yoğunluğunun 4,710 μ A'den 3,620 μ A'e, korozyon hızının ise 834,8.10⁻³mpy'den 419. 10⁻³ mpy'ye düştüğü belirlenmiştir. PVD kaplamaya göre daha yaygın ve ucuz bir kaplama yöntemi olan elektrokimyasal kaplama yöntemi ile kaplanmış olan nikel kaplamanın,

kaplamasız korozyon direnci yüksek olan 316 kalite çeliğin korozyon direncini geliştirdiği görülmektedir.



Şekil 7.11. Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait tafel eğrisi

Tablo 7.10. Ni kaplı 316 kalite çeliğe ait korozyon test sonuçları

Ni Kaplı 316 (316-Ni)	
I kor	3,620 μ A
Ekor	-10,50mV
Korozyon hızı	419. 10 ⁻³ mpy

316 kalite çeliğin tafel eğrileri ve tafel eğrilerinin kararlı olduğu uygun bölgelerden tafel ekstrapolasyon yöntemine göre hesaplanmış korozyon hızları karşılaştırıldığında CrN, TiN ve Ni kaplamaların 316 kalite çeliğin korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. 316 kalite çelik kaplanmamış olarak kullanıldığında bile yapısındaki yüksek nikel, krom ve korozyon direncinde önemli artış sağlayan molibden nedeniyle korozyon direnci zaten oldukça iyidir. Kaplanmamış 316 ve 304 kalite çelikler karşılaştırıldıklarında 316 kalite çeliğin korozyon hızının $834,8 \cdot 10^{-3}$ mpy iken, 304 kalite çeliğin korozyon hızının ise 2,726 mpy olduğu görülmektedir. Bu durum kaplamanın korozyon direncini geliştirici etkisi olduğunu ancak korozyon

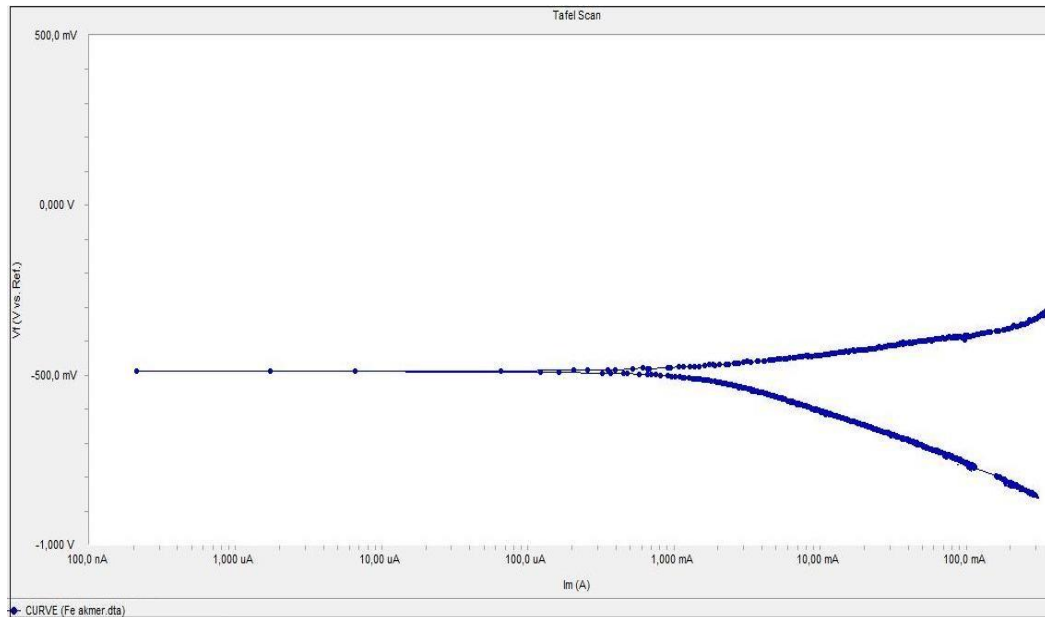
direnci yüksek taban metal kullanımı ile elde edilen sonuçların daha iyi olduğunu göstermektedir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan CrN, TiN, Ni kaplamalar 316 kalite çeliğin korozyon direncini geliştirirken, AlTiN kaplamanın 316 kalite çeliğin korozyon direncini geliştirmediği görülmüştür. AlTiN yapısındaki Al galvanik seride negatif elektrot potansiyele sahip bir elementtir. Titanyumun aliminyum ile TiN nileşiminin kübik yapısı içinde kısmi yer değiştirmesi korozyon direncinde düşüşe neden olur [Wang et al. , 2010]. Bu nedenle AlTiN tabaksının sağladığı korozyon direnci zaten iyi korozyon direnci gösteren 316 kalite çeliğin korozyon direncini arttıramamıştır.

316 kalite çeliğin herbir kaplamanın altında taban metal olarak kullanıldığı deneysel çalışmanın bu bölümünde, farklı kaplamalar sonucunda elde edilen korozyon direnç sıralaması şu şekildedir:

$$316\text{-CrN} > 316\text{-TiN} > 316\text{-Ni} > 316(\text{kaplamasız}) > 316\text{-AlTiN}$$

Şekil 7.12’de yumuşak demire ait tafel eğrisi ve Tablo 7.11’de yumuşak demire ait korozyon test sonuçları verilmektedir.



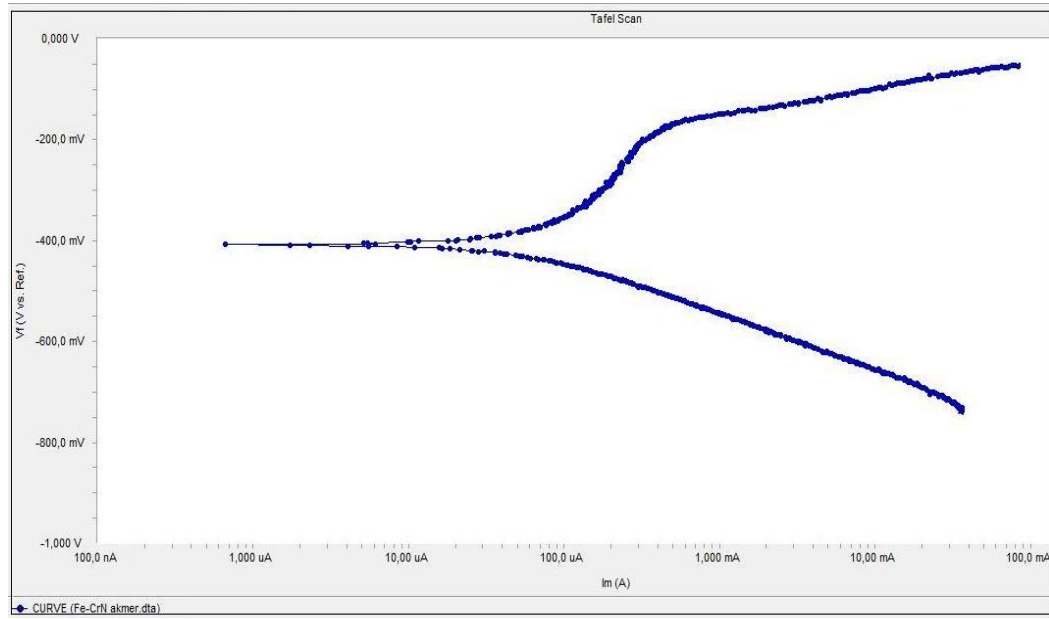
Şekil 7.12. Yumuşak demire ait tafel eğrisi

Tablo 7.11. Yumuşak demire ait korozyon test sonuçları

Fe (kaplamasız)	
I kor	1,350mA
Ekor	-487mV
Korozyon hızı	74,28mpy

Yüzeyinde herhangi bir kaplama bulunmayan demirin korozyon akım yoğunluğu 1,350mA, korozyon hızı ise 74,28mpy olarak belirlenmiştir. Demirin negatif elektrot potansiyeli göstermesi nedeniyle asidik ortamda oldukça hızlı korozyona uğradığı görülmektedir

Şekil 7.13’de CrN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrileri ve Tablo 7.12’de CrN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları bulunmaktadır.



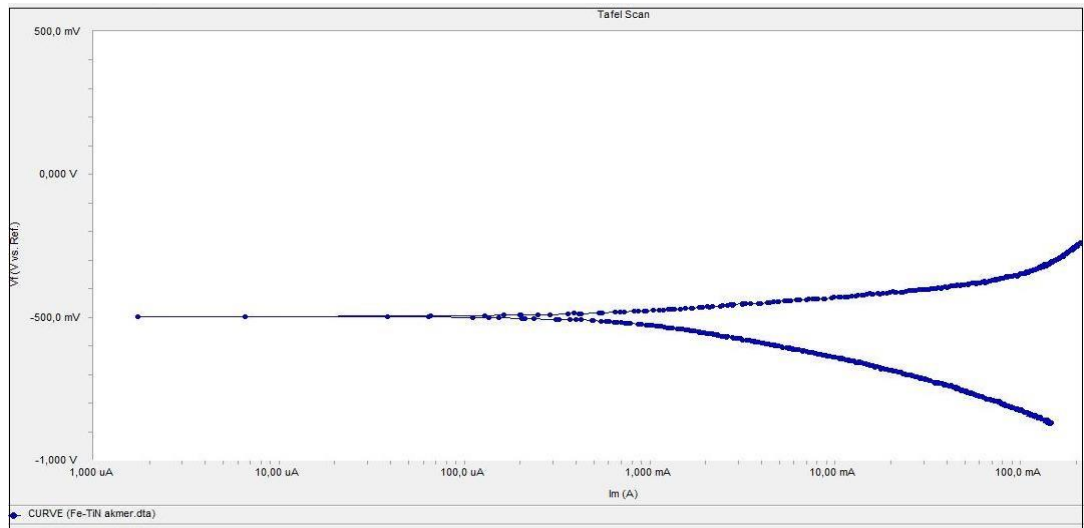
Şekil 7.13. CrN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi

Tablo 7.12 CrN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları

CrN kaplı Fe (Fe-CrN)	
I kor	91μA
Ekor	-409mV
Korozyon hızı	4,847mpy

Tablo 7.12’de CrN kaplamanın uygulanması sonucunda yumuşak demirin korozyon akım yoğunluğunun 1,350mA’dan 91 μ A’e, korozyon hızı ise 74,28mpy’dan 4,847mpy’e düştüğü belirlenmiştir. CrN kaplamanın taban metal olarak korozyona oldukça yatkın metallerle kullanıldığında da korozyon direncini büyük ölçüde geliştirdiği görülmektedir. Ancak CrN kaplanmış yumuşak demirin korozyon hızının, yine CrN ile kaplanmış 316 ve 304 kalite çeliklerin korozyon hızından oldukça büyüktür. Bu durum PVD kaplama tekniğinde kolonsal büyüme gözlenmesi nedeniyle kaplamanın yüzeyde tam bir kapsül oluşturamamasından ve taban metalin yoğun korozyonun sonuçları etkilenmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 7.14’de TiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrileri ve Tablo 7.13.’de TiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları bulunmaktadır.



Şekil 7.14. TiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi

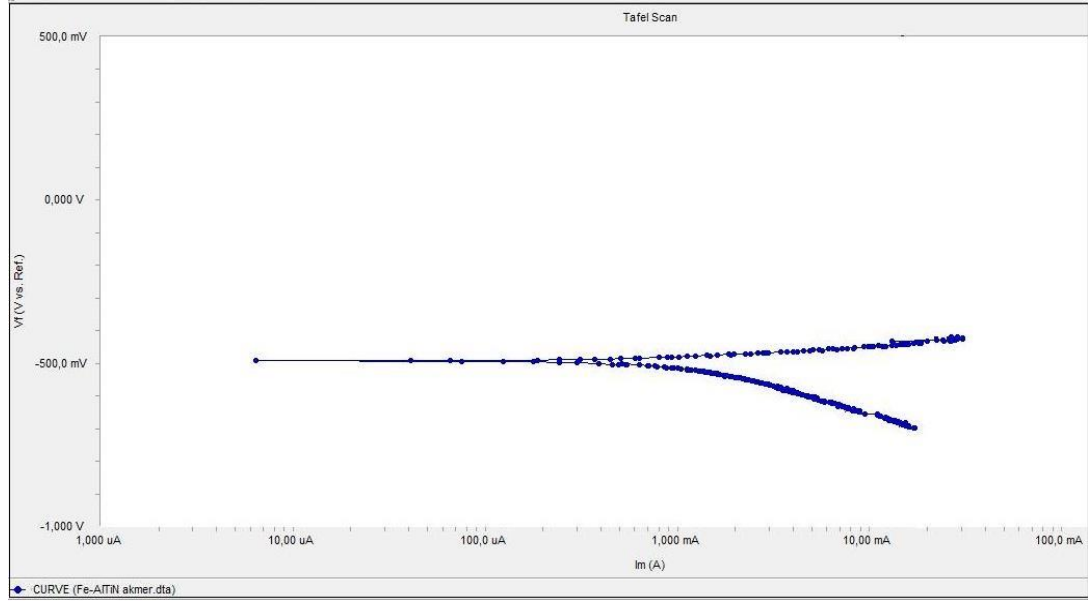
Tablo 7.13. TiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları

TiN kaplı Fe (Fe-TiN)	
I kor	641 μ A
Ekor	-494mV
Korozyon hızı	36,29mpy

Tablo 7.13.’de TiN kaplamanın uygulanması sonucunda yumuşak demirin korozyon akım yoğunluğunun 1,350mA’dan 641 μ A’e, korozyon hızı ise 74,28mpy’dan 36,29mpy’e düştüğü belirlenmiştir. TiN kaplamanın taban metal

olarak korozyona oldukça yatkın demir yüzeyine uygulanmasının korozyon direncinde gelişme sağladığı, ancak bu gelişmenin CrN kaplamanın sağlamış olduğu korozyon hızı düşüşünden az olduğu görülmektedir.

Şekil 7.15’de AlTiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrileri ve Tablo 7.14’de AlTiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları gösterilmektedir.



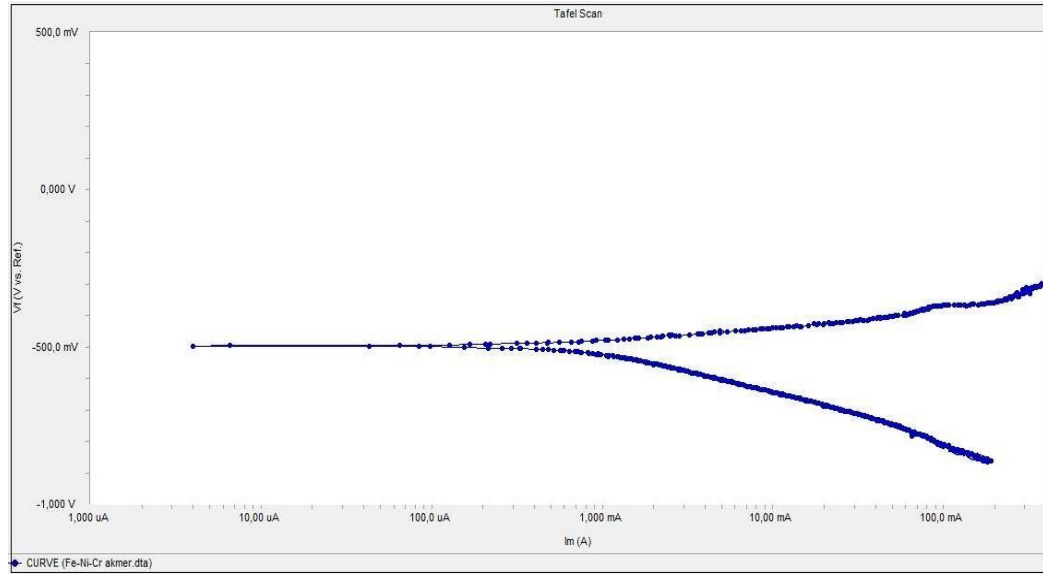
Şekil 7.15. AlTiN kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi

Tablo 7.14. AlTiN kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları

AlTiN kaplı Fe (Fe-AlTiN)	
I kor	874µA
Ekor	-493mV
Korozyon hızı	49,27mpy

Şekil 7.15’de verilen tafel eğrisin aracılığı ile AlTiN kaplamanın uygulanması sonucunda yumuşak demirin korozyon akım yoğunluğunun 1,350mA’dan 874µA’e, korozyon hızı ise 74,28mpy’dan 49,27mpy’e düştüğü belirlenmiştir. 316 kalite çelik gibi kaplamasız haldeki korozyon hızı zaten düşük taban metal ile kullanımının istenen gelişimi sağlamadığı yaptığımız çalışmada belirlen AlTiN kaplamanın, yumuşak demir gibi korozyona oldukça yatkın bir taban metal ile kullanımının korozyon direncini geliştirdiği görülmektedir.

Aşağıdaki Şekil 7.16'de Ni kaplı yumuşak demire ait tafel eğrileri ve Tablo 7.15'de Ni kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları bulunmaktadır.



Şekil 7.16. Ni kaplı yumuşak demire ait tafel eğrisi

Tablo 7.15. Ni kaplı yumuşak demire ait korozyon test sonuçları

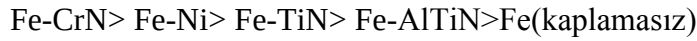
Ni kaplı Fe (Fe-Ni)	
I kor	716 μ A
Ekor	-495mV
Korozyon hızı	33,79mpy

Tablo 7.15.'de nikel kaplamanın uygulanması sonucunda yumuşak demirin korozyon akım yoğunluğunun 1,350mA'den 716 μ A'e, korozyon hızı ise 74,28mpy'den 33,79mpy'e görülmektedir. Ancak yinede taban metalin korozyon direncinin düşük olması nedeniyle korozyon hızının nikel kaplı 304 ve 316 kalite çeliğin korozyon hızından yüksek olduğu görülmektedir.

Yumuşak demir üzerine yapılan kaplamaların herbirinin oldukça düşük korozyon direnci olan demirin korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Daha önce nikel kaplamadan bahsedilirken nikelin adezyonu arttırıcı ve bu sayede kaplamanın kullanım ömrünü arttırıcı bir çeşit astar kaplama olan bakır ile birlikte kullanıldığından bahsedilmiştir. 316 ve 304 kalite çelikler üzerine yapılan nikel kaplama işleminden öncede astar kaplama olarak bakır kullanılmasına karşın en

etkili sonucun yumuşak demir ile elde edildiği korozyon direnci sıralamasından anlaşılmaktadır. Taban metal olarak yumuşak demir ile birlikte kullanıldığında nikel kaplamanın korozyon direnci CrN'dan hemen sonra, TiN'dan önce gelmektedir. Bu sonuç bize demir ile bakır arasındaki adezyonun çelikler ile olduğundan daha iyi olduğunu düşündürmektedir. Demir ile bakır arasındaki adezyon nedeniyle bakırın uniform olarak kaplanabildiği, bunda nikel kaplamanın kalitesini ve etkinliğini arttırdığı düşünülebilir.

Korozyon test sonuçlarında Ni kaplı yumuşak demirin korozyon direncinin TiN ve AlTiN kaplı yumuşak demirden yüksek olması XRD paterninde yüzeyde gözlenen daha düşük yoğunluklu demir piki ile ve SEM görüntülerindeki kaplama kalınlığı ile desteklenmektedir. Taban metal olarak yumuşak demir kullanılarak yapılan kaplamaların korozyon direnci sıralamasının şu şekilde olduğu görülmüştür:



Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde taban metal olarak korozyon direnci yüksek olan metaller kullanıldığında kaplama sonucunda oluşan korozyon direncinin daha üstün olduğu görülmektedir. Üzerinde çalışılan kaplamalar arasında en yüksek korozyon direnci sağlayan CrN kaplamanın, yumuşak demirin 74,28mpy olan korozyon hızını 4,847mpy'ye düşürürken, korozyon direnci oldukça iyi olan 316 kalite çeliğin korozyon hızını $834,8 \cdot 10^{-3}$ mpy'dan $17,82 \cdot 10^{-3}$ mpy'a düşürdüğü belirlenmiştir. Bu durum bize kaplama yüzeyinde oluşan mikro çatlakalar ve kaplamadaki kusurlar nedeniyle taban metalin korozyon direncinin sonuçlarını etkilediğini göstermektedir. TiN kaplamanın korozyon direncini geliştirmeye yönelik katkısının, CrN kaplamadan daha az olduğu hem korozyon direnci yüksek 316 kalite çelik gibi bir taban metalin, hem de korozyon direnci düşük demir gibi bir taban metallin kullanıldığı durum için doğrulanmıştır. AlTiN kaplamanın kullanımının taban metal olarak korozyon direnci yüksek olan metaller ile istenen gelişimi sağlamadığı, ancak korozyona yatkın bir taban metal yüzeyine AlTiN kaplama uygulanmasının korozyon direncini geliştirdiği deneysel sonuçlarla belirlenmiştir. Nikel kaplamanın ise elektrokimyasal olarak kaplandığı için kaplama kalınlığı daha fazla olmasına rağmen 304 ve 316 kalite çeliklerle kullanıldığında CrN ve TiN kaplamadan daha düşük performans, AlTiN kaplamadan üstün performans gösterdiği

görülmüştür. Nikel kaplamanın yumuşak demir üzerine uygulanmasının ise korozyon direncini geliştirmeye olan katkısının TiN ve AlTiN kaplamadan daha fazla olduğu görülmüş ve bunun nedeninde astar kaplama olarak kullanılan bakırın demir üzerindeki tutunumunun, çelik yüzeyindeki tutunumundan daha iyi olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Aşağıda korozyon test sonuçları karşılaştırma yapılabilmesi için birarada verilmiştir. 304 Kalite Çeliğin Taban Metal Olarak Kullanıldığı Kaplamaların Korozyon Direnci sıralaması:

304-CrN>304-TiN>304-Ni>304-AlTiN>304(kaplamasız)

316 Kalite Çeliğin Taban Metal Olarak Kullanıldığı Kaplamaların Korozyon Direnci sıralaması:

316-CrN>316-TiN>316-Ni>316(kaplamasız)>316-AlTiN

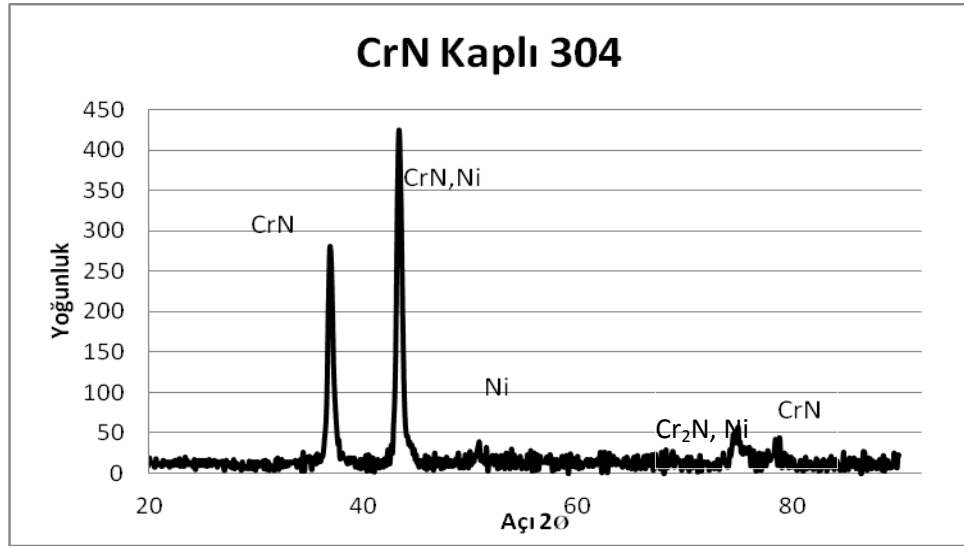
Yumuşak Demirin Taban Metal Olarak Kullanıldığı Kaplamaların Korozyon Direnci sıralaması:

Fe-CrN> Fe-Ni> Fe-TiN> Fe-AlTiN>Fe(kaplamasız)

7.2. XRD TEST SONUÇLARI

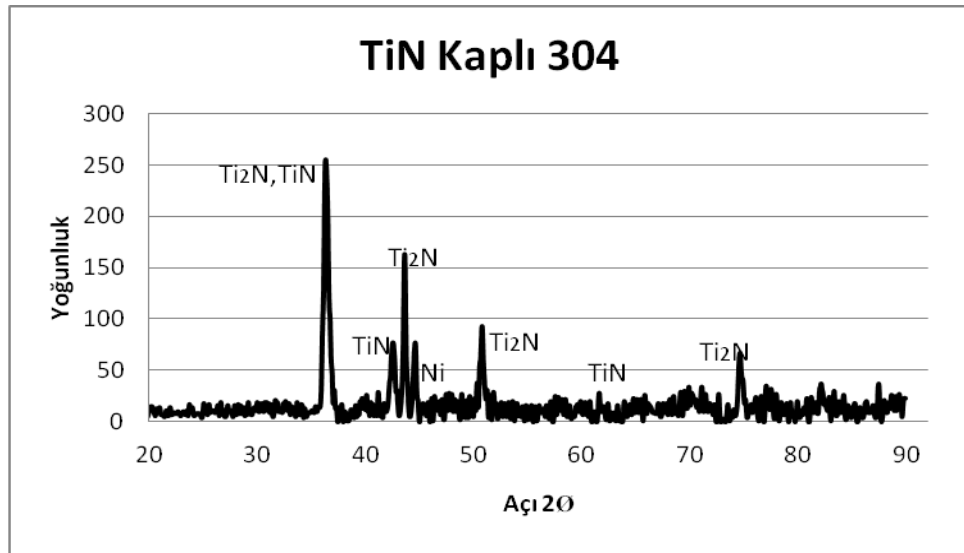
Bu bölümde 304 ve 316 kalite çelikler ve yumuşak demir taban metallerin yüzeyine PVD kaplama tekniği ile uygulanmış olan CrN, TiN, AlTiN kaplamaların ve elektrokimyasal kaplama yöntemiyle uygulanmış olan nikel kaplamanın yüzeyde oluşturduğu yapı X ışını difraksiyonu(X-Ray Diffraction, XRD) ile incelenmiştir.

Şekil 7.17’de CrN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir. Kaplama yapısında CrN piklerinin yanısıra Cr₂N piki bulunduğu ve nikel piklerinin varlığı dikkat çekmektedir. Yüzeyde görülen bu nikel pikleri 304 kalite çeliğin yapısında bulunan nikelden kaynaklanmaktadır. CrN fazlarının yanı sıra nikel piklerinin görülmesi yüzeyin tam olarak CrN ile kaplanmamış olduğunu arada mikro çatlaklar ve kaplama kusurları olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 7.17. CrN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni

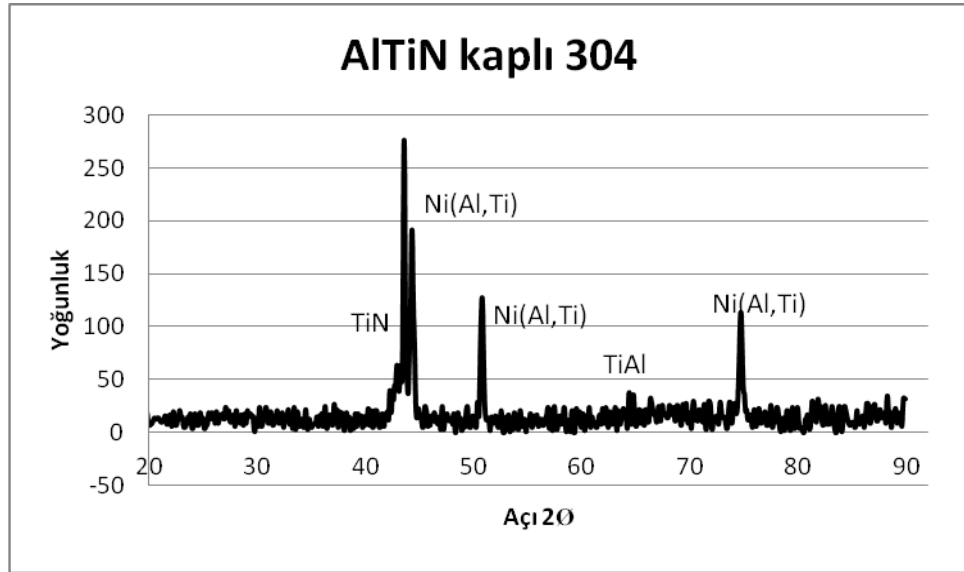
Şekil 7.18’de TiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir. Kaplama yapısında TiN ve Ti₂N fazlarının olduğu ve 304 kalite çeliğin yapısından kaynaklanan Ni pikinin varlığı görülmektedir. TiN fazlarının yanı sıra nikel piklerinin görülmesi yüzeyin tam olarak TiN ile kaplanmamış olduğunu arada mikro çatlaklar ve kaplama kusurları olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 7.18. TiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni

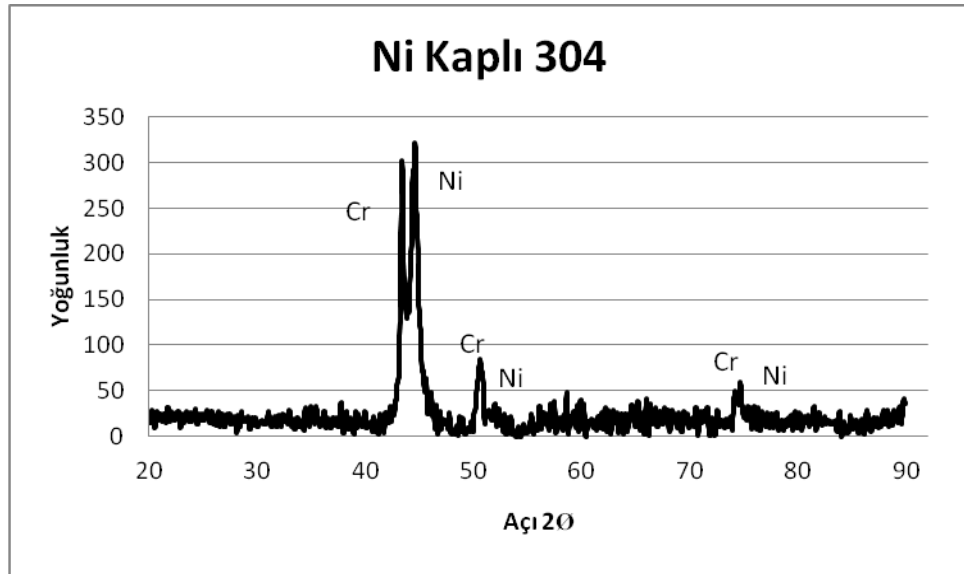
Şekil 7.19.’da AlTiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir. Kaplama yapısında aliminyum ve titanyumun genel olarak 304 kalite çeliğin

yapısındaki nikel birleştiği görülmektedir. Ayrıca TiAl ve TiN piklerinin bulunduğu, sonuç olarak yüzeyde tek bir AlTiN molekülünün olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.19. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni

Şekil 7.20’de Nikel kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir.

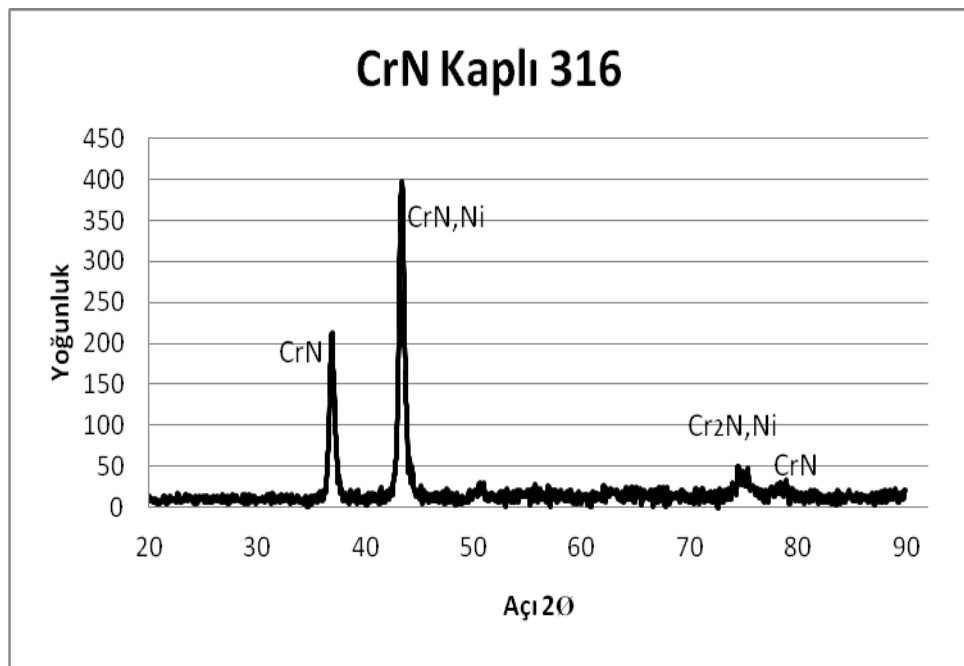


Şekil 7.20. Ni kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterni

Şekil 7.20’de yüzeyde nikel piklerinin yanısıra krom pikleride bulunmaktadır. Krom pikleri 304 kalite çeliğin yapısından gelen homojen kaplama yapılamamış bölgelere ait pikler olabileceği gibi, nikel banyosundaki safsızlıklardanda kaynaklanabilir. İlerleyen bölümlerde görüleceği gibi 316 kalite çelik ve yumuşak

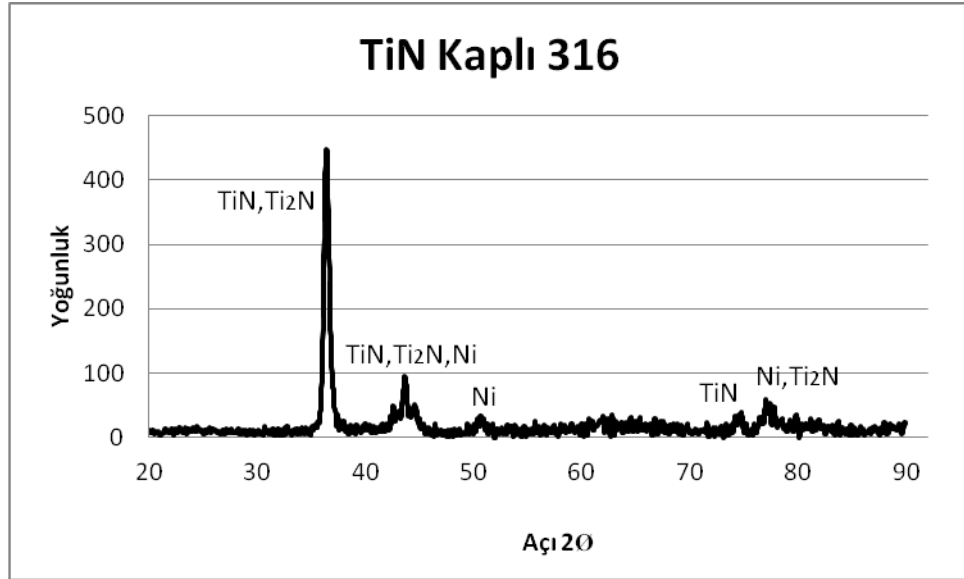
demir üzerine yapılan nikel kaplamanın yapısında krom olmaması, nikel kaplı 304 kalite çeliğin XRD paterninde görülen kromun 304 kalite çeliğin yapısından geldiğini göstermektedir.

Şekil 7.21’de CrN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir. Şekil 7.21’de yüzeyde CrN, Cr₂N ve 316 kalite çeliğin yapısından kaynaklanan nikel pikleri görülmektedir. Yüzeye ulaşan nikel piklerinin varlığı kaplamada uniform olmayan bölgelerden kaynaklanabileceği gibi kaplamanın oldukça ince olduğu bölgelerden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



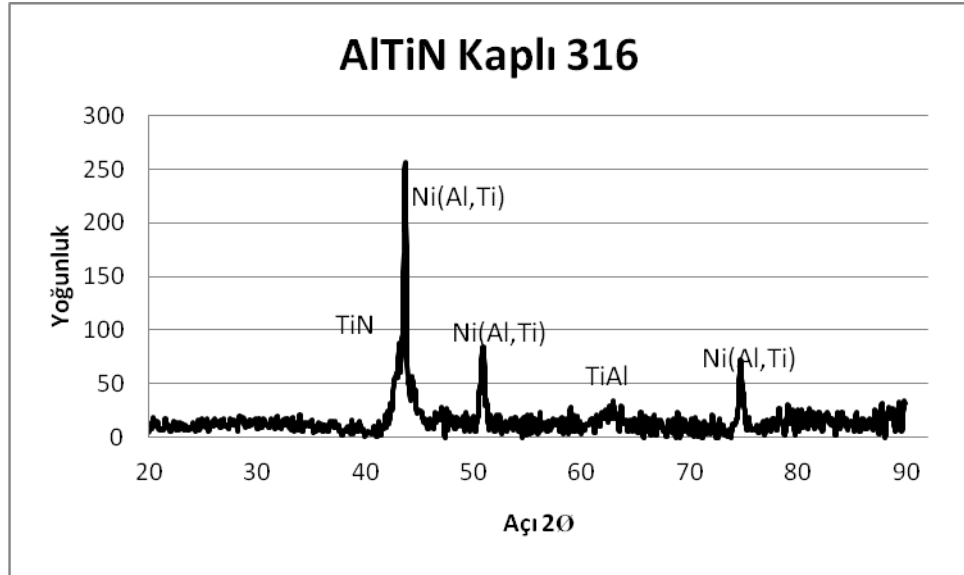
Şekil 7.21. CrN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni

Şekil 7.22’de TiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni verilmiştir. Yüzeyde bulunan kaplamanın yapısında TiN ve Ti₂N fazlarının bulunduğu görülmektedir. TiN ve Ti₂N fazlarının yanısıra nikel piklerinin varlığı dikkat çekmektedir. Nikel piklerinin varlığı kaplamanın uniform olmadığı bölgelere bağlı olarak taban metalin yapısından geldiği düşünülmektedir.



Şekil 7.22. TiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni

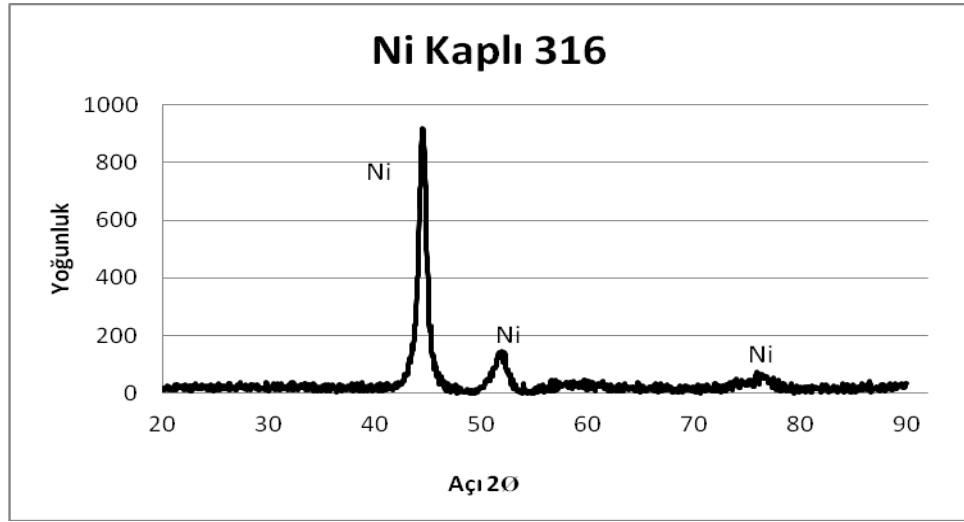
Aşağıdaki Şekil 7.23’de AlTiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni görülmektedir. AlTiN kaplamanın yapısındaki alüminyum ve titanyumun 304 kalite çeliğin yapısındaki nikel ile birleştiği görülmektedir. Ayrıca TiN ve TiAl bileşiklerine ait pikler bulunduğu, ancak AlN piklerinin bulunmadığı görülmektedir. Sonuç olarak yüzeyde tek bir AlTiN molekülünün olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.23. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni

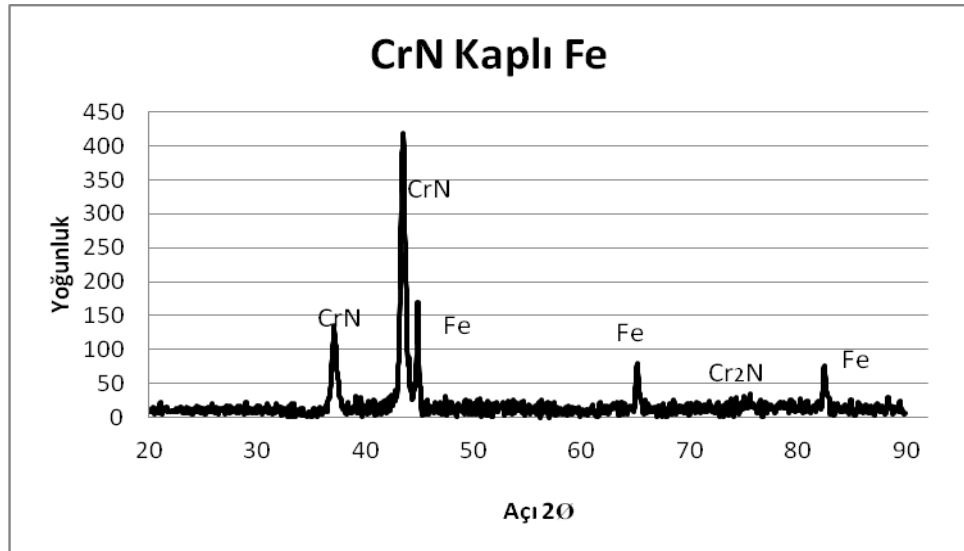
Şekil 7.24.’de Ni kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni verilmiştir. Kaplamanın yüzeyde sadece nikel pikleri görülmekte, Ni kaplı 304 kalite çeliğin XRD

paterninden farklı olarak herhangi bir krom piki görülmemektedir. Bu durum 316 kalite çelik üzerindeki nikel kaplamanın daha uniform olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 7.24. Ni kaplı 316 kalite çeliğin XRD paterni

Aşağıdaki Şekil 7.25.'de CrN kaplı yumuşak demirin XRD paterni görülmektedir.

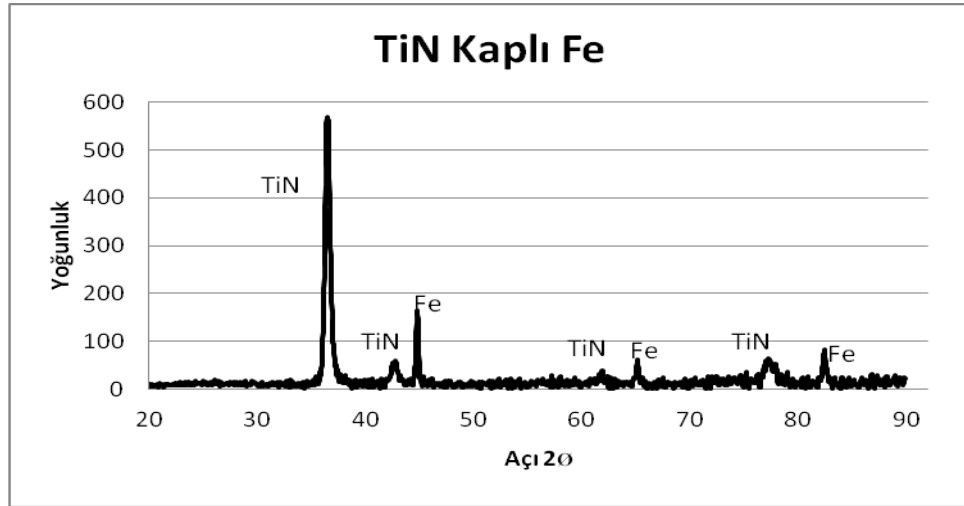


Şekil 7.25. CrN kaplı yumuşak demirin XRD paterni

Şekil 7.25.'de CrN piklerinin yanısıra taban metalden kaynaklanan Fe piklerinde bulunması kaplamanın uniform olmadığını veya kaplamanın belirli bölgelerde çok ince olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte korozyon hızı ölçümlerinde taban metalin korozyon hızının sonuçları belirgin şekilde etkilediği

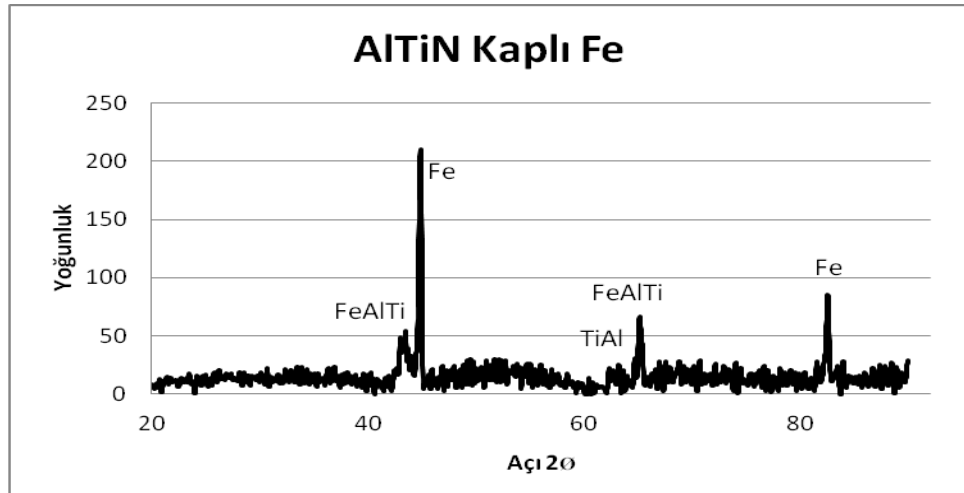
dikkate alınırsa kaplamadaki olası mikro çatlakların uniform yapıyı bozduğu düşünülebilir.

Şekil 7.26.'da TiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni gösterilmektedir. Kaplama yapısında 304 ve 316 kalite çeliklerin üzerindeki yapıdan farklı olarak TiN-Ti₂N fazları yerine sadece TiN olduğu gözlenmektedir. Ayrıca görülmekte olan demir pikleride kaplamanın uniform olmadığı bölgelerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 7.26. TiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni

Şekil 7.27.'de AlTiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni görülmektedir.

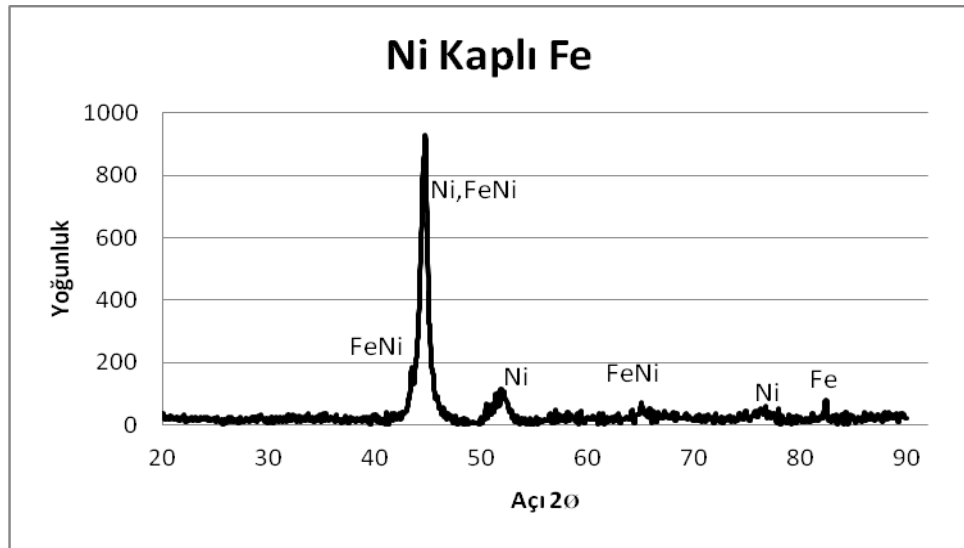


Şekil 7.27. AlTiN kaplı yumuşak demirin XRD paterni

Şekil 7.27.'de alüminyum ve titanyumun 304 ve 316 kalite çeliklerde nikel ile bağlanmışken, yumuşak metalin taban metal olarak kullanılması durumunda demir

ile bağlandıkları ve FeAlTi bileşiği oluşturdukları görülmektedir. AlTiN kaplanmış 304 ve 316 kalite çeliklerin XRD paternine benzer olarak TiAl piki yine mevcuttur. Görülmekte olan demir pikleri taban metalden kaynaklanmakta ve demir piklerinin yoğunluklarının yüksek olması korozyon sonuçlarını etkileyecek miktarda kaplamada uniform olmayan bölgelere işaret etmektedir.

Şekil 7.28’de Ni kaplı yumuşak demirin XRD paterni verilmiştir. Yüzeydeki pikler arasında nikelin yanı sıra kamacite olarak bilinen FeNi bileşiğine ait pikler ve düşük yoğunluklu demir piki görülmektedir. Yüzeydeki demir pikinin sıklığının ve yoğunluğunun düşük olması yüzeydeki kaplamanın büyük ölçüde uniform olduğunu düşündürmektedir



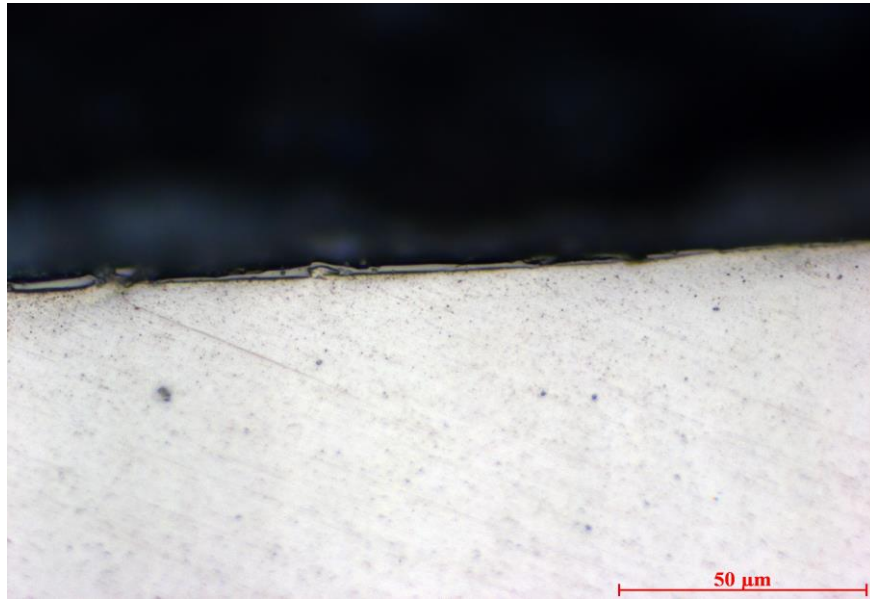
Şekil 7.28. Ni kaplı yumuşak demirin XRD paterni

7. 3. Optik Mikroskop ve SEM Görüntüleri

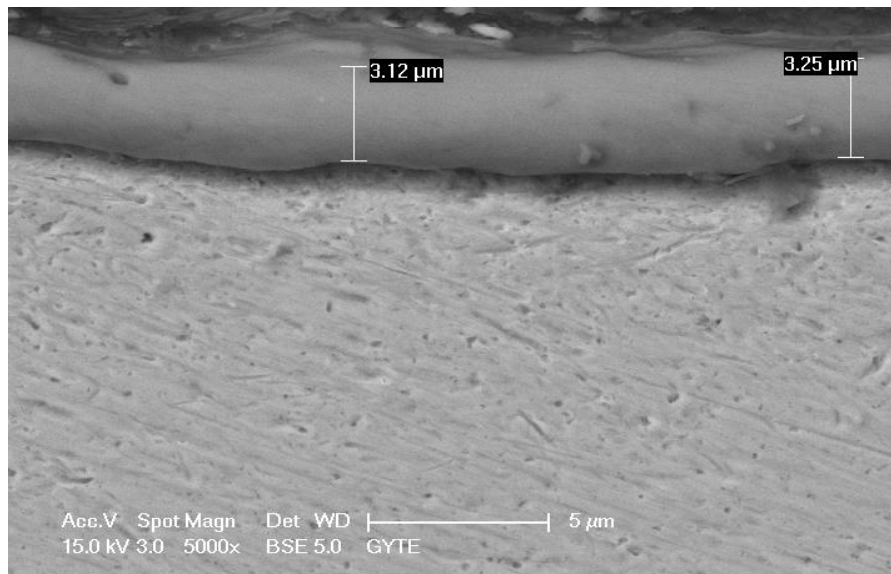
Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Mikroskop) görüntülerinin, ayrıca Enerji Ayırıcı X-ışını Spektroskopisi(EDAX, Energy dispersive X-ray spectroscopy) ölçümlerinin alınabilmesi için kaplanmış olan numuneler ilk önce kaplamanın ve taban metalin net olarak görülebilmesi için kesilmiştir. Ardından kaplamanın ve taban metalin çıplak gözle bile net olarak görülebildiği yanal alan üstte kalacak şekilde sıcak prosesle bakalite alınmıştır. Bakalite alma işleminden sonra yüzeyden net görüntü alınabilmesi için bakalite

alınmış numuneler 1200, 1000, 800, 600 ve 500 meshlik zımpara kağıdı ile zımpara makinesinde zımparalanmıştır. Zımparalama işleminin ardından alümina ve özel parlatma kumaşı ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak yüzey etil alkolle temizlenmiş ve basınçlı hava üflenerek kurutulmuştur.

CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.29.'da, SEM görüntüsü ise Şekil 7.30.'da verilmiştir.



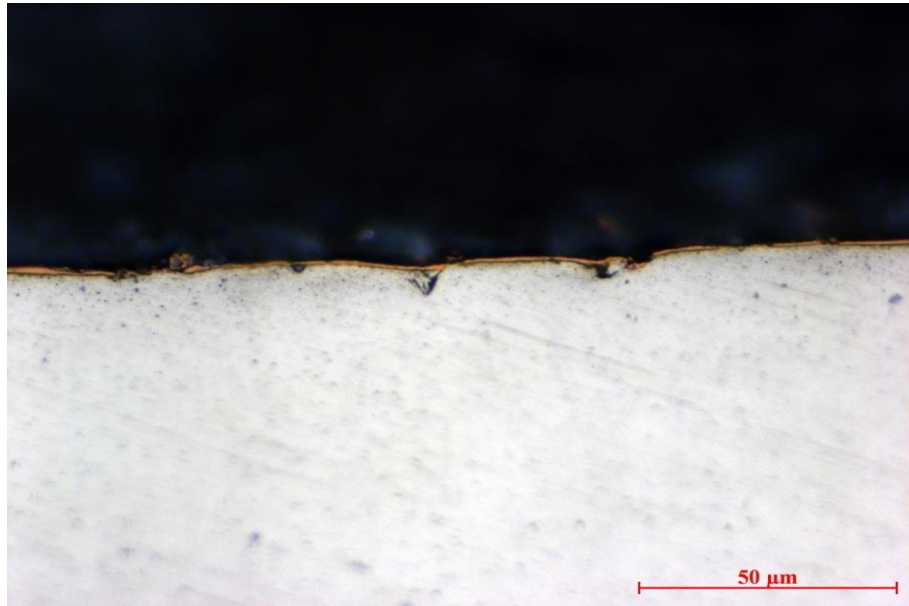
Şekil 7.29. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



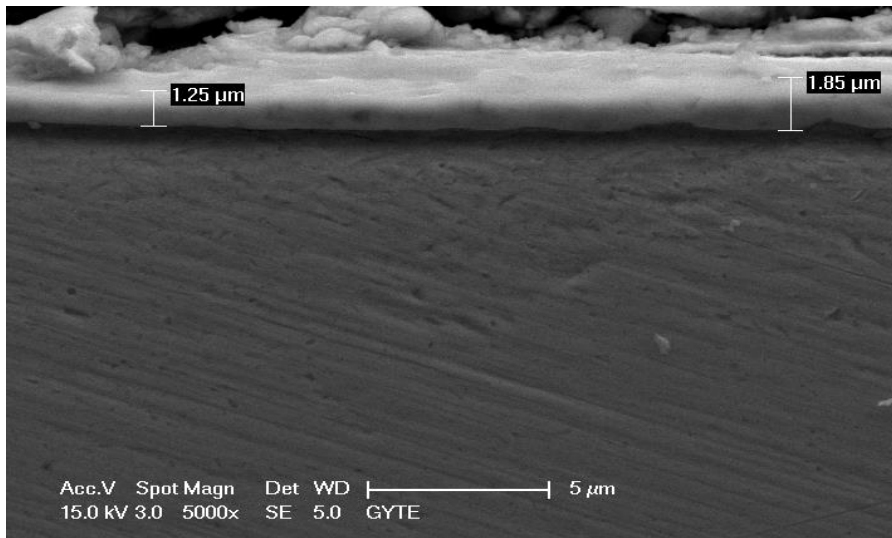
Şekil 7.30. CrN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

Şekil 7.30.'da CrN tabakasının kalınlığının 3,12 ila 3,25 mikron civarında uniform olduğu ve SEM görüntüsünün alındığı bölgede mikro çatlak bulunmadığı gözlenmektedir. Ancak daha geniş bir yüzeyi görmemizi sağlayan optik mikroskop görüntüsünde, CrN tabakası üzerinde mikro çatlaklar gözlenmektedir. Bu mikro çatlaklar zımparalama işlemi sonrasında oluşmuş olabileceği düşünülmektedir.

TiN kaplı 04 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.31.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.32.'de verilmiştir.



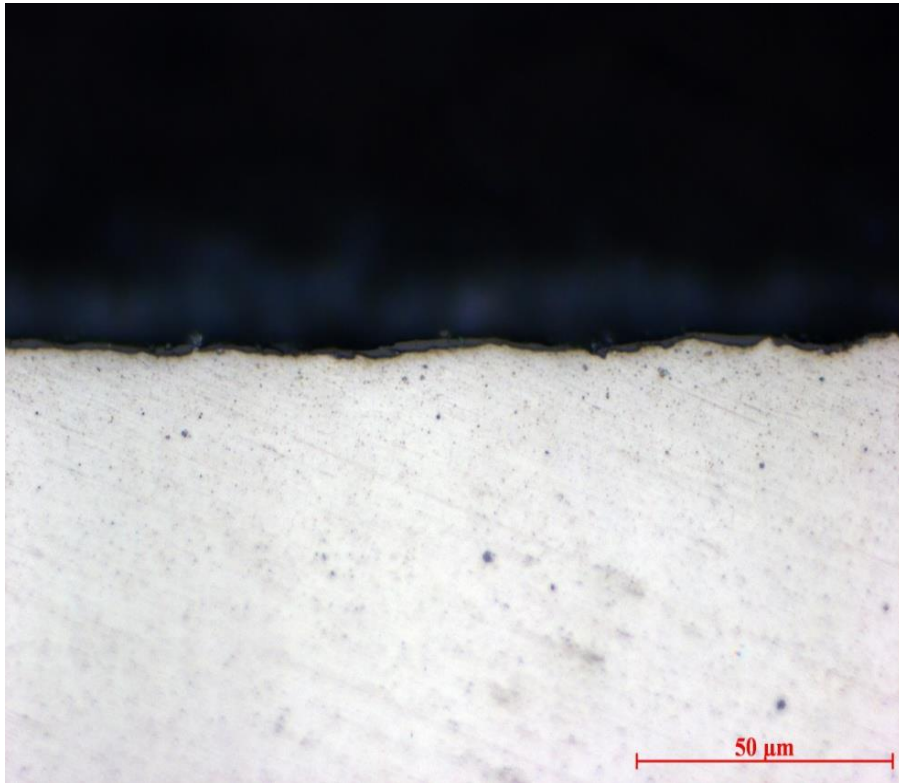
Şekil 7.31. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



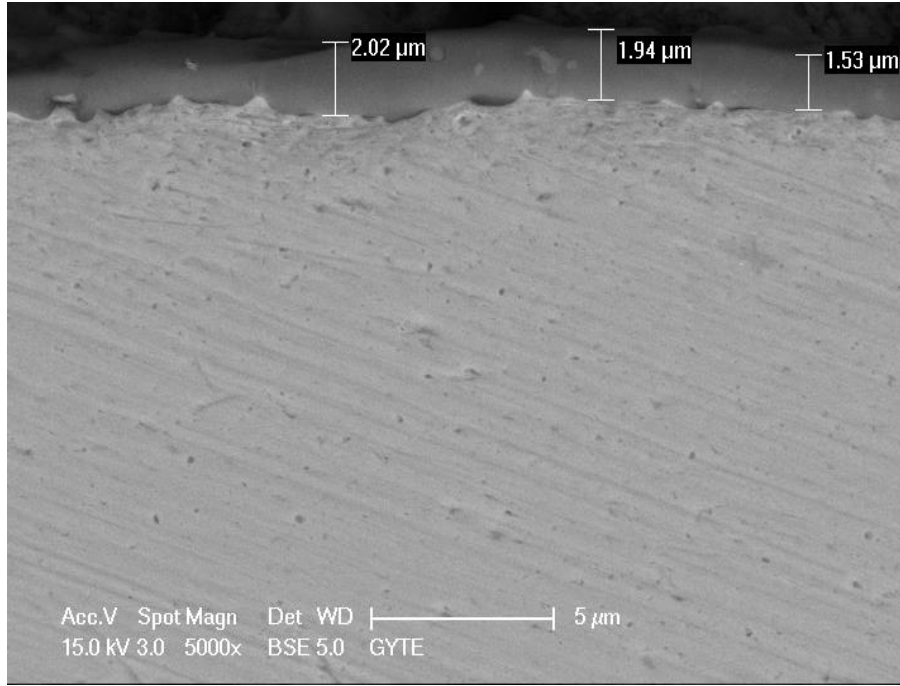
Şekil 7.32. TiN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

Şekil 7.32.'de TiN tabakasının kalınlığının 1,25 ila 1,85 mikron civarında olduğu ve bu kalınlığın 3 mikron civarında olan CrN kaplama kalınlığından az olduğu görülmektedir. SEM görüntüsünün alındığı bölgede mikro çatlak varlığı gözlenmezken, yüzeyi daha geniş bir açıyla görebilmemizi sağlayan optik mikroskop görüntüsünde mikroçatlaklar görülebilmektedir. Ayrıca taban metal olarak kullanılan 304 kalite çeliğin yüzeyinin tam olarak düz olmadığı bölgelerde kaplama altında boşluklar kaldığı görülmektedir.

AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.33.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.34.'de bulunmaktadır. AlTiN tabakasının 1,53 ila 2,02 mikron civarında değişen kalınlıkta olduğu görülmektedir. AlTiN kaplama kalınlığının, 3 mikron civarında olan CrN kaplama kalınlığından az olduğu gözlenmektedir. Şekil 7.33.'deki optik mikroskop ve Şekil 7.34.'deki SEM görüntülerinde yüzeyde belirgin mikro çatlaklar bulunmadığı görülmektedir.

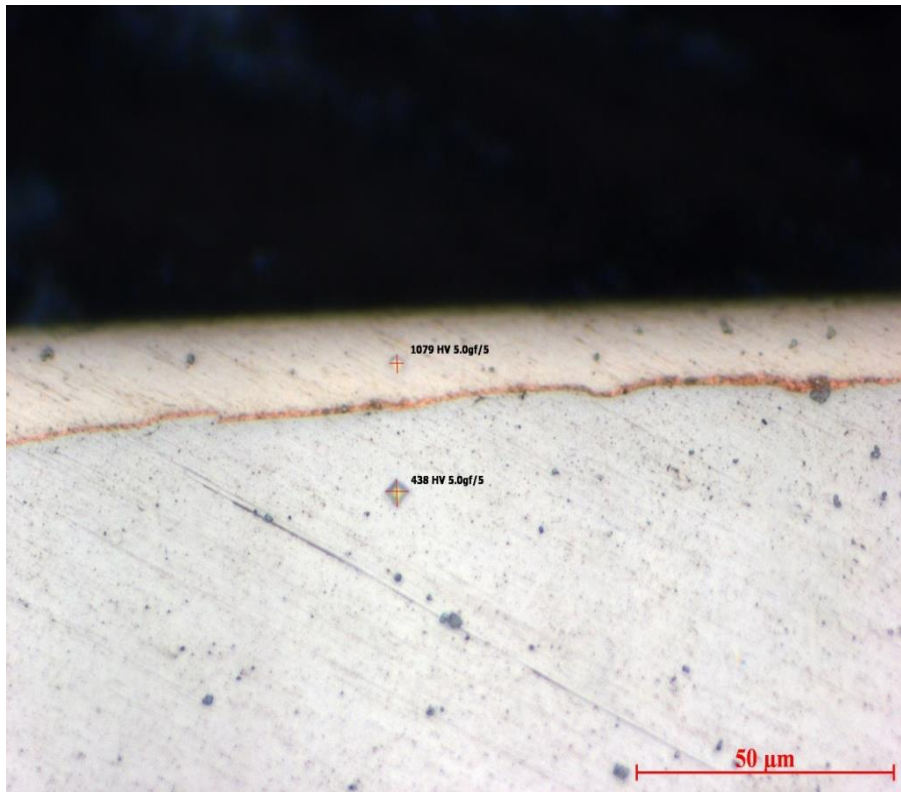


Şekil 7.33. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü

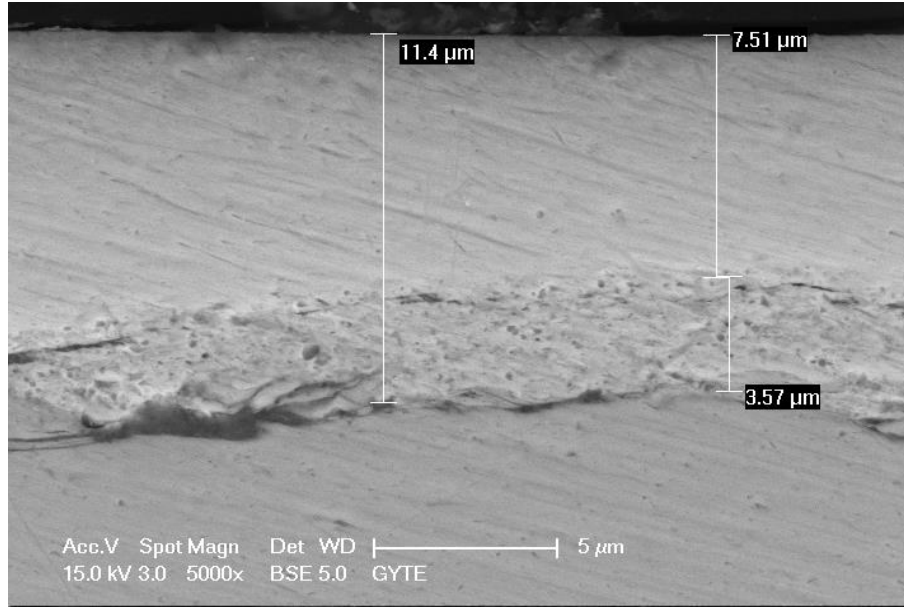


Şekil 7.34. AlTiN kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

Nikel kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.35.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.36.'da verilmiştir.



Şekil 7.35. Nikel kaplı 304 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü

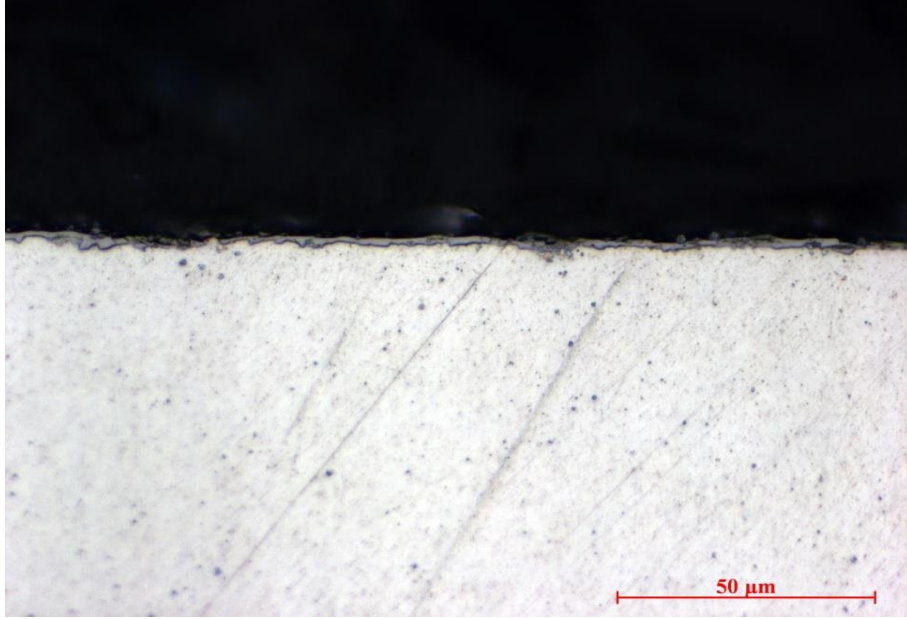


Şekil 7.36. Nikel kaplı 304 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

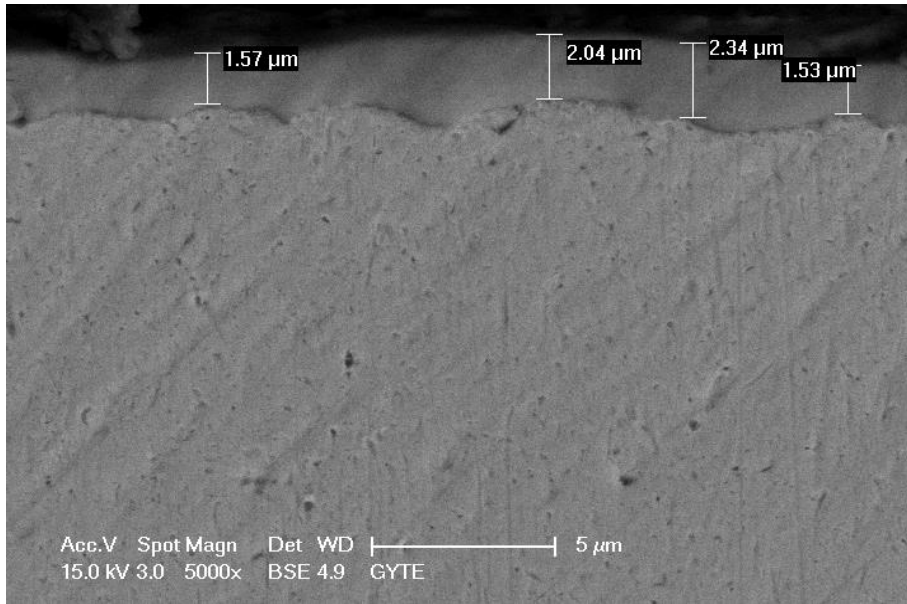
Şekil 7.35.'deki optik mikroskop görüntüsünden yüzeyde mikro çatlak olmadığı görülmektedir. Nikel diğer kaplamalardan farklı olarak PVD yerine elektrolitik olarak nikel banyosunda kaplanmıştır. Nikel kaplama yapılmadan önce kaplamanın kullanım ömrünün arttırılması için adezyonu daha iyi olan bakır, genel olarak astar kaplama olarak kullanılmaktadır. Şekil 7.36'daki SEM görüntüsünde nikel kaplamanın 7,51 mikron kalınlığında, nikel kaplamanın altında ve daha pörözlü bir yapıya sahip olduğu görülen bakır katmanının ise 3,57 mikron kalınlığında olduğu görülmektedir. Elektrolitik kaplamalarda kaplama kalınlığı işlem süresinin arttırılması ile milimetre seviyesine kadar arttırılabilirken, PVD kaplamalarda kaplama kalınlıkları genel olarak 3-6 mikron seviyesinde tutulmaktadır. Nikel kaplama kalınlığının sertlik ölçümü için uygun olması sayesinde sertlik ölçümleri alınabilmektedir. Şekil 6.35'deki optik mikroskop görüntüsü üzerinde 5 gr'lık ağırlık ile yapılan sertlik ölçümünde nikel yüzeyinin sertliği 1079 HV, 304 kalite çeliğin sertliğinin ise 438 HV olduğu görülmektedir.

CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.37.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.38.'de verilmiştir. Şekil 6.38.'deki SEM görüntüsünde 316 kalite çelik yüzeyindeki CrN tabakasının kalınlığının 1,53 ila 2,34 civarında olduğu ve bu kalınlığın 304 kalite çelik yüzeyindeki CrN tabakasının kalınlığından az olduğu görülmektedir. SEM görüntüsünün alındığı bölgede ve daha geniş bir yüzeyi

görmemizi sağlayan optik mikroskop görüntüsünde genel olarak mikro çatlak gözlenmemektedir.



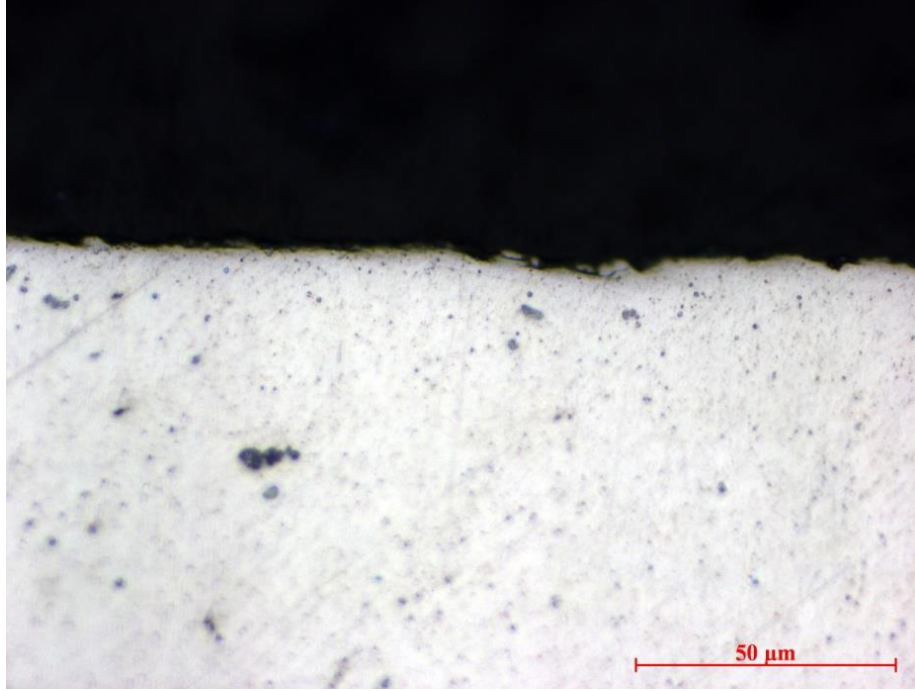
Şekil 7.37. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



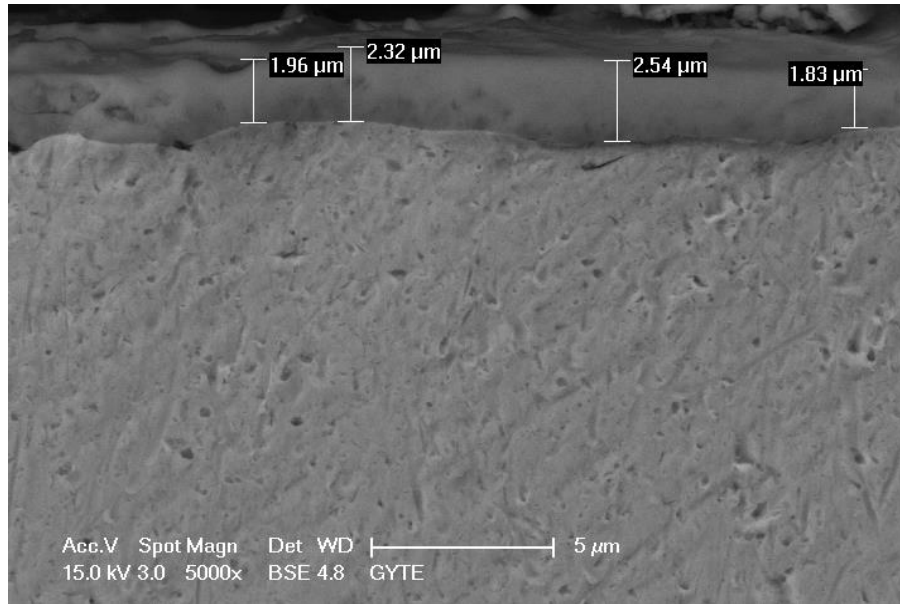
Şekil 7.38. CrN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.39.'da, SEM görüntüsü ise Şekil 7.40.'da verilmiştir. Şekil 6.40' daki SEM görüntüsünde TiN tabakasının kalınlığının 1,83 ila 2,54 mikron civarında olduğu ve bu kalınlığın 304 kalite çelik yüzeyindeki TiN kaplamanın kalınlığından fazla olduğu görülmektedir.

Ayrıca her iki görüntünün alındığı bölgede de mikro çatlak bulunmadığı gözlenmektedir.



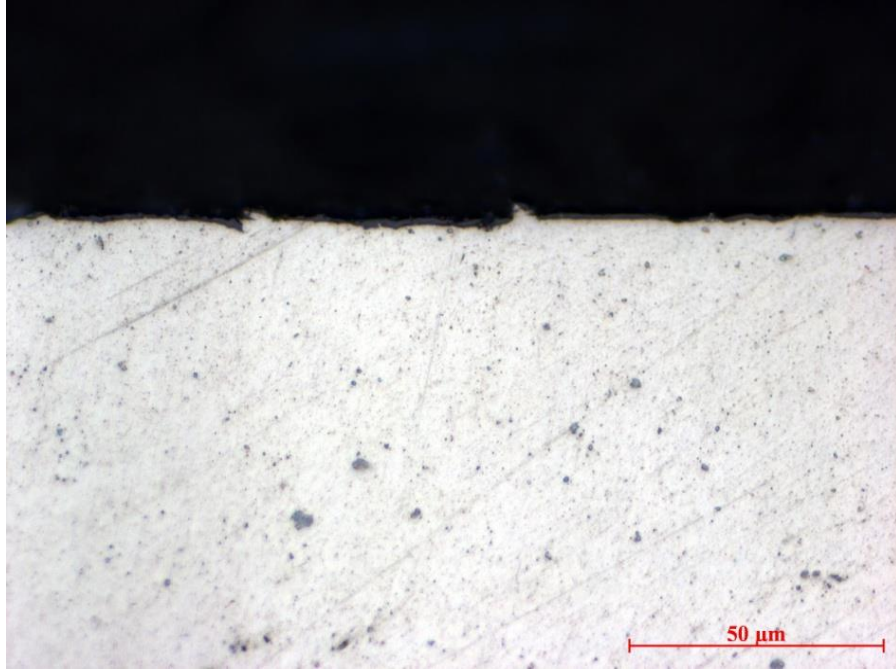
Şekil 7.39. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



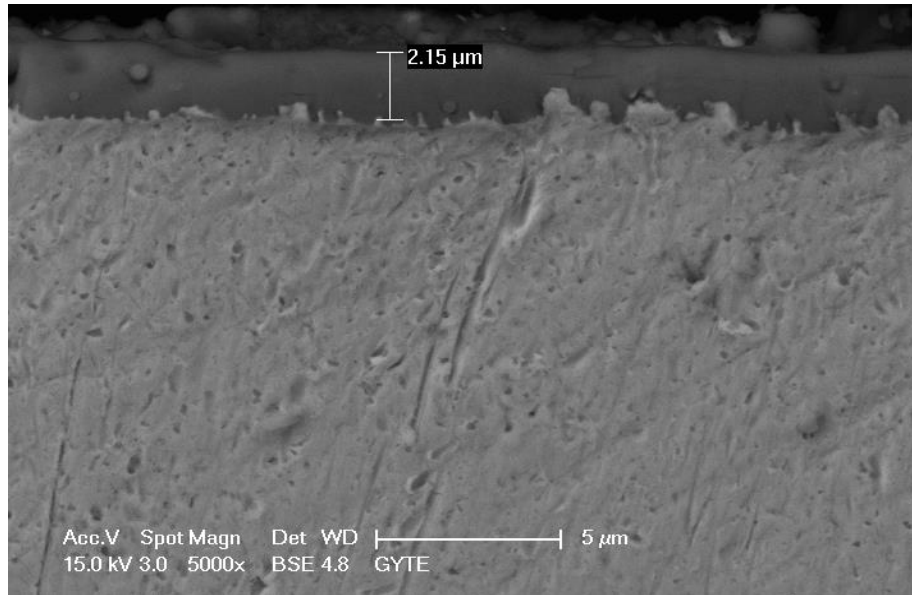
Şekil 7.40. TiN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.41’de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.42’de bulunmaktadır. AlTiN tabakasının kalınlığının, 304 kalite çeliğin yüzeyindeki AlTiN tabakasının kalınlığına benzer olarak 2,15 mikron

civarında olduğu Şekil 7.42'deki SEM görüntüsünden görülmektedir. SEM ve optik mikroskop görüntülerin alındığı her iki bölgede de belirgin mikro çatlak görülmemektedir.



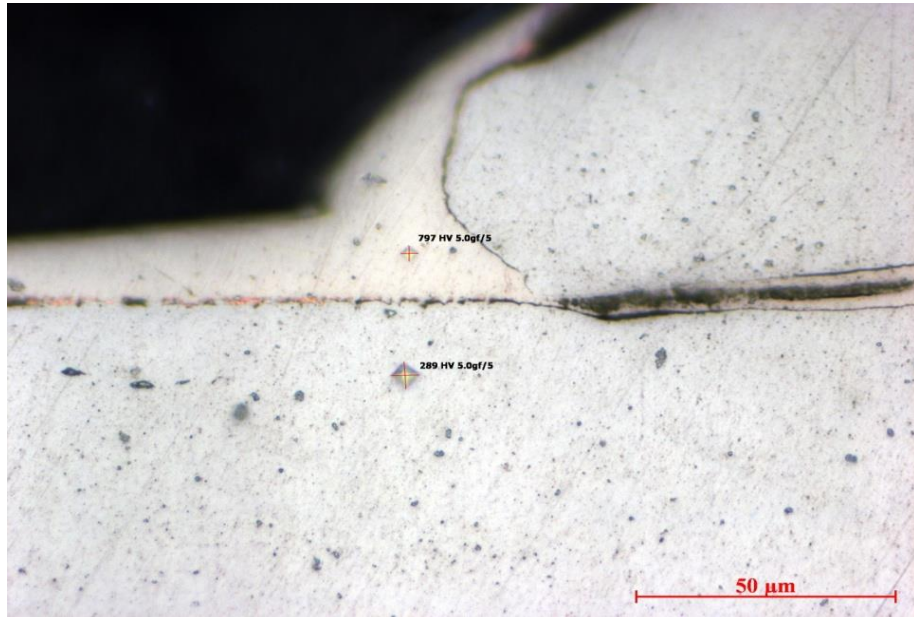
Şekil 7.41. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



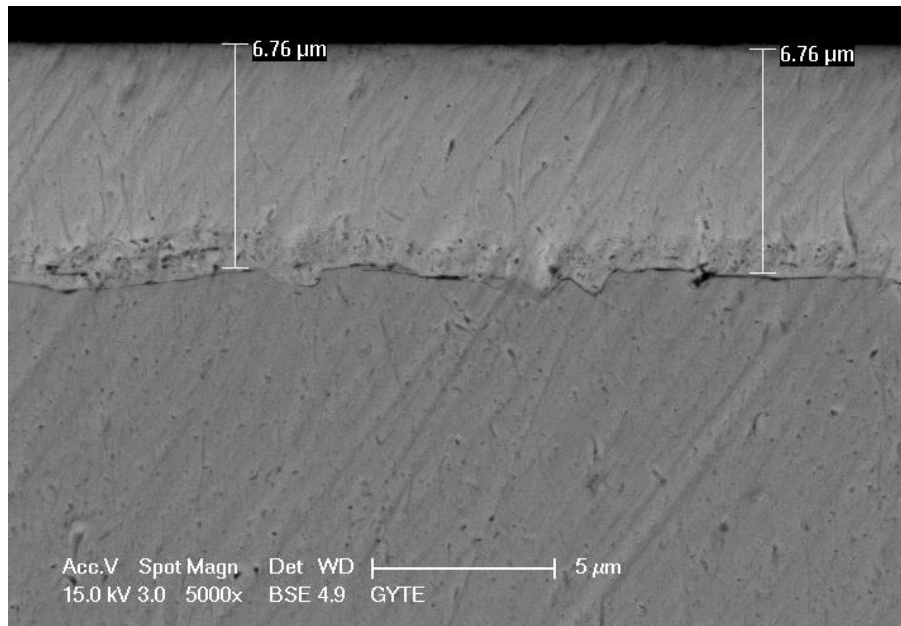
Şekil 7.42. AlTiN kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

Nikel kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.43.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.44.'de verilmiştir. Optik mikroskop görüntüsü taban

metalın yüzeyinde apak adı verilen bir pürüzlölük olduğunu açıkça göstermektedir. Nikel kaplamanın apak bulunan bölgedeki kalınlığının sertlik ölçümü için uygun olması sayesinde Şekil 7.43.'deki optik mikroskop görüntüsü üzerinde sertlik ölçümleri alınabilmiş, 5 gr'lık ağırlık ile yapılan sertlik ölçümünde nikel yüzeyinin sertliği 797 HV, 316 kalite çeliğin sertliği ise 289 HV olarak ölçölüştür.



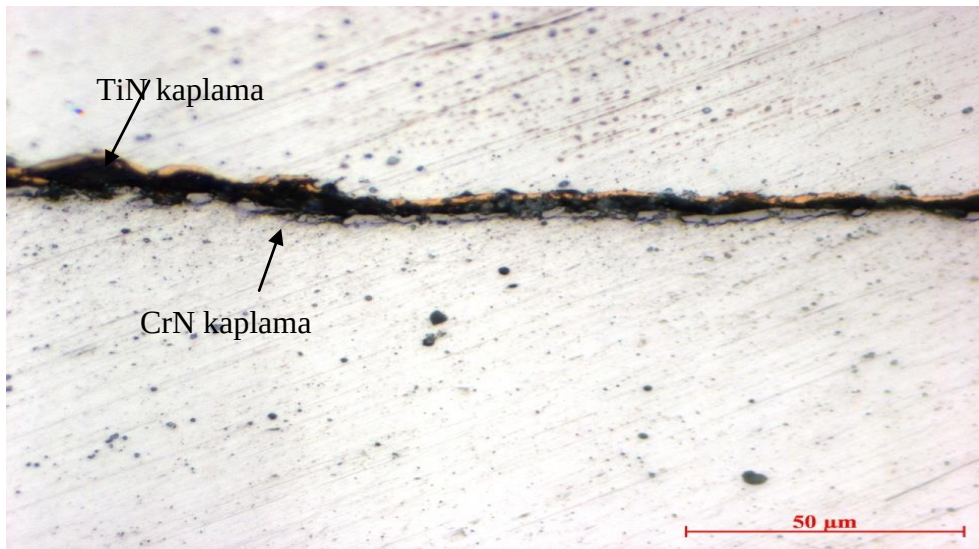
Şekil 7.43. Nikel kaplı 316 kalite çeliğe ait optik mikroskop görüntüsü



Şekil 7.44. Nikel kaplı 316 kalite çeliğe ait SEM görüntüsü

Şekil 7.44.'deki SEM görüntüsünde nikel ve astar katman olarak kullanılan bakırın toplam kalınlığının 6,76 mikron olduğu görülmektedir. 316 kalite çelik üzerindeki nikel kaplamanın, 304 kalite çelik üzerindeki nikel kaplama kalınlığından az olduğu belirlenmiştir. Her iki görüntüde de yüzeyde mikro çatlak gözlenmemektedir.

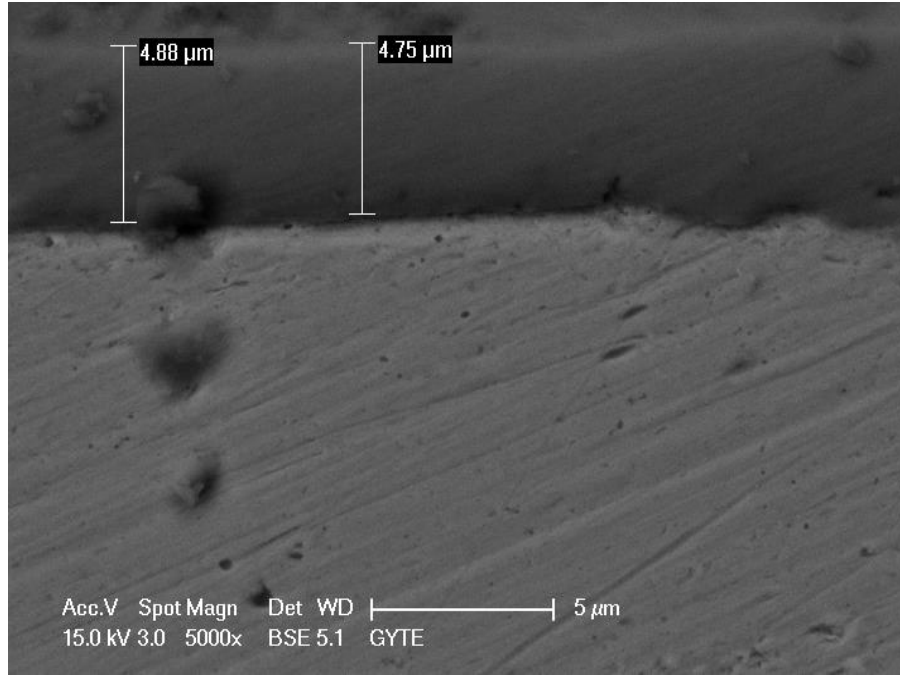
Şekil 7.45.'de CrN ve TiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü bakalit içine alınan numuneler birbirine oldukça yakın olduğu için birlikte verilmiştir.



Şekil 7.45. CrN ve TiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü

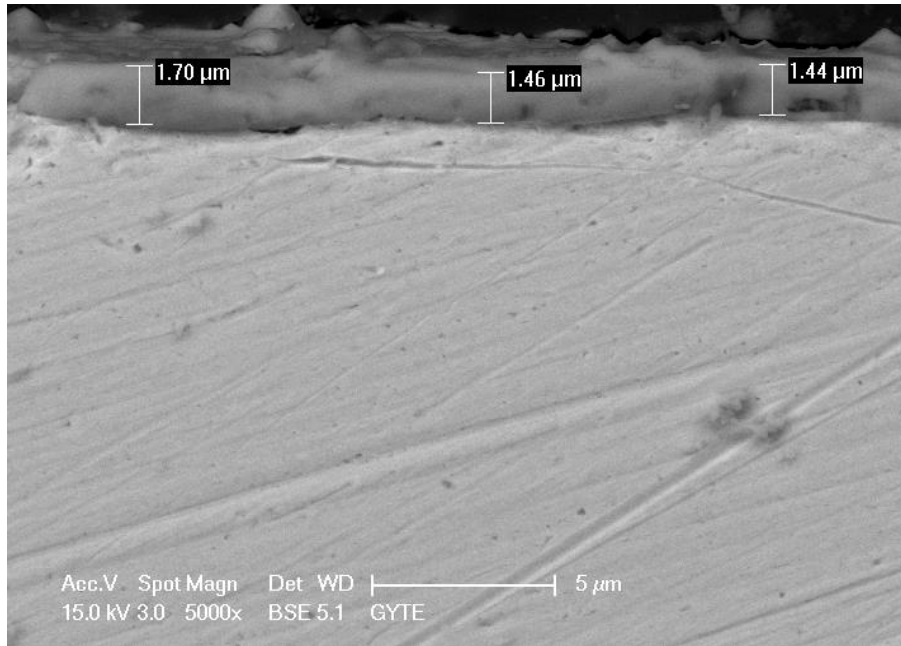
Şekil 7.45. 'te üst tarafta görülen TiN kaplama yüzeyinde de, alt tarafta görülen CrN kaplama yüzeyinde de yoğun mikro çatlaklar görülmektedir. Oluşan bu mikro çatlakların zımparalama işlemi sonucunda oluştuğu düşünülebilir. Ancak korozyon test sonuçlarında kaplanmış demir numunelerinin korozyon dirençlerinin oldukça düşük olduğu gözönüne alınırsa, demir yüzeyindeki CrN ve TiN kaplamanın zımparalama işlemi öncesinde de uniform olmadığı ve mikro çatlaklar bulundurduğu düşünülmektedir.

Şekil 7.46.'da CrN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü verilmiştir. Demir yüzeyindeki CrN tabakasının kalınlığının 4,75 ila 4,88 mikron civarında olduğu görülmektedir ve kalınlığının 304 ve 316 kalite çelikler üzerindeki CrN tabakasından fazla olduğu belirlenmiştir.



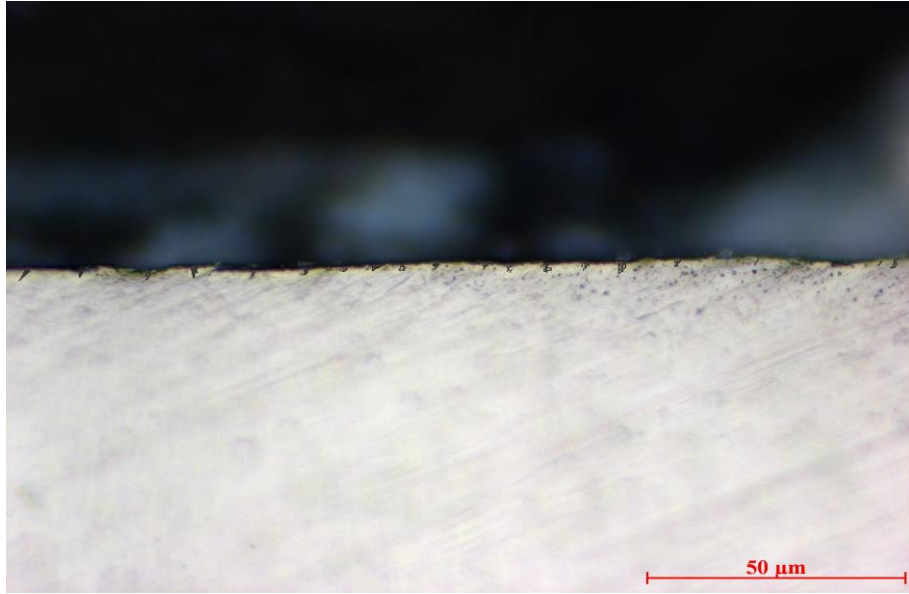
Şekil 7.46. CrN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü

Şekil 7.47’de TiN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü verilmiştir. Demir yüzeyindeki TiN tabakasının kalınlığının 1,44 ila 1,70 mikron civarında olduğu görülmektedir. TiN tabakasının kalınlığının 316 kalite çelik üzerindeki TiN tabakasının kalınlığından az, 304 kalite çelik üzerindeki TiN tabakasının kalınlığı ile yaklaşık olduğu belirlenmiştir.

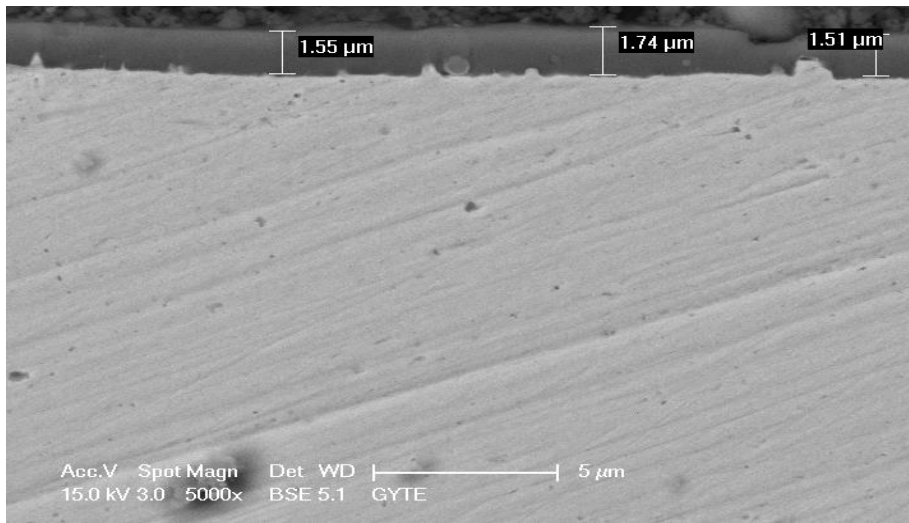


Şekil 7.47. TiN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü

AlTiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.48.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.49.'da verilmiştir.



Şekil 7.48. AlTiN kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü

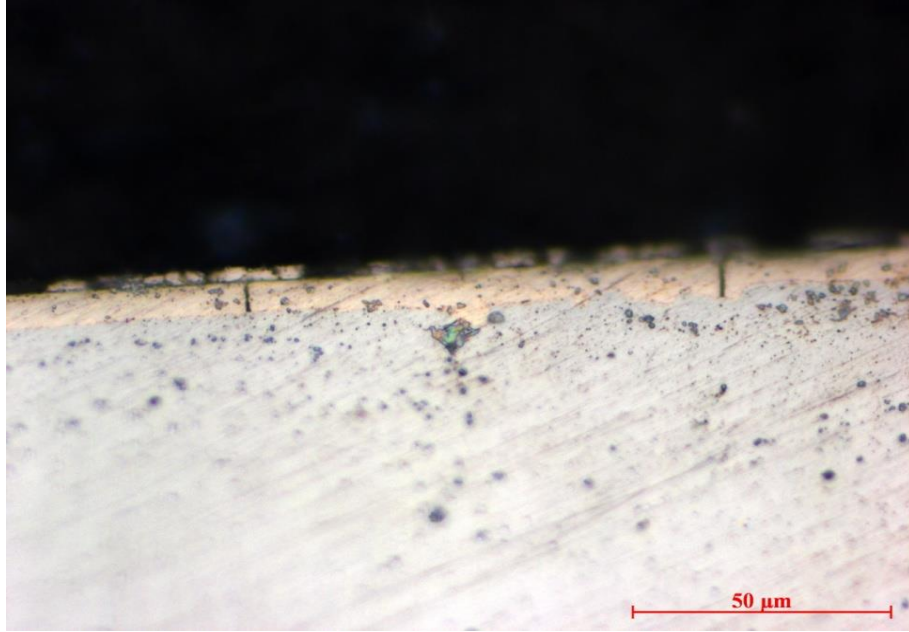


Şekil 7.49. AlTiN kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü

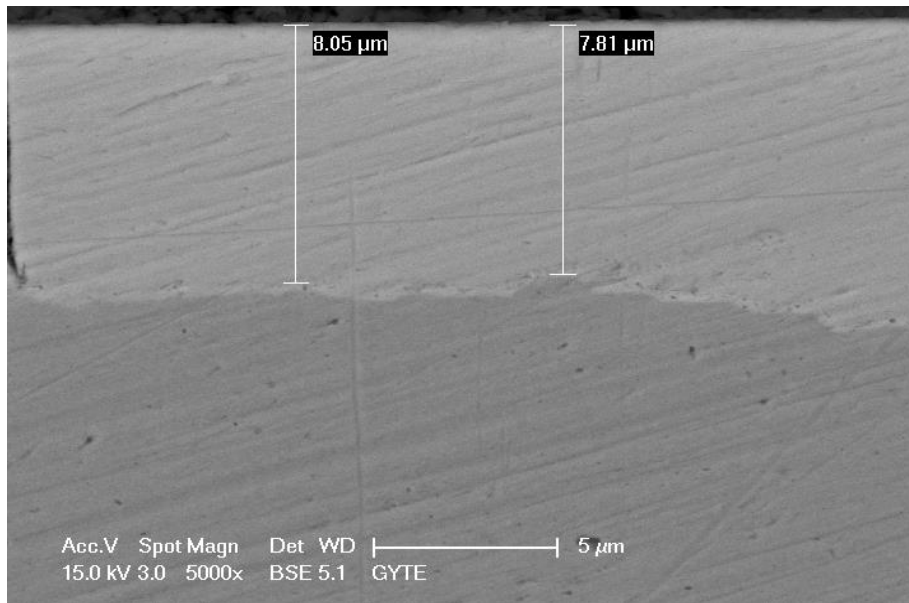
Şekil 7.48.'deki daha geniş bir yüzeyin görülmesine olanak tanıyan optik mikroskop görüntüsü yüzeyde belirgin mikroçatlaklar olduğunu göstermektedir, bu durum korozyon test sonuçlarında AlTiN kaplı yumuşak demirin korozyonunun direncinin oldukça düşük çıkmasına neden olmaktadır. Şekil 7.49.'daki SEM görüntüsünde AlTiN kaplama kalınlığının 1,51 ila 1,74 mikron civarında olduğunu

gösterilmektedir. Yumuşak demir üzerindeki AlTiN tabakasının kalınlığının 304 ve 316 kalite çelikler üzerindeki AlTiN tabakasının kalınlığından az olduğu belirlenmiştir.

Nikel kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.50.'de, SEM görüntüsü ise Şekil 7.51.'de verilmiştir.



Şekil 7.50. Nikel kaplı yumuşak demire ait optik mikroskop görüntüsü



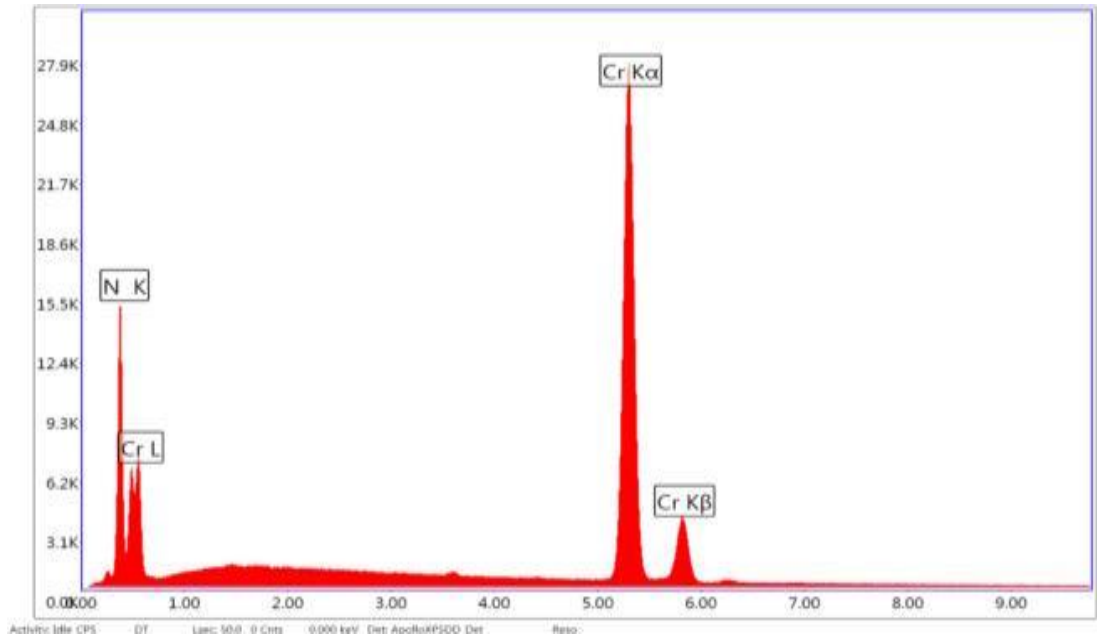
Şekil 7.51. Nikel kaplı yumuşak demire ait SEM görüntüsü

Şekil 7.50.'deki optik mikroskop görüntüsü nikel katmanı yüzeyinde mikro çatlaklar olduğunu açıkça göstermektedir. Nikel kaplamanın diğer kaplamalara göre daha kalın olduğu halde mikro çatlaklar taşıması, korozyon test sonuçlarında taban metalin korozyon hızının etkili olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 7.51.'deki SEM görüntüsünde nikel ve astar katman olarak kullanılan bakırın toplam kalınlığının 7,81 ila 8,05 mikron olduğu görülmektedir. Yumuşak demir üzerindeki nikel tabaksasının kalınlığının 304 kalite çelik üzerindeki nikel tabakasından ince, 316 kalite çelik üzerindeki nikel tabakasından ise kalın olduğu belirlenmiştir.

6. 4. EDAX Test Sonuçları

Uygulanan kaplamaların ağırlık ve yüzde atomik bileşimleri ile yapısını oluşturan elementlerin fazları Enerji Ayırıcı X-ışını Spektroskopisi(EDAX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ile incelenmiştir.

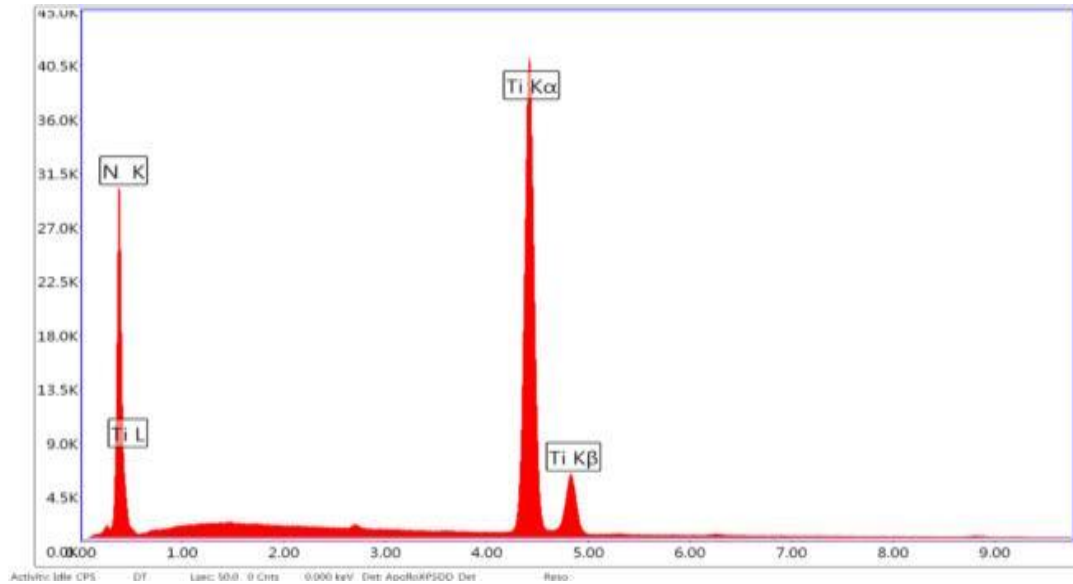
Şekil 7.52'de CrN tabakasına ait EDAX pikleri gösterilmekte ve yapıdaki kromun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, azot pikinin tek faz halinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 7.16.'da CrN kaplamanın yüzde ağırlık ve yüzde atomik bileşimi verilmiştir.



Şekil 7.52. CrN tabakasına ait EDAX pikleri

Tablo 7.16. CrN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi

Element	Ağırlık %	Atomik %
N	22,41	51,75
Cr	77,59	48,25



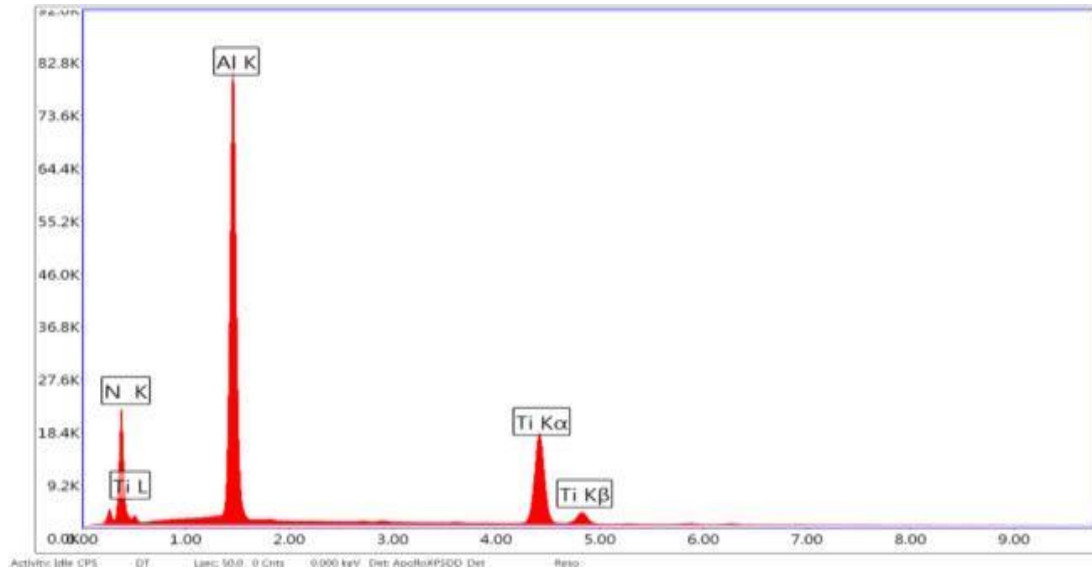
Şekil 7.53. TiN tabakasına ait EDAX pikleri

Tablo 7.17. TiN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi

Element	Ağırlık %	Atomik %
N	30,7	60,23
Ti	69,3	39,77

Şekil 7.53.'de TiN tabakasına ait EDAX pikleri gösterilmekte ve yapıdaki titanyumun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, azot pikinin tek faz halinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 7.17'de TiN kaplamanın yüzde ağırlık ve yüzde atomik bileşimi verilmiştir.

Şekil 7.54.'de AlTiN tabakasına ait EDAX pikleri gösterilmekte ve yapıdaki titanyumun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, azot ve alüminyum pikinin tek faz halinde olduğu görülmektedir. Ayrıca aşağıdaki Tablo 7.18.'de AlTiN kaplamanın yüzde ağırlık ve yüzde atomik bileşimi verilmiştir.

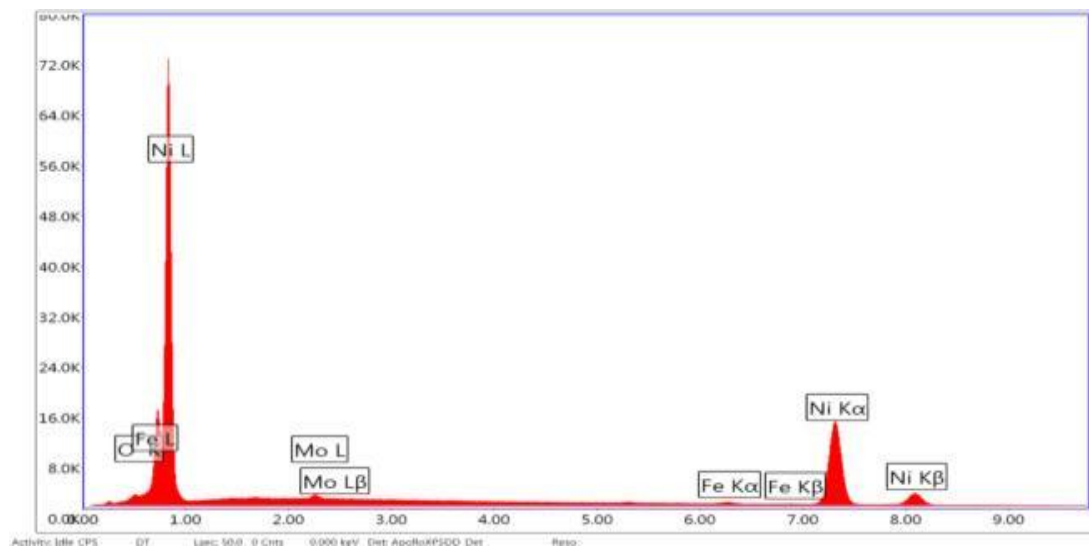


Şekil 7.54. AlTiN tabakasına ait EDAX pikleri

Tablo 7.18. AlTiN kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi

Element	Ağırlık %	Atomik %
N	36,37	57,76
Al	35,26	29,07
Ti	28,37	13,17

Şekil 7.55.'da nikel tabakasına ait EDAX pikleri görülmekte ve Tablo 7.19.'da nikel kaplamanın ağırlık yüzdesine ve atomik yüzdeye göre bileşimi verilmektedir.



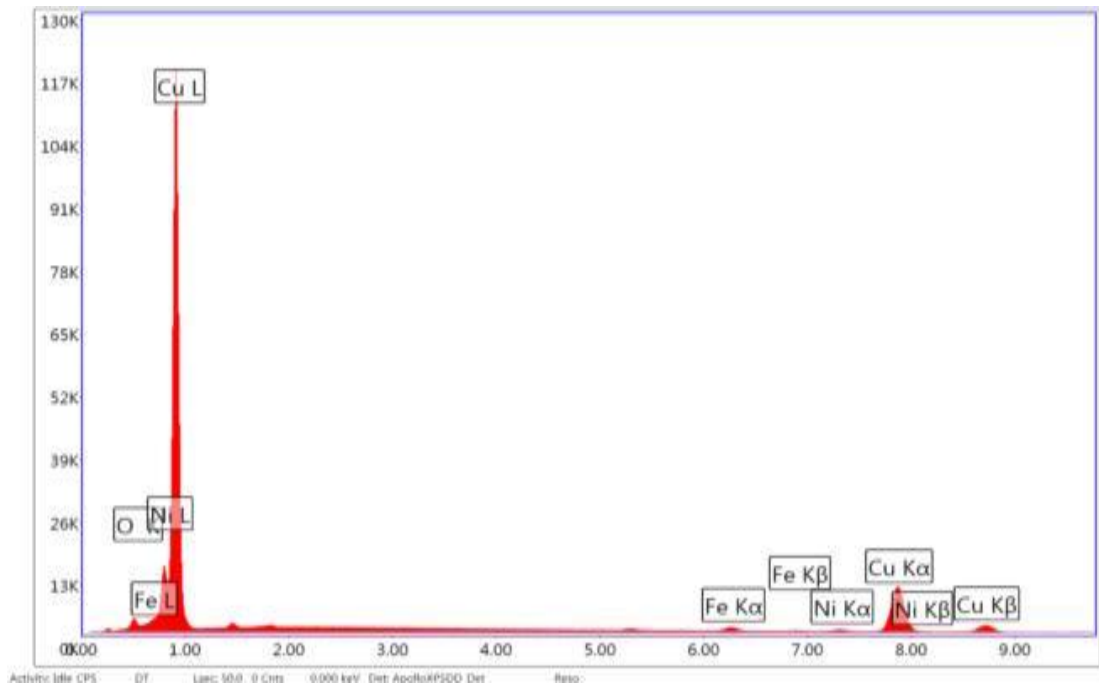
Şekil 7.55. Nikel Tabakasına ait EDAX Pikleri

Tablo 7.19. Nikel kaplamanın % ağırlık ve % atomik bileşimi

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	2,09	7,28
Mo	0,67	0,39
Fe	0,64	0,64
Ni	96,6	91,69

Tablo 7.19.'de görüldüğü gibi kaplamanın % 96,6 sını oluşturan nikelin L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu görülmektedir. Nikel kaplama yapısında korozyona karşı direnci arttırdığı bilinen molibden ağırlıkça % 0,67 oranında L ve L β gibi farklı fazlarda bulunmaktadır. Ayrıca kaplamanın bileşiminde kaplama banyosunun uzun süre kullanımına bağlı olarak oluşabilecek kirliliklerden kaynaklandığı tahmin edilen demir ağırlıkça %0,64 oranında bulunmaktadır. Nikel kaplama bileşiminde ağırlıkça %2,09 oranında bulunan oksijenin oksitlenme kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Şekil 7.56.'da ise nikel tabakasının altında astar kaplama olarak kullanılan bakıra ait EDAX pikleri ve Tablo 7.20.'de bakır katmanının ağırlık yüzdesine ve atomik yüzdeye göre bileşimi verilmektedir.



Şekil 7.56. Bakır katmanına ait EDAX pikleri

Tablo 7.20.'de görüldüğü gibi kaplamanın ağırlıkça % 92,84' ünü oluşturan bakırın yapısal olarak L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu Şekil 7.56.'da görülmektedir. Kaplama yapısında sırasıyla ağırlıkça %2,34 ve %2,36 olarak bulunan demir ve nikelin kaplama banyosunun farklı metallerle uzun süre kullanılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kaplama yapısında ağırlıkça % 2,4 bulunan oksijenin oksitlenme kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Tablo 7.20. Bakır katmanının % ağırlık ve % atomik bileşimi

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	2,46	9,07
Fe	2,34	2,47
Ni	2,36	2,37
Cu	92,84	86,09

7. 5. Elektriksel İletkenlik Test Sonuçları

Metal bipolar tabaka yüzeyinde korozyona uğrayan metalin oksitlenmesi sonucu oluşan pasif film gaz difüzyon tabaksı ile bipolar tabaka arasındaki arayüz kontak direncini arttırmakta, metal bipolar tabakanın elektriksel iletkenliğini azaltmaktadır. Bu durum yakıt pilinin güç çıkışını düşürdüğü için istenmeyen bir durumdur. Her ne kadar metal yüzeyinde korozyon sonucu oluşan pasif tabaka iletkenlik değerlerini düşürse de, grafit ve kompozit bipolar plakaların sağladığı iletkenlik değerlerinden yüksek iletkenlik değerleri metal bipolar tabakalar ile elde edilebilmektedir.

Arayüz kontak direncini ölçmek için gerekli olan test düzeneği mevcut olmadığından, numunelerin korozyon sonrası iletkenlik ölçümleri alınmıştır.

Kaplanmış metal yüzeyinde korozyon nedeniyle oluşan oksit tabakasının düşük iletkenlik değerlerinin test edilmesi için Şekil 7.57.'de gösterilen 4 nokta temaslı elektriksel iletkenlik ölçme cihazı olan Jandel Model RM3 elektriksel iletkenlik cihazı kullanılmış ve numunelere 10mA'lık akım uygulanarak ölçümler alınmıştır.



Şekil 7.57. İletkenlik ölçüm sistemine ait prob başlığı ve sourcemeter ünitesi

Tablo 7.21.'de CrN, TiN, AlTiN, Ni kaplamalar ile ayrı ayrı kaplanmış 304 kalite çeliğin 1M H₃PO₄ ortamında korozyona tabi tutulduktan sonraki elektriksel dirençleri ve iletkenlikleri verilmiştir.

Tablo 7.21. Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış 304 kalite çeliğin korozyon sonrası elektriksel özellikleri

Malzeme	Direnç ($\mu\Omega m$)=	İletkenlik(S/cm)=
304(kaplamasız)	12,1	1087,252
304-CrN	7	1428,571
304-TiN	7,8	1282,051
304-AlTiN	6,6	1515,152
304-Ni	5,6	1786,903

Tablo 7.21. incelendiğinde 304 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı numune grubunun korozyon testleri sonrasındaki elektriksel iletkenlik sıralamasının şu şekilde olduğu görülmektedir:

304-Ni>304-AlTiN>304-CrN>304-TiN>304(kaplamasız)

Tablo 7.22.'de CrN, TiN, AlTiN, Ni kaplamalar ile ayrı ayrı kaplanmış 316 kalite çeliğin 1M H₃PO₄ ortamında korozyon testlerine tabi tutulduktan sonraki elektriksel dirençleri ve iletkenlikleri verilmiştir.

Tablo 7.22. Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış 316 kalite çeliğin korozyon sonrası elektriksel özellikleri

Malzeme	Direnç ($\mu\Omega$ m)=	İletkenlik(S/cm)=
316(kaplamasız)	9,2	1086,956
316-CrN	6,8	1470,588
316-TiN	7,2	1388,889
316-AlTiN	6,6	1515,152
316-Ni	6,4	1562,571

Tablo 7.22. incelendiğinde 316 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı numune grubunun korozyon testleri sonrasındaki elektriksel iletkenlik sıralamasının şu şekilde olduğu görülmektedir:

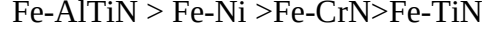
$$316\text{-Ni} > 316\text{-AlTiN} > 316\text{-CrN} > 316\text{-TiN} > 316(\text{kaplamasız})$$

Tablo 7.23.'de CrN, TiN, AlTiN, Ni kaplamalar ile ayrı ayrı kaplanmış yumuşak demirin 1M H₃PO₄ ortamında korozyon testlerine tabi tutulduktan sonraki elektriksel dirençleri ve iletkenlikleri verilmiştir.

Tablo 7.23. Çeşitli kaplamalar ile kaplanmış yumuşak demirin korozyon sonrası elektriksel özellikleri

Malzeme	Direnç ($\mu\Omega$ m)=	İletkenlik(S/cm)=
Fe-CrN	8	1249,968
Fe-TiN	8,2	1219,512
Fe-AlTiN	7,4	1351,351
Fe-Ni	7,6	1315,789

Tablo 7.23. incelendiğinde yumuşak demirin taban metal olarak kullanıldığı numune grubunun korozyon testleri sonrasındaki elektriksel iletkenlik sıralamasının şu şekilde olduğu görülmektedir:



CrN kaplı tüm taban metallerin XRD sonuçlarında CrN fazının yanısıra düşük yoğunlukta Cr₂N fazında yüzeyde bulunduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar Cr₂N fazının elektriksel iletkenliğinin CrN'dan fazla olduğunu ve Cr₂N'ın bağ yapısı nedeniyle metal benzeri davranış gösterdiğini bildirmektedir [Nam and Lee, 2007]. Korozyon direncini geliştirmede oldukça iyi sonuçlar veren CrN kaplamanın, elektriksel iletkenlik sonuçları değerlendirildiğinde yüzeydeki Cr₂N fazının, CrN fazından belirgin şekilde az bulunması nedeniyle istenilen iletkenlik düzeyde olmadığı görülmüştür. 304 ve 316 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı durumda çeliğin bileşiminde bulunan nikelin az miktarda da olsa yüzeyde bulunduğu ve bu durumun yumuşak demirin taban metal olarak kullanıldığı duruma kıyasla iletkenliği arttırdığı görülmüştür.

AlTiN'ın oluşturduğu arayüz kontak direncinin TiN'dan düşük olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Bu durum alimünyum atomlarının TiN yapısına katıldığında Ti-Al metalik bağı ya da kovalent Al-N, Ti-N bağı oluşturmamasından kaynaklanmaktadır [Choi et al, 2009]. Arayüz kontak direnci ile iletkenliğin ters orantılı olduğundan AlTiN'ın elektriksel iletkenliği TiN dan fazladır. AlTiN ile kaplanmış 304 ve 316 kalite çeliklerin XRD paternlerinde TiAl pikleri ve alimünyum ve titanyumun taban metalden kaynaklanan nikel ile çeşitli fazlar halinde birleştiğini gösteren pikler mevcutken, kovalent bağ yapısı nedeniyle yalıtkan olan AlN bileşiğine ait herhangi bir pik görülmemektedir. Oluşan Ni(Al, Ti) ve TiAl bileşiklerinin metalik bağ karakteri nedeniyle iletkenliğin artması beklenir ve bu durum iletkenlik test sonuçlarıyla belirlenmiştir.

AlTiN ile kaplanmış yumuşak demirin XRD test sonuçlarında ise Fe, FeAlTi ve TiAl bileşiklerine ait pikler mevcuttur. Oluşan bileşiklerin metalik bağ karakteri nedeniyle iletkenlik değeri demir grubundaki diğer kaplamalardan daha iyi, ancak

yüzeydeki demirin oksitlenmesi nedeniyle 314 ve 316 kalite çeliklerin AlTiN ile kaplandığında sağlanan iletkenlik değerlerinden düşük iletkenlik göstermiştir.

TiN'ın bant yapısındaki güçlü hibritize olmuş N 2p ve Ti 3d orbitallerinin valans elektronları elektriksel iletkenliğine katkıda bulunur. TiN ve Ti₂N fazlarının elektriksel iletkenliklerinin hemen hemen aynı olduğu bilinmektedir [Choi et al, 2009]. TiN kaplanmış 304 ve 316 kalite çeliklerin XRD test sonuçlarında Ni, TiN ve Ti₂N'ın yapıda bulunduğu görülmektedir. TiN kaplanmış yumuşak demirin yüzeyinde ise TiN ve Fe pikleri bulunmaktadır. Yüzeydeki demir oksitlenmeye nikel kadar dayanıklı olmadığı için taban metal olarak yumuşak demirin kullanıldığı numunenin elektriksel iletkenliği daha düşüktür.

304 ve 316 kalite çelikler taban metal olarak kullanıldığında nikel ve astar kaplama olarak kullanılan bakır iyi iletken metaller olduğu için seramik sert kaplamalar olan CrN, TiN ve AlTiN kaplamaların sağlamış olduğu elektriksel iletkenliğe üstünlük sağlamıştır. AlTiN ile kaplanmış yumuşak demirin, nikel ile kaplanmış yumuşak demirin iletkenliğinden az da olsa yüksek çıkması ölçüm hatası olarak değerlendirilebileceği gibi, korozyonun yoğun olmadığı bir noktadan alınan ölçüm olarakta düşünülebilir.

Kaplanmamış olan taban metallerin yüzeyinde korozyon sonrası çeşitli oksit tabakalarının oluşmasının elektriksel iletkenliklerinin düşmesine neden olduğu zaten bilinmektedir.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Metallerin bipolar tabaka malzemesi olarak kullanımında metalin korozyonu sonucu oluşan iyonların katalizörün etkinliğini düşürmesi ve pasivize olabilen metallerin yüzeyinde oluşan korozyona dirençli oksit tabakalarının metalin elektriksel iletkenliğini düşürmesi, bu nedenle yakıt pilinin güç çıkışının düşmesi temel sorundur. Kullanılan metalin korozyona olan direnci arttıkça içeriğindeki nikel, krom ve molibden miktarı genel olarak artmaktadır. Ancak bunun yanında metalin şekillendirilebilirlik özellikleri azalmakta, metalin kalınlığı artmakta ve buna bağlı olarak yakıt hücresi ağırlığı artmaktadır. Ayrıca korozyon direnci yüksek olan bu metallerin maliyetinde oldukça fazla olduğu kabul edilmektedir. Buna karşın bu metallerin yüzeyinde oluşan koruyucu filmin daha ince ve iletken olduğu görülmektedir. Bu durum metallerin bipolar tabaka olarak kullanılabilmesi için korozyona karşı koruyucu ve iletken ince bir kaplama ile kaplanmasını gerektirmektedir. Kullanılmakta olan veya üzerinde araştırma yapılan bazı kaplamalar şu şekilde değerlendirilebilir:

Soy metallerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek ve korozyona dirençli olmaları kaplama malzemesi için tercih edilmelerine neden olmaktadır. Korozyona direnci en yüksek olan altın metalinin yüksek fiyatına karşın 1µm kalınlığında kaplanması yinede ekonomik kabul edilebilmektedir. Ayrıca kaplama yönteminin elektroliz veya fiziksel buhar biriktirme olması seri üretim ile uyum sağlayabilmektedir. Ancak çeşitli soy metallerin kaplama olarak kullanıldığı durumlarda, taban metal ve kaplanan metal arasındaki termal genleşme katsayısı farkı, kaplamanın uzun ömürlü olmasını engellemekte ve kısa sürede kaplamada çatlakların oluşumuna neden olmaktadır. HTPEM yakıt hücrelerinde, sıcaklık PEM yakıt hücrelerinden oldukça yüksek olduğu için taban metal ve kaplama arasındaki termal genleşme katsayısı farkı daha belirgin bir olumsuz etki oluşturmaktadır.

Tantalyum, niyobiyum-tantalyum alaşımı vb. refrakterlerin kaplama olarak kullanılması sonucunda korozyon direnci istenilen düzeylere ulaşmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda kaplamaların elektriksel iletkenliğinden bahsedilmemekte, kullanılan kaplama yöntemlerinin seri üretime uygun olup olmadığı ve refrakterlerin maliyeti tartışılmamaktadır. Yüzeyde oluşacak filmin iletkenliği taban metalin

yapısında bulunan çeşitli iletkenlik arttırıcı metal iyonları nedeniyle artabileceği düşünülmektedir. Çeşitli refrakterlerin kaplanması kullanılan yöntemin kimyasal buhar biriktirme olmasının, kaplamanın seri üretim halinde gerçekleştirilmesini zorlaştıracağı ve üretim maliyetini arttıracacağı düşünülebilir.

Literatürde polianilin gibi çeşitli iletken polimerlerin kaplama olarak uygulandığı çalışmalar vardır. Ancak polimerik kaplamalar istenilen iletkenlik seviyesinden uzaktır.

Genel olarak bu tez çalışmasının kapsamı ve sonuçları şu şekilde değerlendirilebilir. Bu çalışmada metal bipolar plaka taban metali olarak pasive olarak yüzeyinde korozyona karşı dirençli oksit tabakası oluşturan 304 ve 316 kalite çelikler ve kolay oksitlenmesine karşın oldukça ucuz olan yumuşak demir kullanılmıştır. Korozyon dirençlerinin geliştirilmesi amacıyla seramik sert kaplamalar olan CrN, TiN, AlTiN kaplamalar PVD tekniği ile, nikel ise elektrokimyasal yöntemle taban metaller üzerine kaplanmıştır.

304 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı numunelerin korozyon ölçümlerinde, kaplamasız olarak 2,726 mpy olan korozyon hızının, CrN kaplama ile $498,7 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye, TiN kaplama ile $744,7 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye, AlTiN kaplama ile 1,679 mpy'ye, nikel kaplama ile $923,9 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye düştüğü belirlenmiştir.. Korozyon hızlarına bağlı olarak elde edilen korozyon direnci sıralaması şu şekildedir:

$$304\text{-CrN} > 304\text{-TiN} > 304\text{-Ni} > 304\text{-AlTiN} > 304(\text{Kaplamasız})$$

316 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı numunelerin korozyon ölçümlerinde, kaplamasız olarak $834,8 \cdot 10^{-3}$ mpy olan korozyon hızının CrN kaplama ile $17,82 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye, TiN kaplama ile $206,8 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye, nikel kaplama ile $419 \cdot 10^{-3}$ mpy'ye düştüğü belirlenmiştir. Korozyon direnci oldukça yüksek olan 316 kalite çelik numunesi AlTiN ile kaplandığında korozyon hızının düşmediği, aksine 1,335 mpy'ye yükseldiği görülmüştür. Korozyon hızlarına bağlı olarak elde edilen korozyon direnci sıralaması şu şekildedir:

316-CrN>316-TiN>316-Ni >316(kaplamasız)> 316-ALTiN

Yumuşak demirin taban metal olarak kullanıldığı numunelerin korozyon ölçümlerinde, kaplamasız olarak 74,28mpy olan korozyon hızının CrN kaplama ile 4,847mpy'ye, TiN kaplama ile 36,29mpy'ye, ALTiN kaplama ile 49,27mpy'ye, nikel kaplama ile 33,79mpy'ye düştüğü belirlenmiştir. Korozyon hızlarına bağlı olarak elde edilen korozyon direnci sıralaması şu şekildedir:

Fe-CrN> Fe-Ni> Fe-TiN> Fe-ALTiN>Fe(kaplamasız)

Korozyon test ölçümlerine ilişkin soruclar kullanılan kaplamama materyalleri arasından korozyon direncini en çok CrN'ın, en az ise ALTiN'ın ise geliştirdiğini göstermektedir. Ayrıca kullanılan taban metalin korozyon direncinin yüksek olmasının, kaplama işlemi sonrasında da daha düşük korozyon hızları sağlamakta etkili olduğu görülmüştür.

304 ve 316 kalite çeliklerin taban metal olarak kullanıldığı CrN kaplamaların XRD paternlerinde CrN piklerinin yanısıra Cr₂N fazının bulunduğu ve Ni piklerinin varlığı görülmüştür.

304 ve 316 kalite çeliklerin taban metal olarak kullanıldığı TiN kaplamaların XRD paternlerinde TiN ve Ti₂N fazlarının olduğu ve Ni pikinin varlığı tespit edilmiştir

304 ve 316 kalite çeliklerin taban metal olarak kullanıldığı ALTiN kaplamaların XRD paternlerinde Ni(Al,Ti), TiAl ve TiN piklerinin varlığı görülmüştür.

304 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı nikel kaplamanın XRD paterninde nikel piklerinin yanısıra krom pikleride bulunmaktadır. 316 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı nikel kaplamanın XRD paternlerinde sadece nikel pikleri görülmektedir.

Yumuşak demirin taban metal olarak kullanıldığı CrN kaplamanın XRD paterninde CrN ve Cr₂N piklerinin yanısıra Fe pikleri, TiN kaplamanın XRD

paterninde TiN ve Fe pikleri, AlTiN kaplamanın XRD paterninde FeAlTi, Fe ve TiAl pikleri, nikel kaplamanın XRD paterninde ise FeNi, Ni ve Fe pikleri tespit edilmiştir.

304 kalite çeliğin yüzeyindeki kaplamalar SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; CrN tabakasının kalınlığının 3,12 ila 3,25 mikron, TiN tabakasının kalınlığının 1,25 ila 1,85 mikron civarında olduğu ve yüzeyde mikro çatlakların varlığı görülmüştür. AlTiN tabakasının kalınlığının 1,53 ila 2,02 mikron civarında olduğu ve yüzeyde mikro çatlak bulunmadığı görülmüştür. Nikel kaplamanın 7,51 mikron kalınlığında, nikel kaplamanın altında astar katman olarak kullanılan bakır katmanının ise 3,57 mikron kalınlığında olduğu ve mikro çatlak bulundurmadığı görülmüştür. Ayrıca nikel yüzeyinin sertliği 1079 HV, 304 kalite çeliğin sertliği ise 438 HV olarak tespit edilmiştir.

316 kalite çeliğin yüzeyindeki kaplamalar SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; CrN tabakasının kalınlığının 1,53 ila 2,34 mikron, TiN tabakasının kalınlığının 1,83 ila 2,54 mikron, AlTiN tabakasının kalınlığının ise 2,15 mikron, nikel ve astar katman olarak kullanılan bakırın toplam kalınlığının 6,76 mikron civarında olduğu ve yüzeyde mikro çatlakların oluşumunun bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca nikel yüzeyinin sertliği 797 HV, 316 kalite çeliğin sertliği ise 289 HV olarak ölçülmüştür.

Demir yüzeyindeki kaplamalar SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; CrN tabakasının kalınlığının 4,75 ila 4,88 mikron, TiN tabakasının kalınlığının 1,44 ila 1,70 mikron, AlTiN kaplama kalınlığının 1,51 ila 1,74 mikron, nikel ve astar katman olarak kullanılan bakırın toplam kalınlığının 7,81 ila 8,05 mikron civarında olduğu ve yüzeyde mikro çatlakların bulunduğu görülmüştür.

Yüzeydeki mikro çatlak varlığının taban metalin korozyon direncinin düşük olduğu durumlarda korozyon test sonuçların çok daha belirgin şekilde ve olumsuz olarak etkilediği belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının yüzeyde mikro çatlakların bulunduğu durumda korozyon direncindeki artışa yeterli katkıda bulunamadığı düşünülmektedir.

Kaplamaların faz yapıları ve bileşimleri EDAX ölçümleri ile incelendiğinde farklı taban metal üstündeki aynı çeşit kaplamaya ait ölçümlerin hemen hemen aynı olduğu görülmüş ve tekrardan kaçınmak amacıyla farklı taban metaller için ayrı ayrı verilmemiştir. CrN tabakasına ait EDAX piklerinde yapının ağırlıkça % 77, 59' unu oluşturan kromun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, yapının ağırlıkça % 22,41' ini oluşturan azot pikinin tek faz halinde olduğu tespit edilmiştir.

TiN tabakasına ait EDAX piklerinde yapının ağırlıkça % 69,3' ünü oluşturan titanyumun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, ağırlıkça % 30,7'sini oluşturan azotun tek faz halinde olduğu belirlenmiştir.

AlTiN tabakasına ait EDAX piklerinde yapının ağırlıkça % 28,37' sini oluşturan titanyumun L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, ağırlıkça % 36,37'sini oluşturan azot ve ağırlıkça % 35,26'sını oluşturan alüminyum tek faz halinde olduğu tespit edilmiştir.

Nikel kaplamanın ağırlıkça % 96,6 sını oluşturan nikelin L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu, ağırlıkça % 0,67 oranında bulunan molibdenin L ve L β gibi farklı fazlarda olduğu belirlenmiştir. Yapıda ayrıca demirin ağırlıkça % 0, 64, oksijenin ise %2,09 oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

Nikel kaplamanın altında astar kaplama olarak kullanılan bakır kaplamanın ağırlıkça % 92,84' ünü oluşturan bakırın yapısal olarak L, K α , K β gibi farklı fazlarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapıda ağırlıkça %2,34 demir , %2,36 nikel, % 2,4 oksijenin tek faz halinde bulunduğu tespit edilmiştir.

304 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı durumda korozyon ortama maruz bırakılan kaplanmış numunelerin elektriksel iletkenlik sıralaması şu şekilde bulunmuştur: 304-Ni>304-AlTiN>304-CrN>304-TiN>304(kaplamasız)

316 kalite çeliğin taban metal olarak kullanıldığı durumda korozyon ortama maruz bırakılan kaplanmış numunelerin elektriksel iletkenlik sıralaması şu şekilde bulunmuştur: 316-Ni>316-AlTiN>316-CrN>316-TiN>316(kaplamasız)

Yumuşak demirin taban metal olarak kullanıldığı durumda korozif ortama maruz bırakılan kaplanmış numunelerin elektriksel iletkenlik sıralaması şu şekilde bulunmuştur: Fe- AlTiN >Fe-Ni>Fe-CrN>Fe-TiN>Fe(kaplamasız)

Kaplamasız olarak korozif ortama maruz bırakılan taban metallerin elektriksel iletkenliklerinin oldukça düşük olduğu, yüksek korozyon direnci sağlayan CrN'ın elektriksel iletkenliğinin, daha az korozyon direnci sağlayan nikelin elektriksel iletkenliğinden düşük kaldığı görülmüştür. Nikel kaplamanın altında astar kaplama olarak kullanılan bakırın elektriksel iletkenliğe de katkı sağladığı düşünülmektedir.

Yapılan bu deneysel çalışma sonrasında, elektrokimyasal nikel kaplama sırasında kullanılan kaplama banyosunun bileşimindeki molibden oranının artırılması nikel kaplamanın korozyon direncini istenen seviyelere ulaştırabileceği düşünülmektedir. CrN tabakasının kaplanması esnasında PVD proses koşulları değiştirilerek iletkenliği daha yüksek olduğu bilinen Cr_2N ' in oluşumu artırılarak hem yüksek korozyon direnci, hem de elektriksel iletkenlik artışı sağlanabilir. AlTiN kaplamanın korozyon direncinin yetersiz olmasına karşın, yapısında kovalent bağlı AlN oluşmamasına bağlı olarak yüzeyde sağladığı elektriksel iletkenlik göz önüne alınırsa, metal korozyonu sırasında açığa çıkan iyonların katalizör etkinliğini düşürmesinden kaçınmak için ilk önce pasivize edilip kullanılması düşünülebilir ancak yüzeyde korozyon sonrası oluşan tabakanın kararlı ve kırılğan olmaması gerekmektedir.

Metal bipolar tabakaların korozyona karşı direncinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmada temel olarak hedeflenen ucuz ve kolay şekillendirilen bir metal üzerinde korozyona dirençli ve elektriksel iletkenliği yüksek, uzun süreli kullanım ömrü olan koruyucu bir tabaka elde etmektir. Ayrıca kaplamanın ve kaplama yönteminin maliyeti önemlidir, kaplama yönteminin seri üretime uygun olması kullanım yaygınlığı için önemli bir gereksinimdir. İstenen tüm özellikleri optimum şekilde sağlayan bir metal-kaplama çifti henüz tam olarak bulunamamış ve seri üretime geçilip yaygın kullanım sağlanamamıştır. Ancak metal bipolar plakalar üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Zhang J. , Xie Z. , J. Tang Y. , Song C. , Navessin T. , Shi Z. , Song D. , Wang H. , Wilkinson D. P. , Liu Z. -S. , Holdcroft S. , Review High temperature PEM fuel cells, Journal of Power Sources 160 (2006) 872–891
2. Korsgaard A. R., Nielsen M. P. , Kær S. K., Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system, international journal of hydrogen energy 33 (2008) 1909 – 1920
3. Andreasen S. J. , Ashworth L., Remo'n I. N. M. , Kær S. K. , Directly connected series coupled HTPEM fuel cell stacks to a Li-ion battery DC bus for a fuel cell electrical vehicle, I. Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 7137 – 7145
4. Wang H. and, Turner J.A. , Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates, National Renewable Energy Laboratory, 2010
5. Nikiforov A.V. , Petrushina I.M. , Christensen E. , Toma's-Garci'a A.L., Bjerrum N.J., Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy 36- 2011
6. Tekin G. , Bipolar plaka uygulamaları için PBT/Grafit kompozit plakaların perkolasyon aralığının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
7. Stevens D.A. Dahn J.R. , Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, Volume 43, Issue 1, 2005, Pages 179–188
8. Kim J. S. , Peelen W. H .A. , Hemmes K. , Makkus R. C. Effect of alloying elements on the contact resistance and passivation behaviour of stainless steels, Corros. Sci. 2002;44(4):635–55.

9. Silva R. F. , Franchi D. , Leone A. , Pilloni L. , Masci A. , Pozio A. Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim Acta* 2006;51(17):3592–8
10. Davies D.P. , Adcock P. L. , Turpin M. , Rowen S. J. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells, *J Power Sources* 2000;86(1–2):237–42.
11. Hodgson D. R. , May B. , Adcock P. L. , Davies D. P. New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J Power Sources* 2001;96(1):233–5.
12. Iversen A. K. Stainless steels in bipolar plates – surface resistive properties of corrosion resistant steel grades during current loads, *Corros Sci* 2006;48(5):1036–58.
13. Wang H. , Sweikart M.A. , Turner J. A. Stainless steel as bipolar plate material for proton electrolyte membrane fuel cells, *J Power Sources* 2003;115(2):243–51.
14. Kumagai M, Myung S. T. , Kuwata S. , Asaishi R. , Yashiro H. Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochim Acta* 2008; 53(12):4205–12.
15. Antunes R. A. , Oliveira M.C. L. , Ett G. , Ett V. , Review Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 3632 – 3647
16. Lee S. J. , Lai J. J. , Huang C. H. Stainless steel bipolar plates, *J Power Sources* 2005;145(2):362–8.
17. Cho K. H. , Lee W. G. , Lee S. B. , Jang H. Corrosion resistance of chromized 316L stainless steel for PEMFC bipolar plates, *J. Power Sources* 2008;178(2):671–6.
18. Lee S. B. , Cho K. H. , Lee W. G. , Jang H. Improved corrosion resistance and interfacial contact resistance of 316L stainless steel for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates by chromizing surface treatment, *J. Power Sources* 2009;187(2):318–23.

19. Bai C. Y. , Ger M. D. , Wu M. S. Corrosion behaviors and contact resistances of the low-carbon steel bipolar plate with a chromized coating containing carbides and nitrides, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34(16):6778–89.
20. Kim K. M. , Kim K. Y. A new alloy design concept for austenitic stainless steel with tungsten modification for bipolar plate application in PEMFC, *J. Power Sources* 2007; 173(2):917–24.
21. Nikam V. V. , Reddy R. G. , Collins S. R. , Williams P. C. , Schiroky G. H. , Henrich G. W. Corrosion resistant low temperature carburized SS 316 as bipolar plate material for PEMFC application, *Electrochim. Acta.* 2008;53(6):2743–50.
22. Nam D. G. , Lee H. C. Thermal nitridation of chromium electroplated AISI316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate, *Journal of Power Sources* 2007;170(2):268–74.
23. Lee K. H, Lee S. H, Kim J. H. , Lee Y. Y. , Kim Y. H. , Kim M. C. , et al.. Effects of thermal oxi-nitridation on the corrosion resistance and electrical conductivity of 446M stainless steel for PEMFC bipolar plates, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34(3):1515–21.
24. Yang B. , Brady M. P. , Wang H. , Turner J. A. , More K. L. , Young D. J. , et al.. Protective nitride formation on stainless steel alloys for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources* 2007;174(1):228–36.
25. Tian R. , Sun J. , Wang L. Plasma-nitrided austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 2006;31(13):1874–8.
26. Feng K., Shen Y., Mai J. , Liu D. , Cai X. An investigation into nickel implanted 316L stainless steel as a bipolar plate for PEM fuel cell, *J. Power Sources* 2008;182(1):145–52.
27. Li M. , Luo S. , Zeng C. , Shen J. , Lin H. , Cao C. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments, *Corros. Science* 2004;46(6):1369–80

28. Wang L. , Northwood D. O. , Nie X. , Housden J. , Spain E. , Leyland A. , Matthews A. , Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments, *Journal of Power Sources* 2010, 195 : 3814–3821
29. Jeon W. S. , Kim J. G. , Kim Y. J. , Han J. G. Electrochemical properties of TiN coatings on 316L stainless steel separator for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Thin Solid Films* 2008; 516(11):3669–72.
30. Ho W. Y. , Pan H. J. , Chang C. L. , Wang D. Y. , Hwang J. J. Corrosion and electrical properties of multi-layered coatings on stainless steel for PEMFC bipolar plate applications, *Surface Coating Technology* 2007;202(4–7):1297–301.
31. Choi H. S. , Han D. H. , Hong W. H. , Lee J. J. (Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources* 2009;189(2):966–71.
32. Fukutsuka T. , Yamaguchi T. , Miyano S. I. , Matsuo Y. , Sugie Y. , Ogumi Z. Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material, *J. Power Sources* 2007;174(1):199–205.
33. Chung C. Y. , Chen S. K. , Chiu P. J. , Chang M. H. , Hung T. T. , Ko T. H. Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate, *J. Power Sources* 2008;176(1):276–81.
34. Ren Y. J. , Zeng C. L. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy microarc alloying process, *J. Power Sources* 2007;171(2):778–82.
35. Feng K. , Shen Y. , Sun H. , Liu D. , An Q. , Cai X. , Conductive amorphous carbon-coated 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34(16):6771–7.

36. Joseph S. , McClure J. C. , Chianelli R. , Pich P. , Sebastian P.J. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *Int. J. Hydrogen Energy* 2005;30(12):1339–44.
37. Wang Y. , Northwood D. O. An investigation into the effects of a nano-thick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEM fuel cells, *J. Power Sources* 2008;175(1):40–8.
38. Garcí'a M. A. L, Smit M. A. Study of electrodeposited polypyrrole coatings for the corrosion protection of stainless steel bipolar plates for the PEM fuel cell, *J. Power Sources* 2006; 158(1):397–402.
39. Kitta S. , Uchida H. , Watanabe M. Metal separators coated with carbon/resin composite layers for PEFCs, *Electrochim. Acta.* 2007;53(4):2025–33.
40. Weil K. S. , Xia G. , Yang Z. G. , Kim J. Y. , Development of a niobium clad PEM fuel cell bipolar plate material, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007;32(16):3724–33.
41. Wang H. , Turner J. A. , Li X. , Bhattacharya R. SnO₂:F coated austenite stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources* 2007;171(2):567–74.
42. Antunes R. A. , Oliveira M.C. L. , Ett G., Ett V., A review: Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(2010) 3632 – 3647
43. Bruijn F. A. , Dam V. A. T. , Janssen G. J. M. , Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, 2007
44. Üneri S. , “Korozyon ve önlenmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalı Korozyon Derneği, The Corrosion Association, Ankara, 136, 152, 167, 284 (1998).

45. Altunbaş E. “Polirodaninin bakır üzerine elektrokimyasal sentezi ve korozyon davranışının belirlenmesi”, Yüksek lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Adana
46. Yalçınkaya S. “Poli(Pirol-Ko-o-Toluidin)’in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008
47. Web1: <http://corrosion-doctors.org/>, (Erişim Tarihi: 10/5/2013)
<http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Free-energy.htm>,
<http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Nernst-equation.htm>,
48. Erbil M. , 1984. Korozyon I, Segem, Ankara, 270s
49. Web2: <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Getting-Started-with-Electrochemical-Corrosion-Measurement.pdf> , (Erişim Tarihi: 3/4/2013)
50. Mamaş S. , “Alüminyumun polipirol filmlerle kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-18 (2003)
51. Web 3:
<http://www.saritas.com.tr/ktlg/pdf/Paslanmaz%20Celik%20Saritas%2006.pdf>,
(Erişim Tarihi: 3/1/2013)
52. Erbil M. , 2004. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları. Korozyon 12:25-30.
53. Asan A. , “Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-65 (2002).

54. Elyiğit A. , “Bor kaplamalı betonarme çeliğin korozyona etkisinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011

55. Web 4: <http://www.aksteel.com>, (Erişim Tarihi: 12/5/2013)
http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304L_Data_Sheet.pdf
http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/316_316L_Data_Sheet.pdf

56. Sürme Y. , Gürten A. , “Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışına Polietilenglikol tersiyer oktilfenil eter’in etkisi” , Bildiri Metni, Niğde Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2008

57. Web 5: <http://www.brycoat.com>, (Erişim Tarihi: 12/5/2013)
<http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/titanium-nitride-tin.html>
<http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/chromium-nitride-crn.html>
<http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/tialn.html>

58. Web 6: www.yuzeyislemler.com/08kitap/nikel-kaplama.htm, (Erişim Tarihi: 12/5/2013)

59. Kalkan N. , “PVD yöntemi ile TiN, CrN ve TiN/CrN kaplanmış soğuk iş takım çeliğinin aşınma performanslarının deneysel incelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, 2008

60. Gezarman A. O. “ Nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007

61. Web 7: www.galvanoteknik.org, (Erişim Tarihi: 1/3/2013)

ÖZGEÇMİŞ

Zehra Akmer Karahanoğlu, 11.05.1982 tarihinde Kütahya’da doğdu. İlk ve orta öğretimini Bursa Atatürk İlköğretim Okulu’nda, lise eğitimini Bursa Kız Lisesi’nde tamamladı. Üniversite eğitimini Eskişehir Osmangazi Üniversitesi’nde Kimya Mühendisliği dalında aldı. Yüksek lisans eğitimini Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği dalında tamamlamıştır.

