

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİNDE ORTAK REDÜKSİYON İLE TİTANYUM
DİBORÜR SENTEZİ VE KAPLAMA PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Perim ÖZKALAFAT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİNDE ORTAK REDÜKSİYON İLE TİTANYUM
DİBORÜR SENTEZİ VE KAPLAMA PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Perim ÖZKALAFAT
(506111234)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111234 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Perim ÖZKALAFAT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİNDE ORTAK REDÜKSİYON İLE TİTANYUM DİBORÜR SENTEZİ VE KAPLAMA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **29 Ocak 2014**
Savunma Tarihi : **27 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimin son yılında tanışma fırsatı bulmama rağmen hayatımda bir dönüm noktası yaratan, özgürce düşünmeyi ve mühendislik yapmayı öğreten, gördüklerimiz üzerinde farklı düşünebilmeyi aşılayan, sevgisini ve ilgisini hep yüksek tutan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a,

Karakterizasyon çalışmalarında laboratuvar olanaklarını sınırsızca kullanmamı sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Tez çalışmam boyunca benimle birlikte düşünen, gerektiğinde tüm zamanını hiç düşünmeden harcayan; enerjisini, sevgisini, samimiyetini, gülümsemesini hiç esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiğim sevgili ablam Dr. Güldem KARTAL'a,

Yardımlarını ve fikirlerini paylaşmaktan hiç çekinmeyen sevgili büyüklerim Arş. Gör. Yasin KILIÇ, Arş. Gör. Levent Kartal, Met. Yük. Müh. Ayşe KILIÇ ve Met. Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL'e,

Karakterizasyon ve analizler sırasında sonsuz sabırları için Sayın Talat Tamer ALPAK'a, Sayın Sevgin TÜRKELİ'ne, Sayın İnci KOL'a ve Sayın Nihal CABBAR'a, ayırdıkları vakitleri için Arş. Gör. Faiz MUHAFFEL, Arş. Gör. Önder GÜNEY ve Arş. Gör. Erkan KAÇAR'a,

Tavsiyeleri ve sevecen yaklaşımları için Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ'a, hayat enerjileriyle karamsar zamanlarımdan yegâne gülümseme kaynakları Met. Yük. Müh. Bengisu YOLCU ve Met. Müh. Yasemin KILIÇ'a, sevgi doluluğu ve samimiyeti için Kim. Müh. Hasret AĞIRCAN'a, güç kuvvet gereken durumların yardımcısı Met. Müh. Candeniz UYSAL'a, yardımlarından dolayı Met. Yük. Müh. Çağdaş ÇALLI ve Met. Müh. Emre DİLEKTAŞLI'ya, güven ve motivasyonlarını hiç eksik etmeyen canım dostlarım Met. Müh. Aysel ŞEN ve Met. Müh. Atakan DİNÇ'e, uzakta da olsa manevi desteğini her zaman hissettiğim dert ortağım Met. Müh. Merve CEREN'e,

İşin içinden çıkamadığım ve ümitsiz durumlarımdan kurtarıcısı, hayatta hiçbir şeyin üzülmeye değecek olmadığını anlamamı sağlayan sevgili neşe kaynağım, değerli insan Arş. Gör. Çağatay YELKARASI'na,

Her koşulda beni destekleyen ve bana sonsuz güvenen sevgili annem Esin OZANSOY ve anneannem Gülten OZANSOY'a, bilime verdiği değeri örnek aldığım biricik dedem Fikret OZANSOY'a,

Tüm sevgimle teşekkür ederim.

Ocak 2014

Perim ÖZKALAFAT
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Metal Borürler	3
2.1.1 Metal borürlerin kristal yapıları	3
2.1.2 Metal borürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.1.2.1 Titanyum diborür.....	11
2.2 Metal Borür Oluşturma Yöntemleri	13
2.2.1 Kimyasal buhar biriktirme (KBB).....	15
2.2.2 Fiziksel buhar biriktirme (FBB).....	17
2.2.3 Termal sprey yöntemi.....	19
2.2.4 Elektrokimyasal biriktirme.....	19
2.2.4.1 Elektrokimyasal borlama (KRTD-Bor).....	22
2.2.4.2 Elektrokimyasal TiB ₂ sentezi	25
3. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1 Deney Düzenegi	37
4.2 Deneylerin Yapılışı.....	38
4.3 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	40
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	43
5.1 Akım Yoğunluğu Deneyleri	44
5.2 Süre Deneyleri	54
5.3 Sıcaklık Deneyleri	63
5.4 Farklı Bileşim Deneyleri	70
5.4.1 B/Ti oranının prosese etkisi.....	71
5.4.2 CaF ₂ miktarının prosese etkisi.....	78
5.5 Farklı Taban Malzeme Deneyleri	82
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	91
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR

KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KRTD-Bor	: Katodik Redüksiyon Termal Difüzyon Yöntemiyle Borlama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
HV	: Vickers Sertlik
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
İDB	: İyon Destekli Biriktirme
İK	: İyon Katkılama
DES	: Denge Elektrokimyasal Sentez Diyagramları
DC	: Doğru Akım
PCP	: Darbeli Akım Tekniği ile Kaplama
PIC	: Kesikli Akım Tekniği
ETE	: Ergimiş Tuz Elektrolizi
%at.	: Yüzde atomik bileşim

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı metal borürlerin fiziksel özellikleri.	11
Çizelge 2.2 : TiB ₂ 'nin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler.	13
Çizelge 2.3 : KBB ile farklı borürlerin kaplanmasında gerçekleşen reaksiyonlar ve oluşum sıcaklıkları.	17
Çizelge 3.1 : TiB ₂ 'nin elektrokimyasal sentezinde kullanılan elektrolit bileşimleri, uygulanan akım yoğunlukları ve sıcaklıklar.	35
Çizelge 4.1 : TiB _x sentezi sırasında incelenen parametre değişim aralıkları.	40
Çizelge 4.2 : Kullanılan cihazların ve malzemelerin teknik özellikleri.	41
Çizelge 5.1 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %atomik elementel analiz sonuçları.	50
Çizelge 5.2 : Literatürden derlenmiş farklı yöntemlerle farklı taban malzemeler üzerinde elde edilen TiB ₂ kaplama kalınlıkları.	60
Çizelge 5.3 : Farklı teknikler ile farklı taban malzemeler üzerinde elde edilen TiB ₂ tabakasının ölçülen Vickers sertlik değerleri.	62
Çizelge 5.4 : Farklı sıcaklık değerlerinde nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %atomik elementel analiz sonuçları.	67
Çizelge 5.5 : Farklı α oranları ile nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %at. elementel analiz sonuçları [3500X].	77
Çizelge 5.6 : Farklı taban malzemelerinin ısı genleşme katsayıları.	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Borürlerin birim yapıları.	4
Şekil 2.2 : Metal borürlerin yapısında olası bor atomlarının konfigürasyonları: (a) Me_2B , (b) MeB , (c) Me_3B_4 , (d) MeB_2 , (e) $\text{MeB}_4\text{-MeB}_6$, (f) MeB_{12}	5
Şekil 2.3 : İzole bor atomlu borürler (büyük toparlar: metal atomları, küçük toparlar: bor atomları); solda δ -fazındaki Mn-B sistemi, sağda CuAl_2 formundaki Me_2B sistemi.	5
Şekil 2.4 : Bor zincirleri içeren borür yapısının iz düşümü. Sol üst: CrB tipi, sol alt: MoB tipi, sağ: FeB tipi.	6
Şekil 2.5 : (a) Ta_3B_4 kristal yapısı, (b) Ta_3B_4 kristal yapısı perspektifi; üst: x eksen, alt: z eksen.	6
Şekil 2.6 : AlB_2 kristal yapısı.	7
Şekil 2.7 : Farklı bükülmüş AlB_2 yapıları: (a) Düz hegzagonal bükülmüş düzlem, (b) Düz hegzagonal dalgalı düzlem (ReB_2 , TcB_2), (c) Karışık bükülmüş WB_2 yapısı, (d) Karışık bükülmüş WB_4 yapısı.	7
Şekil 2.8 : Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi.	9
Şekil 2.9 : TiB_2 'nin sahip olduğu AlB_2 yapısı.	12
Şekil 2.10 : Ti-B ikili faz diyagramı.	12
Şekil 2.11 : Yüzeye uygulanan kaplama işlemlerinin genel sınıflandırılması.	14
Şekil 2.12 : (a) Uygulanan yöntemlere göre elde edilen kaplama kalınlığı aralıkları, (b) Kplama yöntemlerinin uygulanma sıcaklıkları.	15
Şekil 2.13 : KBB reaktörünün şematik görünümü.	16
Şekil 2.14 : FBB yönteminde atomizasyon için kullanılan teknikler.	18
Şekil 2.15 : Borürlerin elektrokimyasal olarak elde edilmesinin sınıflandırılması. ..	21
Şekil 2.16 : İlk elektrokimyasal borlama düzeneği.	23
Şekil 2.17 : Ti-B ikili sistemin inert katot üzerinde DES diyagramı.	27
Şekil 2.18 : Ti-B ikili sistemin W katot üzerinde DES diyagramı.	28
Şekil 2.19 : Geçiş grubu metallerinin borür oluşturma olasılıkları.	28
Şekil 4.1 : (a) Orta frekanslı indüksiyon fırınında kurulan deney sistemi ayrıntılı çizimi (b) grafit potanın üstten görünüşü: a-grafit pota, b-katot, c-üstten karıştırıcı, d-DC kaynağı (redresör), e-orta frekanslı indüksiyon fırını ...	37
Şekil 4.2 : $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ ikili faz diyagramı.	38
Şekil 4.3 : Elde edilen sodyum ve titanyumu içeren oksitli bileşiğin XRD sonucu. .	39
Şekil 5.1 : Elektrokimyasal sentez yönteminde nikel taban malzemesi yüzeyinden XRD analizi [850°C , 120 dakika, %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, %1 CaF_2 , % 94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].	46
Şekil 5.2 : Farklı akım yoğunluklarında nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [850°C , 2 saat, %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, %1 CaF_2 , % 94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].	47

Şekil 5.3 : Akım yoğunluğuna bağlı olarak nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş TiB_x tabakalarının elektrolizden çıktığı zamanki ve temizlendikten sonraki görüntüleri.....	48
Şekil 5.4 : 70 mA/cm ² akım yoğunluğu deneyine uygulanan elementel çizgisel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) nikel dağılımı, (e) tüm elementler toplu dağılım.	49
Şekil 5.5 : (a) TiB_2 tabakası ve ara bölge borür tabakası kalınlık değişimi grafiği, (b) Uygulanan farklı akım yoğunluklarında oluşan ara bölge ile TiB_2 tabakalarının birbirine göre kalınlıklarının oranı.	51
Şekil 5.6 : Farklı borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi.	53
Şekil 5.7 : Akım yoğunluğu deneylerinde hücre voltajının zamana bağlı değişimi [850 °C, 120 dakika, % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + 85 $Na_2B_4O_7$].	54
Şekil 5.8 : Farklı sürelerde nikel taban malzemeler üzerinde gerçekleştirilen deneylerin X-ışınları sonuçları [850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + 85 $Na_2B_4O_7$].	55
Şekil 5.9 : Farklı sürelerde nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	56
Şekil 5.10 : Elektroliz süresine bağlı olarak nikel üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakasının kalınlık değişimi [850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	57
Şekil 5.11 : Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerdeki numune görüntüleri [850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	57
Şekil 5.12 : Farklı sürelerde nikel taban malzemeler üzerinde TiB_2 büyütülmesinin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi.	59
Şekil 5.13 : Nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakasının kesit alanından alınan mikrosertlik değerlerinin değişimi-50g [120 dakika, 850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	61
Şekil 5.14 : Nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakasının yüzeyinden alınan farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri [120 dakika, 850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	61
Şekil 5.15 : Süreye bağlı deneylerde hücre voltajının zamana bağlı değişimi [850 °C, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	63
Şekil 5.16 : Farklı sıcaklıklarda nikel taban malzemeler üzerinde biriktirilen TiB_2 'nin X-ışınları analizleri [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	64
Şekil 5.17 : Farklı sıcaklıklarda nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	65
Şekil 5.18 : 800 °C ve 900 °C'de biriktirilen TiB_2 tabakalarında meydana gelen olası hatalar [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	66
Şekil 5.19 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerdeki nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları [70 mA/cm ² , 120 dakika, % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	66
Şekil 5.20 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 kaplama kalınlıkları değişimi [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].	68

Şekil 5.21 :	1000 °C’de nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB ₂ tabakasının kesit alanından alınan mikrosertlik değerlerinin değişimi-50 gf [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇].	69
Şekil 5.22 :	1000 °C’de nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB ₂ tabakasının farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇]......	70
Şekil 5.23 :	Farklı sıcaklık deneylerinde ölçülen hücre potansiyeli değerleri [120 dakika, 70 mA/cm ² , % 5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇]......	70
Şekil 5.24 :	Farklı α oranları kullanılarak elde edilmiş yüzeylerden XRD analizi [850°C, 120 dakika, %1 CaF ₂]......	72
Şekil 5.25 :	Farklı α oranları ile gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %1 CaF ₂]......	74
Şekil 5.26 :	Farklı α oranlarına bağlı olarak borür tabakası kalınlığındaki değişim [850 °C, 70 mA/cm ² , 120 dakika, %1 CaF ₂]......	74
Şekil 5.27 :	Farklı α oraları ile gerçekleştirilen deneylerde nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları görüntüleri [70 mA/cm ² , 120 dakika, %1 CaF ₂]......	75
Şekil 5.28 :	Farklı α oranları ile nikel taban malzemeler üzerinde TiB ₂ büyütülmesinin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi...	76
Şekil 5.29 :	α=7,22 bileşiminde nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB ₂ tabakasının farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri [120 dakika, 70 mA/cm ² , %1 CaF ₂]......	78
Şekil 5.30 :	Farklı CaF ₂ miktarlarının hücre voltajına etkisi [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈]......	78
Şekil 5.31 :	Farklı CaF ₂ miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine TiB ₂ oluşturulmasının XRD sonuçları [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈].	79
Şekil 5.32 :	Farklı CaF ₂ miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine TiB ₂ oluşturulmasının kesit alan SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈]......	80
Şekil 5.33 :	Farklı CaF ₂ miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine oluşturulan TiB ₂ kalınlıkları [850°C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈]....	81
Şekil 5.34 :	Farklı CaF ₂ ile gerçekleştirilen deneylerde nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları [70 mA/cm ² , 120 dakika, %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈].	81
Şekil 5.35 :	Farklı CaF ₂ miktarlarının hücre voltajına etkisi [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈]......	82
Şekil 5.36 :	Düşük karbonlu çelik, W ve WC-Co üzerinde biriktirilmiş borür yüzeylerinin XRD analizi [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %7 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %92 Na ₂ B ₄ O ₇].	83
Şekil 5.37 :	Düşük karbonlu çelik üzerinde biriktirilmiş TiB ₂ tabakasının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %7 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %92 Na ₂ B ₄ O ₇].	84
Şekil 5.38 :	Düşük karbonlu çelik üzerinde biriktirilmiş TiB ₂ tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) demir dağılımı, (e) tüm elementlerin toplu dağılımı.	84
Şekil 5.39 :	Tungsten üzerinde biriktirilmiş TiB ₂ tabakasının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm ² , %7 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %92 Na ₂ B ₄ O ₇].	85

- Şekil 5.40 :** Tungsten katot üzerinde anoda yakın yerlerde biriktirilmiş çok kalın TiB_2 tabakası [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %7 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$]. 85
- Şekil 5.41 :** Tungsten üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) tungsten dağılımı, (e) tüm elementlerin toplu dağılımı. 86
- Şekil 5.42 :** WC-Co kesici uç üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakasının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %7 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$]. 87
- Şekil 5.43 :** WC-Co üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor, (c) titanyum, (d) tungsten, (e) karbon, (f) kobalt, (g) tüm elementlerin toplu dağılımı. 87
- Şekil 5.44 :** Farklı taban malzemeler üzerinde biriktirilen TiB_2 tabakası görüntüleri [70 mA/cm², 120 dakika, %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$]. 88
- Şekil 5.45 :** Farklı taban malzemeler üzerinde biriktirilen TiB_2 tabakasının farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri [70 mA/cm², 120 dakika, %7 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$]. 89

SEMBOL LİSTESİ

F	: Faraday sabiti (96485 A.sn)
Me	: Metal
V	: Volt
A	: Amper
m	: Metre
°C	: Derece Celcius
K	: Kelvin
Å	: Ångström
T_m	: Ergime Sıcaklığı (°C)
E	: Elektrot potansiyeli
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi

ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİNDE ORTAK REDÜKSİYON İLE TİTANYUM DİBORÜR SENTEZİ VE KAPLAMA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

İnce film kaplama teknolojisi ile genellikle bulk malzemesinin özellikleri değişmeden sadece yüzeyinin işlevselliğinin değiştirilerek veya iyileştirilerek malzemenin aşınmaya ve korozyona karşı korunması, kimyasal ortamlara karşı dirençli olması sağlanmaktadır. İnce film kaplamalar ile özellikle eşsiz özelliklere sahip refrakter karakterli geçiş grubu metallerinin borürleri farklı taban malzemeler üzerine biriktirilebilmekte ve malzemelerin aşırı koşullar altındaki ömrü arttırılabilmektedir.

Modern teknolojiye parçaların ömrünün kısıtlı olması, metal borürler gibi yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, yüksek korozyon ve aşınma direnci mükemmel özelliklere sahip malzemelerin ileri teknolojik uygulamalarda kullanılmasına ihtiyaç doğurmuştur. Günümüzde yaygın olarak kullanılan metal borür biriktirme yöntemleri (kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, termal sprey, vb.) pahalı ve karmaşık ekipmanlara, daha çok hazırlık safhasına ve proses sürelerine ihtiyaç duyması, zehirli katı/gaz atık oluşumuna neden olması gibi dezavantajlara sahiptir.

Bu tez çalışmasında, geçiş grubu metalleri arasında eşsiz özellikleri ile dikkat çeken TiB_2 'nin kullanım alanları göz önünde bulundurularak, borür yapısının her iki bileşenini de iyonik formda içeren oksit esaslı, ergimiş tuz banyolarından her iki iyonun birbirinden bağımsız ve/veya paralel gerçekleşen elektrot reaksiyonları ile redüklenerek farklı bir yüzey üzerinde TiB_x ($x \geq 1$) borür tabakası biriktirilmesi amaçlanmıştır; klasik kaplama teknolojilerine ekonomik ve çevresel açıdan alternatif sunmak ve hâlihazırda kullanılan halojenürlü ergimiş tuz banyolarına farklı bir bakış açısı getirilmesi arzulanmıştır.

Elektroliz deneyleri; yüksek frekanslı fırında, grafit pota içerisinde (anot), ilk olarak, ağırlıkça %5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$, %1 CaF_2 , %94 $Na_2B_4O_7$ ucuz, basit ve kararlı tuzlardan oluşan elektrolit bileşiminde ve ısı genleşme katsayıları ile kolay bulunabilirlik dikkate alınarak nikel metali (katot) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, öncelikli olarak akım yoğunluğu, süre ve sıcaklığın; daha sonra seçilen ideal değerler ile elektrolitteki bor iyonlarının titanyum oranına etkisi ile ısı kararlılık özelliği sayesinde çevresel kaygıları göz ardı etmeden aktivatör olarak seçilen CaF_2 miktarının kaplama kalınlığı, morfolojisi ve sertliği üzerine etkisi incelenmiştir. Bütün parametreler göz önünde bulundurularak en iyi yüzey özelliklerini veren deney grubu parametreleri ile farklı taban malzemeler üzerinde TiB_x ($x \geq 1$) sentezi gerçekleştirilerek elde edilen tabakaların kalınlık ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

50-70-100-150 mA/cm^2 olarak uygulanan akım yoğunluğunun bütün değerlerinde TiB_2 , nikel katotlar üzerinde biriktirilmiştir. En kalın, sürekli ve homojen kaplama ise 70 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerinde elde edilmiştir. Düşük akım

yoğunluklarında sürekli ve homojen olmasına rağmen ince kaplamalar elde edilmiştir. 70 mA/cm²'nin üzerindeki akım yoğunluklarında beklenildiği gibi kaplama kalınlığının artmadığı, aksine yüzeye tutunamama ve yüzeyden kopma mekanizmaları etkinleştiği görülmüştür. TiB₂ tabakası ve nikel taban malzemesi arasında bir difüzyon bölgesi tespit edilmiş olup; oluşan bu difüzyon bölgesi, TiB₂ tabakası ile taban malzeme arasında herhangi bir çatlak ya da kopmaya sebep olmamaktadır.

Farklı elektroliz sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde, sürenin artmasıyla kaplama kalınlığı da doğrusal olarak artmış (30 dakikada 2,786 µm, 240 dakikada 41,563 µm borür tabakası); ancak çok uzun elektroliz süreleri, kaplama morfolojisini olumsuz etkilemiş; bant şeklinde büyüme iğnesel oluşuma dönüşmüştür. Kaplama kalınlığı ve morfolojisi açısından ideal sürenin 120 dakika olduğuna karar verilmiştir. Geleneksel vakum esaslı biriktirme yöntemleri ile karşılaştırıldığında birim zamanda 2-12 kat daha hızlı borür tabakası elde edilmiştir.

Sıcaklık parametresi incelenirken, elektrolitin ergime sıcaklığı dikkate alınmış ve 50 °C aralıklarla 800-1000 °C arasındaki sıcaklıklar taranmıştır. Düşük sıcaklıklarda elektrolitin viskozitesinin yüksek olması sebebiyle iyonların birikme hızı yavaşlamış ve proses olumsuz yönde etkilenmiş; girintili çıkıntılı, süreksiz kaplamalar elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla kaplama kalınlığı da artmış; ancak çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında (1000 °C) kalınlığın daha fazla artmadığı görülmüştür. Sıcaklık değişimlerinde bant şeklinde büyüme değişmemiştir. Kalınlık, yüzey morfolojisi, düşük ve yüksek sıcaklıklardaki dezavantajlar göz önünde bulundurulduğunda 850 °C bu proses için ideal sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Nikel taban malzeme üzerinde elde edilen en iyi borür tabakasına (120 dakika, 850 °C) kesit alan sertlik değişimi incelenmiş; en üstteki TiB₂ tabakasının olduğu bölgenin 3000±200 HV, kaplamanın hemen altında tespit edilen stokiyometrik olmayan (Ti_xNi_y)B_z difüzyon/geçiş bölgesinin ise 1000±100 HV sertliğe sahip olduğu belirlenmiştir. 1000 °C'de elde edilen borür tabakasına uygulanan mikro sertlik analizinde benzer sonuçlar tespit edilmiştir. Bu durum, sertliği 100 HV kadar düşük bir metal üzerinde bile çok sert kaplamalar elde edilebileceğini göstermektedir.

Taramalı elektron mikroskobu ile 850 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında elde edilen borür tabakalarının yüzey görüntülerinde TiB₂ ile uyumlu hegzagonal taneler tespit edilmiş ve sıcaklığın artmasıyla tanelerin büyüme hızı da artarak belirgin şekilde ayırt edilebilmişlerdir.

Ölçülen hücre potansiyeli değerleriyle çok yüksek enerjilere ihtiyaç duymadan ergimiş tuz elektrolizi ile TiB₂ sentezi gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, optimum elektroliz parametrelerinin 70 mA/cm², 120 dakika ve 850 °C olduğuna karar verilmiştir.

Farklı bileşim deneylerinde, elektrolitte bulunan borun titanyuma oranı (α) incelenmiş; α oranının azalması ile (Ti miktarının artması ile) kaplama kalınlığı öncelikle artmış sonrasında azalmıştır. Bunun yanında α oranının azalmasına bağlı olarak (7,22 ve 4,89 değerlerinde) elde edilen borür tabakasının yüzey özellikleri iyileşmiş ve kaplama pürüzsüz bir yapıya dönüşmüştür.

Yüksek sıcaklıkta ayrılmayan, elektrolit viskozitesini düşürmek amacıyla ve aktivör görevinde sisteme katılan CaF₂ miktarının etkisinin olup olmadığı incelenmiş, CaF₂'nin elektrolitte hiç bulunmadığı durumda, ince de olsa TiB₂ oluştuğu görülmüştür. CaF₂ miktarının %1'den daha yüksek değerlerinde kaplama kalınlığı,

CaF_2 içermeyen deney ile yaklaşık aynı değere sahip olmuş ve muhtemelen CaF_2 'nin agresifliğinden ötürü kaplama yer yer parçalanmıştır.

Elde edilen ideal koşullar son olarak, endüstride kullanım yerleri baz alınarak seçilen düşük karbonlu çelik, tungsten ve WC-Co kesici uç taban malzemelere uygulanmıştır. Düşük karbonlu çelik üzerinde ortalama olarak 31,315 μm , tungsten üzerinde 8,795 μm ve WC-Co üzerinde ise 18,57 μm homojen ve sürekli kaplamalar elde edilmiştir. Çelik ile borür tabakası arasında Fe_2B fazı oluşurken, kararlı yapıya sahip W ve WC-Co ile herhangi bir difüzyon bölgesi oluşumu söz konusu olmamıştır.

Seçilen elektroliz koşullarında, bor ve titanyumun ayrı ayrı reaksiyonlar üzerinden paralel olarak redüklendiği ve bu ortak redüksiyon sonucunda yüzeyde stokiyometrik TiB_2 bileşiği oluştuğuna elde edilen sonuçlar neticesinde karar verilmiştir.

Bu tez kapsamında, ucuz, basit, kararlı tuzlar kullanılarak düşük maliyet ile çevresel açıdan hiçbir gaz emisyonu ve katı atık barındırmayan ortak redüksiyon elektrokimyasal yöntemi ile farklı taban malzemeler üzerinde TiB_2 tabakalarının biriktirilebildiği görülmüştür.

TITANIUM DIBORIDE SYNTHESIS VIA CODEPOSITION FROM MOLTEN SALTS AND OPTIMIZATION OF COATING PARAMETERS

SUMMARY

Thin-film is the general term used for coatings that are used to modify and increase the functionality of a bulk surface or substrate without changing the bulk properties of the material. Thin-films can be applied for obtainin wear resistance, improve corrosion resistance or increase chemical stability of the material. Both thin-film coating technology and deposition processes are developing rapidly to keep pace with new applications in different application branches.

One of the high-temperature refractory like materials are metal borides and they are frequently used in different tribological applications including cutting tools, protection of different components of automobiles and aircrafts. Metal borides are the combination of hardness with high wear, erosion and corrosion resistance, and also, low density. Such coatings are traditionally fabricated by chemical vapor deposition, physical vapor deposition and thermal spray etc. However, these techniques have several drawbacks: expensive and complicated equipments, long preparation stages and process duration, toxic gas emissions and wastes. High-temperature electrochemical synthesis from molten salts can be regarded as being one of the most promising methods for the preparation of refractory coatings. From the economic point of view, cheap and simple raw materials make this process very attractive.

Basically, electrochemical synthesis of boride synthesis based on codeposition, either at the same time or respectively, of metal and boron, which are dissolved in ionic from in the melts, and form boride phase on the cathode. The main advantages of this process are obtaining and continious, smooth boride coatings even on complex surfaces that are not able to be borided chemically.

Between transition metal borides, TiB_2 has attractive properties such as high hardness, high melting point, high electric and thermal conductivity with high corrosion and wear resistance. The purpose of this study is to investigate the codeposition TiB_x ($x \geq 1$) synthesis at high temperatures from oxide based molten salts, containing both titanium and boron cations, with independent and/or parallel reduction reactions and offer and alternative way to to traditional plating methods with its economical and environmental perspective in Turkey.

Synthesis experiments were carried out in a high frequency induction furnace containing environmentally friendly, cheap and stable salts as electrolyte (wt. %5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$, %1 CaF_2 , %94 $Na_2B_4O_7$) in a graphite crucible acting as anode and a cathode (nickel) which is the metal to be coated. In the first group of experiments, the affect of current density, time and temperature were investigated. After obtaining the optimum values, the affect of the ratio of titanium and boron in the electrolyte and the amount of thermally stable compounds CaF_2 as a activator on coating thickness, morphology and hardness were investigated. In the end, with the optimum

values which gave the best surface properties (homogenous and smooth), TiB_x ($x \geq 1$) on different substrate materials was deposited and coating thickness and surface properties of boride layers were examined.

In this study, the reduction mechanisms of the two components of boride phase from molten salt system could not be identified. At first, to get rid of the undesired secondary reactions and eliminate the possibility of not occurring the desired reactions, current density parameter was investigated.

At applied all different current densities (50-70-100-150 mA/cm^2) TiB_2 layers were deposited on nickel cathodes but the most thick, continuous and homogeneous coatings was obtained at current density 70 mA/cm^2 . Although the coatings, at low current densities, were continuous and homogeneous, they were thin. Above 70 mA/cm^2 , adsorption to the surface and removal from the surface problems showed up. Also, average thickness 9-15 μm diffusion/transition zone was observed between the boride layer and nickel substrate which does not cause any crack or split between those two layers. This diffusion layer contains a constant titanium amount which is related to the nickel-titanium binary equilibrium phase diagram (maximum solubility value of titanium atoms in nickel matrix). Despite the increase the current density, the thickness of coatings did not change much.

In experiments performed on different electrolysis time, where time increased coating thickness also increased (2,786 μm in 30 minutes, 41,563 μm in 240 minutes), but with a long term electrolysis, coating structure and morphology had been effected negatively and band type growth changed into noodle type structure. 120 minutes determined as the optimum electrolysis duration in terms of coating thickness and morphology. As compared with traditional coating methods, growth rate of boride layer, produced by electrochemical synthesis from molten salts, is 2-12 times rapid.

When investigating the temperature parameter, intervals of 50 $^{\circ}\text{C}$ between 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ were chosen. At low temperatures, coating morphology were affected badly as dendritic formation and discontinuity due to high viscosity of the melt and decreased diffusive rate of active substances. As the temperature increased, coating thickness also increased. However, at very high temperatures (950 $^{\circ}\text{C}$ and 1000 $^{\circ}\text{C}$), coating thickness did not change more and from the results of EDS it was determined that the homogeneity of the coatings decreased. Varying the temperature does not effect the band shape growth of boride layers. 850 $^{\circ}\text{C}$ was determined as the optimum temperature value with the consideration of coating thickness, surface morphology and the disadvantages of very low and high temperatures.

Cross-section microhardness indentation test were applied to the most homogenous, thick and continuous coating (120 minutes, 850 $^{\circ}\text{C}$) and it was deduced from the results that the hardness of top of the coating, which is TiB_2 layer, is 3000 ± 200 HV and the hardness value of the non-stoichiometric diffusion zone ($\text{Ti}_x\text{Ni}_y\text{B}_z$) between the boride layer and nickel substrate is 1000 ± 100 HV. Also, microhardness test were applied to the experiment which was at 1000 $^{\circ}\text{C}$ and similar results were obtained. This results showed that it can be possible to obtain very hard coatings on very soft substrates with electrochemical synthesis from molten salts.

By using scanning electron microscopy, surface morphology of 850 $^{\circ}\text{C}$ and 1000 $^{\circ}\text{C}$ experiments were analysed. From the results, hexagonal grains similar to

hexagonal TiB_2 structure were obtained and with increasing the temperature, grain size increased depending on increased grain growth rate.

Contrary to expectations, the measurement of changed cell potential values showed up there is no need high energy amounts to obtain TiB_2 by molten salt electrolysis.

According to the experimental results, determined optimum conditions for the codeposition process are; 850°C , 120 minutes and $70\text{mA}/\text{cm}^2$.

In this experiment conditions (electrolyte composition, temperature), it can not be measured the reduction potentials of titanium and boron. Depending on this situation, it can not be predicted the concentration ratios of titanium and boron for their codeposition onto another cathode material. Based on this, the effect of B/Ti ratio, which is symbolised with α , was investigated on the coating morphology and thickness. It was observed that, decreasing α ratio (increasing the amount of Ti in electrolyte), coating thickness firstly increased. Although, coating thickness was very thin at very low α ratios (7,22 and 4,89), surface morphology of the boride layer improved and became very smooth. It is estimated that, the increased amount of Ti leads titanium oxide formation on cathode surface which is removing from the surface during the cathode cleaning stage and causing a thin TiB_2 layer formation.

Due to its thermal stability at high temperature CaF_2 was chosen as an activator and a component to decrease the electrolyte viscosity. The effect of CaF_2 amount was investigated and it was deduced from the result that very small amounts of CaF_2 (%1) has an important role for obtaining thick and homogeneous coatings. However, higher amounts of CaF_2 than %1 affects the electrolysis conditions badly, probably because of increasing electrolyte aggressiveness.

At the end, optimum conditions were applied to most preferred materials such as low carbon steel, tungsten and tungsten carbide cobalt cutting tool, in industrial applications. Homogenous and continuous boride layers were obtained as $31,315\text{ }\mu\text{m}$ layer on low carbon steel, $8,795\text{ }\mu\text{m}$ on tungsten and $18,57\text{ }\mu\text{m}$ on WC-Co cutting tool. It was observed that, different from nickel, Fe_2B diffusion zone obtained between steel and boride layer while no diffusion zone formed between tungsten and WC-Co.

In the light of experimental results, it was designated that boron and titanium ions are reducing with corresponding reactions and with a result of this coreduction, stoichiometric TiB_2 compound deposits on the cathode surface.

With the developed of this environmental synthesis technique (any gas emission and wastes), very dense and continuously thick TiB_2 layers can be deposited on different substrates from cheap, simple, stable molten salts.

1. GİRİŞ

Günümüz mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin çevresel ve maddi kaygılarla “daha az enerji”, dolayısı ile “daha az maliyet” ile “daha çok iş” yapabilmesi, bilimin, mühendisliğe katmaya çalıştığı değerler arasındadır. Sonsuz seçenek arasından doğru olan malzemeyi seçmek ve teknoloji geliştikçe ihtiyaçları karşılayabilecek yeni malzemeler üretmek, bitmeyecek bir araştırma alanıdır. En basit yapılı malzemelerden en karmaşığına kadar olan bu sonsuz geniş aralıkta metal borürler, sahip oldukları eşsiz özellikleri sayesinde özellikle ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yerde bulunmaktadır.

Metal borürler, diğer mühendislik malzemeler arasından, sahip olduğu çok yüksek sertliği, korozyon ve aşınma dayanımı gibi özellikleri ile sıyrılmakta; özellikle geçiş grubu metal borürler, üstün özellikleri sayesinde, birçok mühendislik problemini çözmektedir.

Maliyeti düşürmenin temel bir yolu olan, malzemenin tümünü değiştirmeden sadece yüzey özelliklerini değiştirerek istenilen özelliklerin elde edilmesini sağlayan “yüzey işlemleri”, metal borürler için de kullanılabilmekteyse de bu işlemlerin pek azı çevresel kaygıları gözetmektedir. Bu işlemlerle malzeme yüzeyinin sertlik, aşınma ve korozyona dayanımı artarken, oluşan zehirli gaz emisyonu ile doğanın insana dayanımını düşmektedir.

Metal borür kaplama yöntemlerinden elektrokimyasal biriktirme, seçilen elektrolit bileşimine göre çevre dostu bir uygulama olarak ön plana çıkar. Basit ve kolay bulunan tuzlar kullanılarak yüksek sıcaklıkta ergimiş tuz elektrolizi ile metal borür, farklı malzemeler üzerinde biriktirilir. Doğada da bulunan oksit esaslı tuzların kullanıldığı, herhangi bir zehirli atık salınımı yapmayan tuzlar, sadece bor kaynağı olarak kullanılabildiğı gibi metal borürün iki bileşeni de içerebilir. Uygulanan akım neticesinde, elektrolitin içeriğine bağlı olarak katot, sadece borlanabilir ya da bu katot üzerinde farklı bir metal borür biriktirilebilir. Metal borür tabakasının farklı malzemeler yüzeyinde, yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal olarak sentezlenmesi esasına dayalı bu yöntem ile çok karmaşık geometriye sahip parçalarda bile hızlı,

homojen ve sürekli kaplamalar elde edilebilmekte ve dolayısıyla gün geçtikçe bu yönteme olan ilgi artmaktadır.

Bu tez çalışmasında, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri olan titanyum diborürün, çevresel olarak hiçbir gaz emisyonu ve katı atık oluşturmayan, ucuz, basit, kararlı oksit esaslı tuzlardan oluşan bir elektrolit kullanılarak ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle farklı taban malzemeler üzerinde biriktirilmesi, koşulların optimizasyonu ve biriktirilen tabakaların özelliklerinin incelenmesi üzerine bir çalışma yürütülmüştür.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Metal Borürler

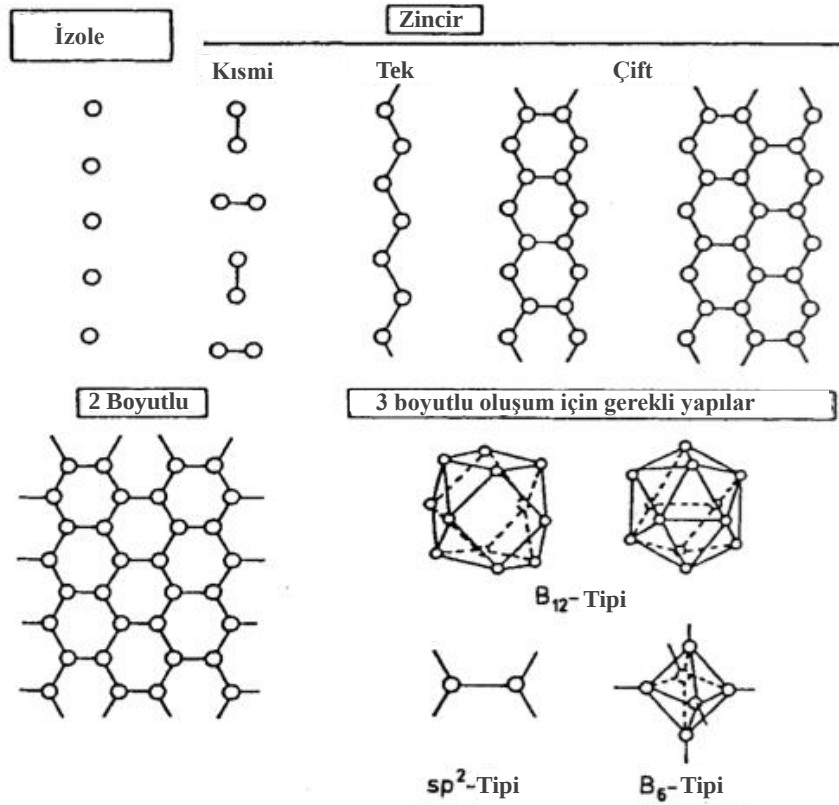
Bor atomunun çok sayıda metal ve yarı metalle oluşturduğu bileşikler “borürler” olarak tanımlanır. Borürler, metalik karaktere sahip olup Me_5B ve MeB_{66} arasında farklı stokiometrilere ve kristal yapılarda bulunabilirler. Özellikle geçiş grubu metallerinin (Ti, Zr, Hf, Nb, Sc, V ve Ta) bor, karbon, silisyum, azot ve oksijen ile yaptığı ikili bileşiklerin ergime noktaları 1500-1600 °C’nin üzerinde olması sebebiyle borürler; karbür, nitrür ve silikatlar ile birlikte yüksek sıcaklık malzemeleri olarak adlandırılır [1,2,3]. Geçiş grubu metallerinin oluşturduğu yüksek sıcaklık malzemeleri yüksek ergime sıcaklığı, oda sıcaklığında yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta ısı ve kimyasal kararlılık, aşınma ve korozyona karşı direnç, düşük difüzyon katsayısı gibi özellikleriyle seramik malzemelere benzeseler de elektrik iletimine sahip oldukları için metalik seramik veya refrakter sert metaller olarak adlandırılmışlardır [3-5].

Metal borürler, ilk olarak Moisson tarafından yüz yıl önce üretilmiş olmasına rağmen modern teknoloji alanında refrakter metal karbürlerle aynı konuma gelememişlerdir. Bunun yanında, çok sayıda iyi fizikokimyasal özelliklere (termomekanik, manyetik, elektrofiziksel vb.) sahip olmaları sayesinde sayısız araştırma konusuna dâhil olmuşlar ve enerji sektörü, uçak-uzay sanayi, endüstriyel kesici uçlar, yüksek sıcaklık sensörleri gibi birçok endüstriyel uygulamada vazgeçilmez konumda yerlerini almışlardır [3-7].

2.1.1 Metal borürlerin kristal yapıları

Bor, metallerle Me-B, Me-Me bağları ve B-B etkileşimleri ile kovalent bileşikler oluşturmaktadır. Metallerin, bor ile çok farklı stokiometrilere oluşturduğu bileşiklerinin Me:B oranları 5:1 ve 1:66 arasında değişmekte olup sayıları en az 24 tanedir. Bunlardan başlıcaları monobür (MeB), diborür (MeB_2), tetraborür (MeB_4), hekzaborür (MeB_6), dodekaborür (MeB_{12}) ve hektoborürdür (MeB_{66}) [6].

Borürlerin kristal yapıları silikatlarınkine benzer olarak bor atomlarının yerleşmelerine göre sınıflandırılır. Farklı tipte bileşikler oluşurken bor, metalik yapı tarafından çevrelendiği gibi doğrusal, düzlemsel ve üç boyutlu yapılar da oluşturmaktadır. Bor atomu, bileşik içinde izole edilmiş, zincir, çift zincir, iki boyutlu, üç boyutlu ve bunların kombinasyonu olarak bulunabilir (Şekil 2.1) [8].

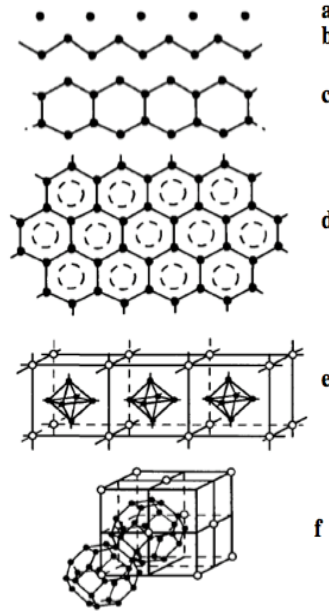


Şekil 2.1 : Borürlerin birim yapıları [8].

Metal borürlerin farklı Me:B oranlarına göre sınıflandırılmasını ilk olarak Kiessling [9,10] ortaya koymuştur. Artan Me:B oranına bağlı olarak, B-B bağlarının sayısı artmakta ve farklı bağlanma şekillerine sahip metal borürler oluşmaktadır (Şekil 2.2). Bunların başlıcaları:

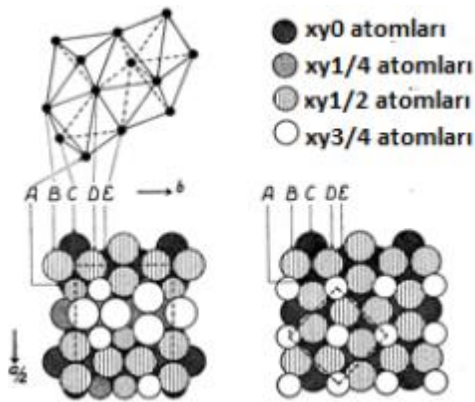
- İzole bor atomları (Me₂B)
- Zigzag zincirler (MeB)
- Dallı zincirler (Me₁₁B₈)
- Çift zincirler (Me₃B₄)
- İki boyutlu hegzagonal ağlar (MeB₂)

- Düzlem ağları (MeB_3)
- Üç boyutlu ağlar (MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} , MeB_{66}) olarak tanımlanmıştır.



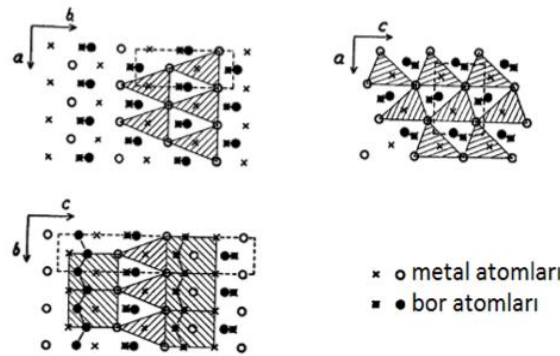
Şekil 2.2 : Metal borürlerin yapısında olası bor atomlarının konfigürasyonları: (a) Me_2B , (b) MeB , (c) Me_3B_4 , (d) MeB_2 , (e) $\text{MeB}_4\text{-MeB}_6$, (f) MeB_{12} [7].

Genel olarak, $\text{Me}:\text{B}$ oranının 1'den az olduğu durumlarda izole olmuş bor atomlarının oluşumu ya da zayıf B-B etkileşimiyle oluşmuş çiftler (Ni_3B , Fe_2B , Cr_5B_7) gözlemlenmektedir. İzole olmuş bor atomları, CuAl_2 formunda ve δ fazındaki mangan yapısındadır. Her iki yapıda da levha halinde tetrahedral konumdaki metal atomları, bor atomları ve levhalar arasında boşluklar mevcuttur. Her bor atomu, eşit mesafedeki sekiz komşu metal atomları tarafından çevrelenmiştir (Şekil 2.3) [4,9].

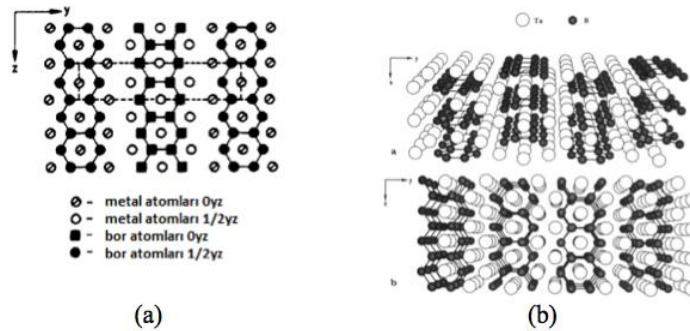


Şekil 2.3 : İzole bor atomlu borürler (büyük toplar: metal atomları, küçük toplar: bor atomları); solda δ -fazındaki Mn-B sistemi, sağda CuAl_2 formundaki Me_2B sistemi [9].

Oranın 1 ile 1,3 arasında olduğu durumlarda, bir veya iki kristalografik eksene paralel sonsuz zikzak zincirlerin (Ni_4B_3 , FeB , CrB , MoB) olduğu görülürken Me_3B_4 yapısında çift zincirli borür yapısı oluşmaktadır. MeB yapısındaki borürlerde metal latisler zikzak zincirli bor dizilimine ait üçgensel prizmalar oluşturmaktadır. Her bor atomu üçgen prizmanın ortasına yerleşmiştir ve prizmanın kenarlarında bulunan altı metal atomu ile temas halindedir. Yedinci atom ise prizmanın biraz daha dışında konumlanmıştır. Her bir bor atomu diğer iki bor atomlarıyla da temas halindedir (Şekil 2.4). Çift zincirli borür yapısında ise, bor atomları arasında çift zincir oluşmuştur. Bu çift zincirimsi yapı, hegzagonal bor ağının bir parçası olarak düşünülebilir. Şekil 2.5'te iki farklı uzunluktaki bor zincirleri ve dört farklı uzunluktaki Ta atomlarıyla oluşmuş Ta_3B_4 ortorombik kristal kafesi görülmektedir. Hegzagonal yapının bir köşesindeki bor atomu altı + bir metal atomu ve iki bor atomu ile çevrelenmiştir. Hegzagonalin diğer köşesindeki bor atomu ise aynı uzaklıkta olduğu altı metal atomu tarafından ve aynı uzaklıkta iki bor atomu ve daha yakın bir bor atomu ile çevrelenmiştir. Bu yapıdaki bütün metal borürler Me_3B_4 sabit stokiyometriye sahiptir [4,8,9].

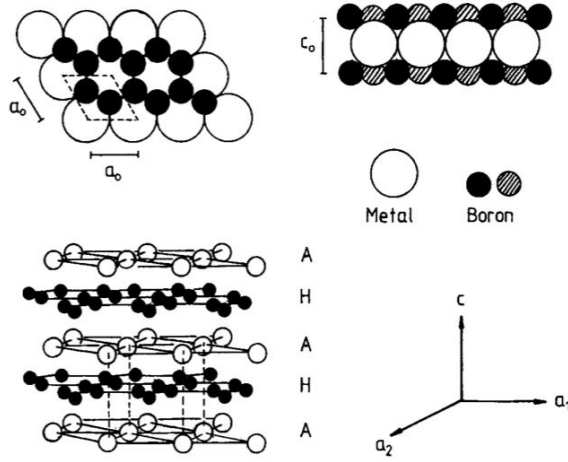


Şekil 2.4 : Bor zincirleri içeren borür yapısının iz düşümü. Sol üst: CrB tipi, sol alt: MoB tipi, sağ: FeB tipi [9].



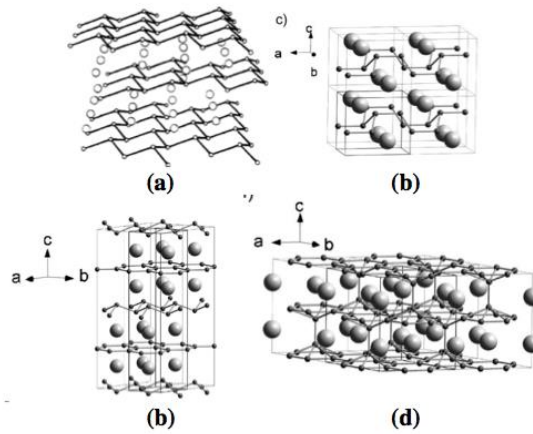
Şekil 2.5 : (a) Ta_3B_4 kristal yapısı, (b) Ta_3B_4 kristal yapısı perspektifi; üst: x eksen, alt: z eksen [11].

Bor miktarı arttıkça, Me_2B_3 ve MeB_4 yapıları arasında kararlı iki boyutlu ağı borürler oluşmaktadır. Bu grubun arasındakilerden en önemlisi, grafit yapısına benzer hegzagonal AlB_2 yapısıdır (Şekil 2.6). Bor atomları, metal atomlarının bulunduğu üçgen piramidin ortasına yerleşmiştir.



Şekil 2.6 : AlB₂ kristal yapısı [8].

Birim hücreler, MeB_2 olmak üzere tek bir formül içerirler; ancak yapıda metal atomlarının farklı boyutlarına ve elektron dağılımlarına göre değişiklikler gözlemlenmektedir. İlave elektronlar sonucunda düz hegzagonal yapıda meydana gelen bozulmalar Şekil 2.7’de görülmektedir [4,8]. Periyodik tabloda geçiş grubu metallerinin ilk sırasındaki (Sc ile Mn arasındaki metaller) diborürler düz AlB_2 yapısına sahiptirler. ReB_2 , TcB_2 bükülen bor ağlarına sahipken RuB_2 , OsB_2 dalgalı bor ağlarına, WB_2 yapısı ise hem bükülmüş hem de düz paralel hegzagonal düzlemlere sahiptir [3,4].



Şekil 2.7 : Farklı bükülmüş AlB_2 yapıları: (a) Düz hegzagonal bükülmüş düzlem, (b) Düz hegzagonal dalgalı düzlem (ReB_2 , TcB_2), (c) Karışık bükülmüş WB_2 yapısı, (d) Karışık bükülmüş WB_4 yapısı [4].

Metal borürlerin metal-metal bağları zayıf, metal-bor etkileşimleri daha belirginken bor-bor etkileşimleri oldukça kuvvetlidir. Geçiş grubu metallerinin diborürlerinde ise metal-metal bağları diğer borürlere göre daha kuvvetlidir ve VB_2 'de maksimum değere sahiptir. Bu durum geçiş grubu diborürlerin metalik özelliklere sahip olmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, ScB_2 'den MnB_2 'ye kadar olan diborürlerde metal-metal bağlarıyla, metal-bor etkileşimlerinin arttığı, bor-bor bağlanmasının azaldığı görülmektedir. Bor düzlemlerinde boşlukların olması durumunda başka bor atomları bu boşluklara yerleşmekte ve bor düzlemlerinin iletken ve yarı iletken özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır [8].

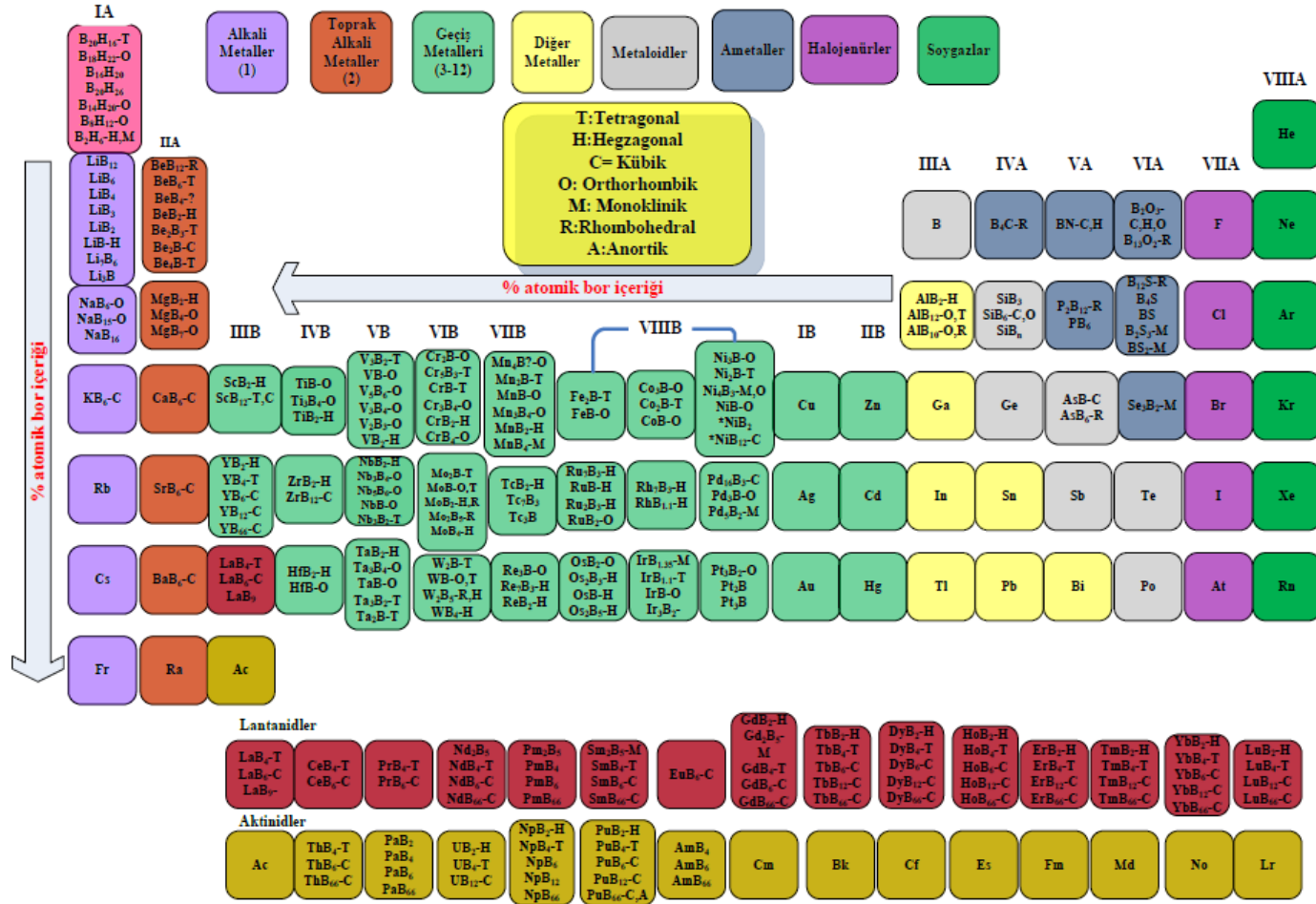
Üç boyutlu borür yapısındaki daha yüksek bor içeren yapılar MB_4 , MB_6 , MB_{12} , MB_{66} stokiometrisindedir. Bor atomları metal atomlarının arasında bulunmakta ve üç boyutlu çerçeveler oluşturmaktadır [8].

2.1.2 Metal borürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metallerin bor ile etkileşimi sonucunda $Me:B$ oranına bağlı olarak hemiborür (Me_2B) yapısından dodekaborür (MeB_{12}) ve hatta amorf alaşımlar olmak üzere çok geniş faz bileşimleri oluşmaktadır [7].

Elementlerin bor ile kararlı olarak oluşturdukları bileşikler ve oluşan bileşiklerin kristal kafesleri G. Kartal [4] tarafından derlenerek periyodik tablo üzerinde gösterilmiştir (Şekil 2.8). Bor elementi, normal koşullar altında, sağ tarafında kendisine uzak ametaller ile klasik bor tuzları oluşturma eğilimindedir. Kendisine yakın olan ametallerle oluşturduğu bileşikler ise (B_4C , BN) basit ve suda disosiyasyon olmayan, sertlikleriyle öne çıkan özel yapılardır. Bor, atom çapının küçüklüğünün getirdiği avantaj sayesinde, değerlik değişiminde 3 ve daha yüksek değerlik alabilen d-grubu metaller ile de bileşik oluşturmaktadır. 3'ten az değerlik alabilen ve d-grubu metali olmayan metallerle yaptığı bileşiklerde ise bor, metal olarak değil ametali olarak davranır [4].

Borun geçiş grubu metalleri ile yaptığı bileşiklerin %atomik bor içerikleri periyodik tabloda sağdan sola ve yukarıdan aşağıya artma eğilimi göstermektedir. Geçiş grubunun ilk sırasında bulunan metaller (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) borca zengin fazlar oluştururken ikinci periyottaki metallerde (Zr, Nb, Mo) bu eğilim daha az, üçüncü periyotta bulunan metallerde ise bu durum daha belirgindir.



Şekil 2.8 : Metal borürlerin sahip oldukları kristal yapıların periyodik tablo üzerinde gösterimi [4].

Metal borürlerin sahip olduğu en karakteristik özellikler; yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sertlikleri, yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri, iyi korozyon ve aşınma dirençleri, yüksek ısı ılık şok dirençleridir. Bazı metal borürlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tanımlanan sertlik değerleriyle birçok metal borür, tungsten karbür ve alümina (α -fazındaki) gibi kesici ve aşındırıcı uçlardan daha serttir.

Metal borürler oldukça düşük serbest oluşum enerjileri sayesinde değişik ortamlarda çok yüksek kimyasal kararlılığa, yüksek sıcaklıklarda (1000 °C ve üzerinde) ise oksidasyon dayanımına sahiptirler. En iyi oksidasyon direncini, geçiş grubu metallerinin borürleri gösterir. Geçiş grubu metal borürlerin oksidasyona dayanımı büyükten küçüğe HfB₂, ZrB₂, TiB₂, TaB₂, NbB₂, MoB₂ olarak sıralanmaktadır [6,12]. Vanadyum, niobyum, tantal, molibden ve tungstenin borürleri açık havada 1000-1200 °C sıcaklığa kadar oksitlenmeye karşı direnç gösterirken, zirkonyum ve titanyumun borürlerinde bu sıcaklık 1400 °C’ye kadar çıkmaktadır.

Metal borürler, ergimiş metallere, tuzlara ve bazik curuflara karşı yüksek direnç göstermektedir. Borürlerin yüksek sıcaklıklarda hidrojen, azot ve karbona karşı da dirençleri vardır; ancak klor ve flor ile 400 °C’de kimyasal reaksiyona girerler ve özelliklerini kaybederler.

Alkali ve toprak alkali metallerin tuz gibi ve iyonik olan borürleri dışındaki borürler, oksitleyici olmayan asitlere ve alkali sıvılara karşı dirençlidir. Pek çok metal borür ise nitrik ve sıcak sülfirik asit gibi oksitleyici asitlerde çözünür [6,13].

Borürlerin elektriksel karakteristiği tüm iletkenlik spektrumunu kapsamaktadır. Berilyum, magnezyum, kalsiyum, evropiyum, alüminyum ve silisyum metallerinin oluşturduğu MeB₆₆, MeB₆, MeB₁₂ fazları yarı iletken; TiB₂ ve ZrB₂ gibi geçiş grubu metallerinin büyük çoğunluğu metalik iletken; NbB, YB₆, ZrB₁₂ ve son yıllarda keşfedilmiş MgB₂ ise süperiletken özelliği (yaklaşık olarak 13 K sıcaklığında) taşımaktadır.

LaB₆ ve diğer lantanit ve aktinit borürler (YB₆, ThB₆, GdB₆, vb.) bilinen yüksek sıcaklıkta en iyi elektron yayıcıdır ve diğer borürlerden farklı olarak renklidirler (ZrB₁₂ pembe, LaB₆ mor, ThB₆ kırmızı) [6].

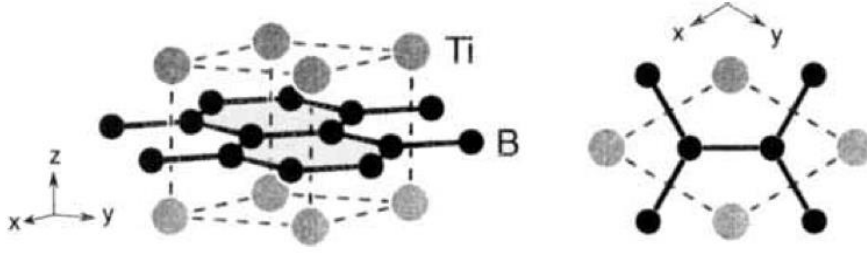
Çizelge 2.1 : Bazı metal borürlerin fiziksel özellikleri [6,13,14].

Borür	Yoğunluk [g/cm ³]	Ergime noktası [°C]	Elektrik direnci, [10 ⁻⁸ Ωm]	Sertlik [HV]
TiB		1900		2500
TiB ₂	4,52	2980	9-15	3370
ZrB ₂	6,1	3040	9,2	2250
HfB ₂	11,2	3250	10-12	2900
VB ₂	5,10	2110	16-38	2397
NbB ₂	7,21	3050	12-65	2200
TaB ₂	12,60	3200	14-68	2500
CrB ₂	5,20	1100	21-56	1897
FeB	7,15	~1550	30	1900-2100
Fe ₂ B	7,32	1390		1800-2000
Ni ₂ B		1225		1500
Ni ₃ B				900
CoB	7,32	1262	26	1850
Co ₂ B				1500-1600
W ₂ B ₅	13,1	2300	21-56	2600
Mo ₂ B		2000	18-45	1660
MoB ₂		~2100		2330
Mo ₂ B ₅	7,48	2100		2400-2700

2.1.2.1 Titanyum diborür

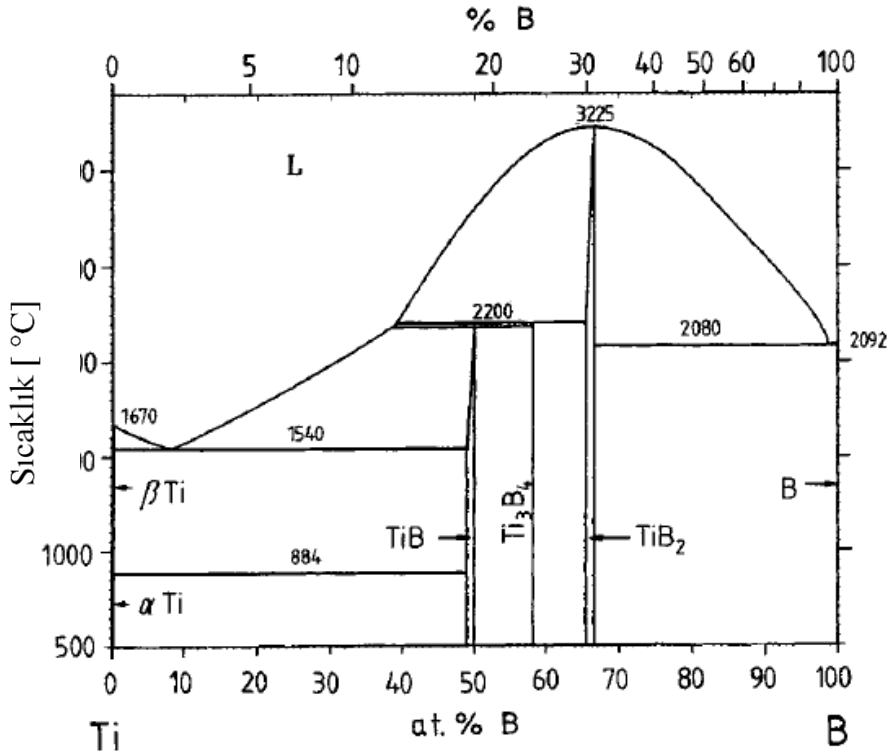
Geçiş grubu metallerinin borürleri sahip oldukları üstün özellikler sayesinde birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Geçiş grubu metallerinin borürleri arasında ise teknik uygulamalar açısından en önemli bileşiklerinden bir tanesi titanyum diborürdür. Titanyum diborür, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, elektrik iletkenliği, 1700 °C'ye kadar ısı ve kimyasal kararlılık, ergimiş metallere, hidroklorik ve hidroflorik aside (alkaliler, nitrik ve sitrik asit ile reaksiyon verir) karşı dayanıklılık gibi benzersiz özellikleri bir arada bulundurmaktadır. Titanyum diborürün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerin bazıları Çizelge 2.2'de özetlenmiştir [8,12].

Tek kristal TiB₂, titanyum atomlarından oluşmuş üçgensel prizmanın bor atomlarıyla doldurulmasıyla oluşmuş AlB₂ yapısında hegzagonal bir simetriye ve P6/mmm uzay grubuna sahiptir. Üçgensel düzlem diziliminde her bor atomunun üç tane komşu bor atomunun yerleşmesiyle oluşmuş iki boyutlu petek yapısında B-B bağları arasındaki mesafe 0,175 nm'dir. TiB₂'nin sahip olduğu AlB₂ tipi kristal yapı Şekil 2.9'da gösterilmiştir [8,15]. Atomlar birim hücre içinde Ti(0,0,0), B(1/3,2/3,1/2) ve B(2/3,1/3,1/2) pozisyonlarına yerleşmiştir ve latis parametreleri a=3,028 Å, c=3,228 Å'dur [16].



Şekil 2.9 : TiB₂'nin sahip olduğu AlB₂ yapısı [8].

Titanyum ve borun termodinamik hesaplamalara göre yapılmış ikili faz diyagramında ortorombik TiB (FeB yapısı), ortorombik Ti₃B₄ (Ta₃B₄ yapısı) ve hegzagonal TiB₂ (AlB₂ yapısı) olduğu görülmektedir (Şekil 2.10). Bu fazlardan TiB ve Ti₃B₄ sırasıyla 2180 °C ve 2201 °C'lerde peritektik olarak ayrışırken, TiB₂ 3225±15 °C'de normal ergimektedir [8].



Şekil 2.10 : Ti-B ikili faz diyagramı [8].

TiB₂, sahip olduğu mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sayesinde birçok uygulama alanında tercih edilmeye başlamıştır. Kimyasal kararlılığı, elektronik ve ısı iletkenliğinin yanı sıra ergimiş alüminyumda ıslanabilme özelliklerinin getirdiği avantajlar ile TiB₂, Hall-Heroult alüminyum elektrolizinde karbon katotlara alternatif olmuştur. Karbon katotların koruyucu TiB₂ ile kaplanması katotların servis ömrünü uzamakta ve atık katot oluşum miktarını azalmaktadır [17].

Bunun dışında, yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemeti sayesinde kesici takım uçlarında, türbin bıçaklarında, darbeye dayanıklı zırh, pota, koruyucu kılıf gibi geniş uygulama alanlarında, yüksek elektrik iletkenliği sayesinde yarı iletken uygulamalarda, mikroelektronik endüstrisinde difüzyon bariyeri olarak kullanılan TiB_2 , günümüzde mükemmel bir tercih olarak karşımıza çıkmaktadır [5].

Çizelge 2.2 : TiB_2 'nin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler [5,8,16].

Kristal Yapı	Hegzagonal
Latis Parametresi [$\text{\AA}$]	$a=3,030$; $c=3,23$
Yoğunluk [g/cm^3]	4,52
Molekül Ağırlığı [g/mol]	69,522
Ergime Sıcaklığı [$^{\circ}\text{C}$]	2980
Oluşum Entalpisi [kJ/mol]	-323,84 (25 $^{\circ}\text{C}$) -326,59 (727 $^{\circ}\text{C}$)
Gibbs Serbest Enerjisi [kJ/mol]	-319,69 (25 $^{\circ}\text{C}$) -308,34 (727 $^{\circ}\text{C}$)
Isı Kapasitesi, C_p [J/kg.K]	44,28 (25 $^{\circ}\text{C}$) 76,89 (727 $^{\circ}\text{C}$)
Elektriksel Direnç [$10^{-8} \Omega.\text{cm}$]	9 (25 $^{\circ}\text{C}$)
Isıl Genleşme Katsayısı [$10^{-6}/\text{K}$]	6,4 (20 $^{\circ}\text{C}$) 7 (500 $^{\circ}\text{C}$) 7,7 (1000 $^{\circ}\text{C}$)
Isıl İletkenlik [W/m.K]	96 (20 $^{\circ}\text{C}$) 81 (500 $^{\circ}\text{C}$) 78,1 (1000 $^{\circ}\text{C}$)
Sertlik [GPa] Vickers Sertliği [HV]	25 3370
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	6,2 (20 $^{\circ}\text{C}$)
Renk	Gri

2.2 Metal Borür Oluşturma Yöntemleri

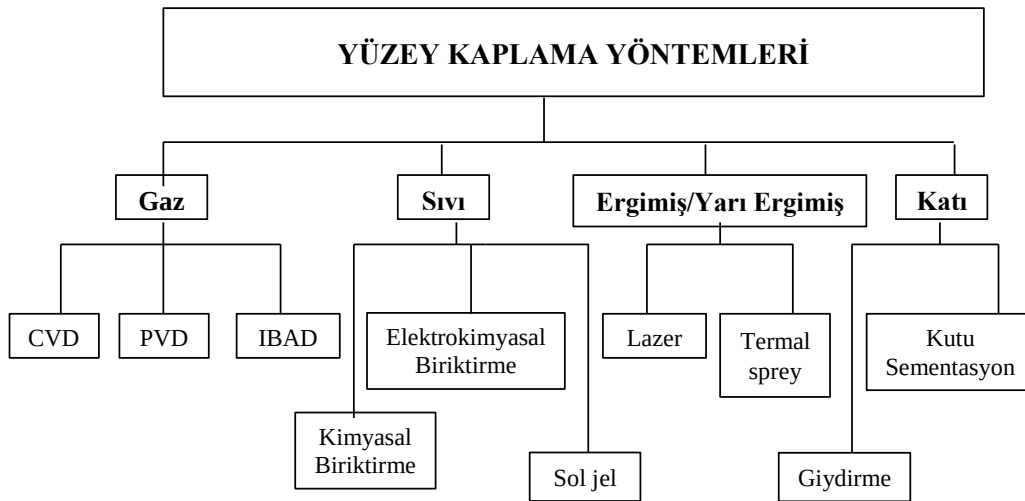
Yüzey işlemleri ve yüzey kaplamaları sayesinde malzemenin tasarımını veya kendisini değiştirmeden malzemede istenilen özellikler sağlanabilmektedir. Yüzeyde meydana gelen aşınma, yorulma ve korozyon malzemenin ömrünü azaltmakta ve uzun vadede performans ile birlikte maliyeti de etkilemektedir. Mekanik

uygulamalarda kullanılan malzemelerin yüzeyine, istenilen yüksek performansı karşılayabilmek için, ince film kaplamalar yapılmaktadır.

İnce film, herhangi bir taban malzemesinin yüzeyinin veya kendisinin işlevselliğinin değiştirilmesi veya iyileştirilmesi için yapılan; tek bir homojen bileşimde, kristalin faz bileşiminde ve mikroyapıda olabildiği gibi homojen olmayan, çok katlı ya da kompozit yapıda olan kaplamalar için kullanılan genel bir terimdir. İnce film kaplamalar, malzemenin aşınmaya ve korozyona karşı korunmasını, kimyasal ortamlara dirençli olmasını ve sürtünme katsayısının azalmasını sağlayabilmektedir. Genellikle bulk malzemesinin özellikleri değişmemekte; ancak kaplama sonucunda elde edilen optik, elektrik ve ısı özellikler taban malzemesinden tamamen farklı ve taban malzemesini koruyucu özellikte olmaktadır [18].

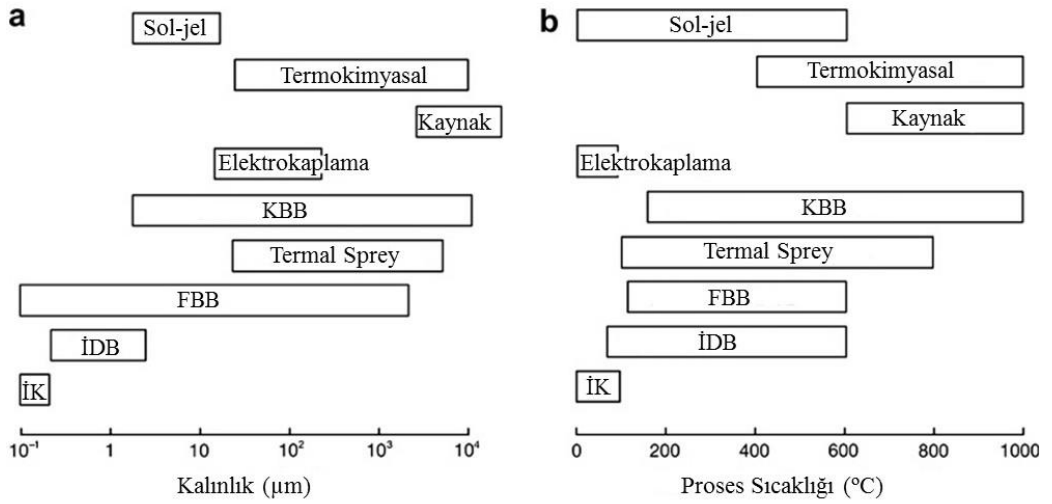
İnce film kaplama teknolojisi, özellikle yarı iletken, optik, tribolojik, dekoratif, solar ve medikal gibi uygulama alanlarında gerçekleşen yeniliklerle birlikte hızlı bir şekilde ilerlemektedir. İnce film malzemelere olan talebin gün geçtikçe artıyor olması ise ince film kaplamaların ve yapıların mühendislik yöntemleriyle geliştirilmesine ihtiyaç doğurmuştur [18]. Son yıllarda kaplama teknolojisinde gerçekleşen hızlı gelişmeler yeni kaplama teknikleri ortaya çıkarmış ve malzemelerin morfoloji, bileşim, yapı, kohezyon, adhezyon gibi özelliklerinin arzu edilen şekilde iyileştirilmesini beraberinde getirmiştir [19].

K. Holmberg ve A. Matthews [19], biriktirme yöntemlerini genel olarak gaz, sıvı, ergimiş-yarı ergimiş ve katı fazdan olacak şekilde dört kategoride sınıflandırmıştır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Yüzeye uygulanan kaplama işlemlerinin genel sınıflandırılması [19].

Kaplama yöntemi seçiminde, elde edilmesi istenen kaplama kalınlığı ve prosesin gerçekleştiği sıcaklık iki önemli etkidir. Kaplama kalınlıkları genellikle 0,1 μm ve 10 mm arasında; uygulama sıcaklıkları ise oda sıcaklığından 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar değişmektedir (Şekil 2.12). Kaplamada istenilen tribolojik özellikleri sağlayabilmek için taban malzeme ile kaplanacak malzeme arasındaki bazı özelliklerin birbirine uyumlu olması gerekmektedir. Bunların başlıcaları; sertlik, elastisite, kayma mukavemeti, kırılma tokluğu, ısıl genleşme katsayısı ve yapışmadır [19].



Şekil 2.12 : (a) Uygulanan yöntemlere göre elde edilen kaplama kalınlığı aralıkları, (b) Kaplama yöntemlerinin uygulanma sıcaklıkları [19].

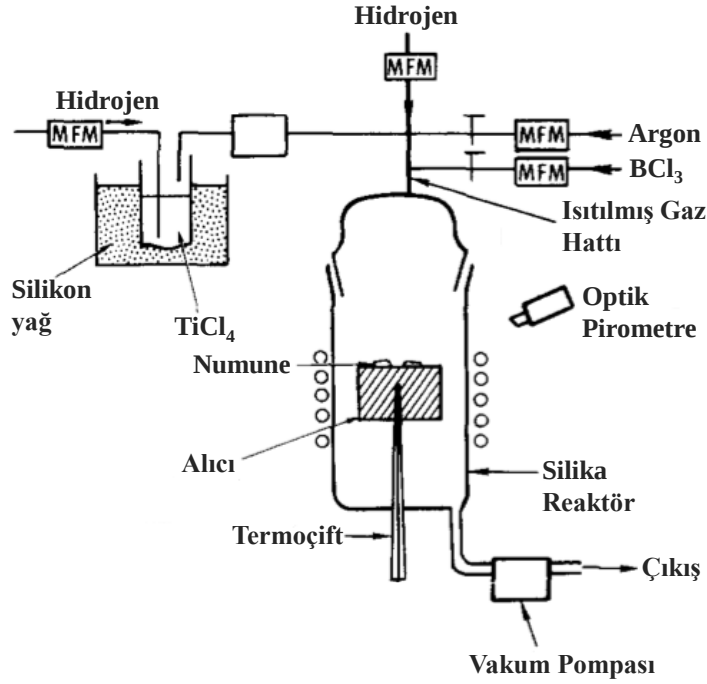
İlerleyen kısımda, kaplama yöntemleri arasından günümüzde en çok tercih edilenlerin özelliklerine genel olarak değinilecek; ardından tez kapsamında kullanılmış olan elektrokimyasal sentez yöntemi ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

2.2.1 Kimyasal buhar biriktirme (KBB)

Kimyasal buhar biriktirme; biriktirilmesi istenilen malzemenin, -kendisinin veya bileşiğinin- gaz halinde sisteme verilerek, yüzeyde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon sonucunda katı olarak altlık yüzeyinde kondanase edilmesi işlemidir.

Yüzeyde, halojenürlerin hidrojen ile redüklenmesi veya C, N, B, Si vb. metallerini içeren gazın başka bir halojenür gaz ile kimyasal reaksiyonu gerçekleşmektedir. İşlem, genellikle altlığın 800-1200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığına çıkarılması ile meydana gelir. Bunun yanında tepkime, atmosfer basıncından 1 Pa'ın altına kadar farklı basınçlarda olmaktadır. Laser veya elektron demeti, iyon bombardımanı gibi çeşitli ısıtma

kaynaklarıyla KBB işlemi gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.13'te tipik bir KBB reaktörü şematik olarak görülmektedir [20].



Şekil 2.13 : KBB reaktörünün şematik görünümü [20].

KBB yönteminin en büyük avantajı, basitten en karmaşığa kadar çok farklı yelpazede bulunan bileşiklerin (metal, alaşım, yarı iletken, refrakter, nanokompozit, vb.) düzgün, yoğun ve yapışık film olarak çok farklı şekilde ve bileşimdeki taban malzemeler üzerine biriktirilmesini sağlamasıdır. Diğer avantajları ise, yüksek biriktirme hızı sağlaması ve kaplanan malzemenin stokiyometri, morfoloji, kristal yapı ve oryantasyonun iyi kontrol edilebilmesidir. KBB'de kullanılan ve işlem sonrasında uzaklaştırılan gazların toksik özellik taşıması ve çevre problemlerinin kısıtlamalar getirmesinin yanında işlem için kullanılan ekipmanların da pahalı olması sebebiyle üretim maliyetini fazlasıyla artırması ise yöntemin dezavantajları arasındadır [18,19,21,22].

KBB yöntemi ile kaplanacak malzeme seçilirken beş kriter devreye girmektedir. Bunlar, malzemenin ergime noktası, sıcak gazlara karşı dayanıklılığı, düşük ve yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri, maliyeti ve bulunabilirliğidir. Kaplanan refrakter malzemeler arasında geçiş grubu metallerinin büyük bir çoğunluğunun borürleri, karbürleri, nitrürleri, oksitleri, karbonitrürleri ve oksinitrürleri bulunmaktadır [21].

T. Takahaski ve H. Kamiya [23], TiB_2 'yi ilk kez kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafit ve az karbonlu çelik üzerine kaplamış; daha sonra ise başka araştırmacılar tarafından bununla ilgili birçok çalışma yürütülmüştür [20-27]. Geçiş grubu metallerinin borürlerinin KBB ile üretilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve uygulanan sıcaklıklar Çizelge 2.3'te genel olarak, stokiometriye uygun olmadan verilmiştir [21].

Çizelge 2.3 : KBB ile farklı borürlerin kaplanmasında gerçekleşen reaksiyonlar ve oluşum sıcaklıkları [21].

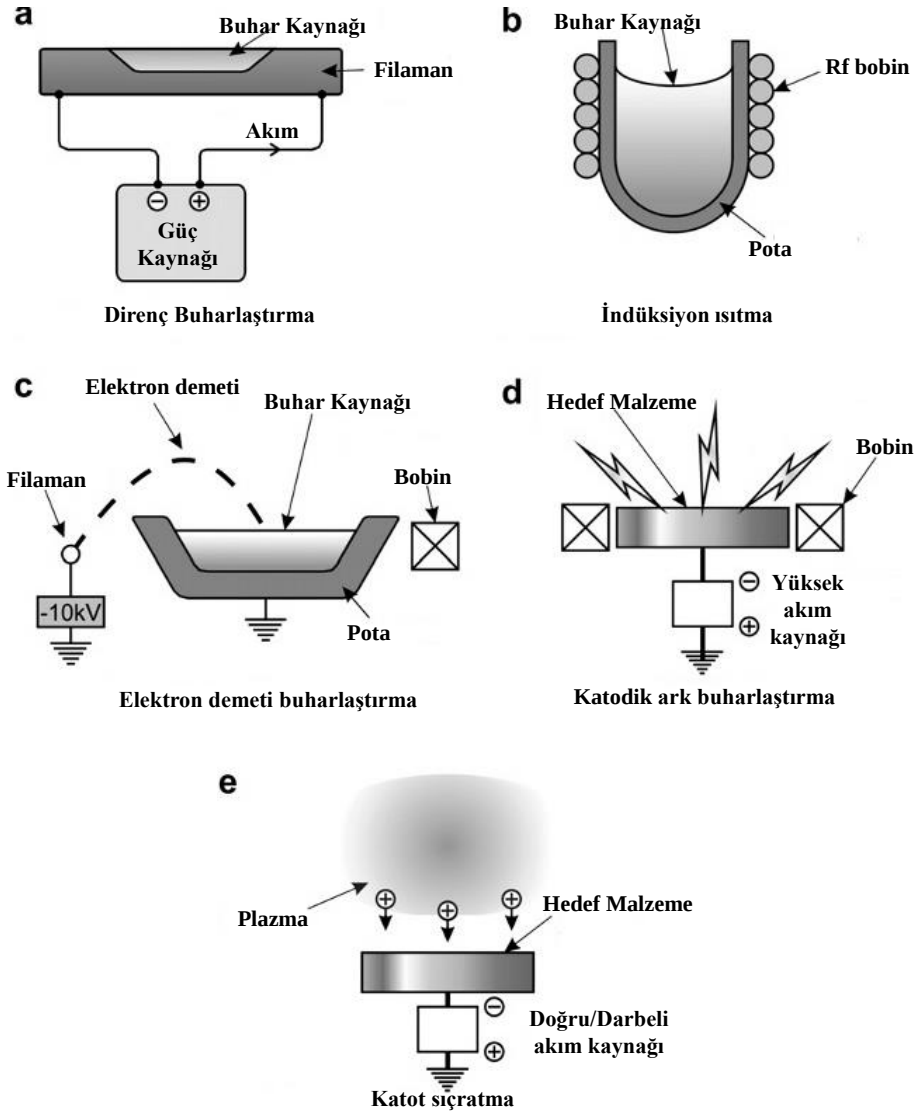
Kaplanan Borür	Gerçekleşen Reaksiyon	Sıcaklık [°C]
Alüminyum Borür	$AlCl_3 + BCl_3 + H_2 \rightarrow Al \text{ borür} + HCl$	1000
Titanyum Borür	$TiCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow Ti \text{ borür} + HCl$	1000-1300
Zirkonyum Borür	$ZrCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow Zr \text{ borür} + HCl$	1700-2500
Hafniyum Borür	$HfCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow Hf \text{ borür} + HCl$	1900-2700
Vanadyum Borür	$VCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightarrow V \text{ borür} + HCl$	900-1300
Tantal Borür	$Ta + BCl_3 + H_2 \rightarrow Ta \text{ borür} + HCl$	1800-2000
Krom Borür	$Cr + BCl_3 + H_2 \rightarrow Cr \text{ borür} + HCl$	1200-1600
Molibden Borür	$Mo + BCl_3 + H_2 \rightarrow Mo \text{ borür} + HCl$	1800-2000
Tungsten Borür	$W + BCl_3 + H_2 \rightarrow W \text{ borür} + HCl$	1800-2000

2.2.2 Fiziksel buhar biriktirme (FBB)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi genel olarak, katı haldeki bir malzemenin vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ile farklı yüzeyler üzerinde kondanse edilerek ince filmler oluşturulması yöntemidir. FBB çeşitleri, kaplanacak malzemenin buharlaştırma ve atomizasyon şekillerine göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.14). En temel FBB çeşitleri, buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplamadır.

Buharlaştırma; direnç, radyasyon, eddy akımları, elektron demeti, lazer demeti veya elektrik ark aracılığı ile biriktirilecek malzeme kaynağının gaz haline geçirilir. Sıçratma ise, hedef malzemesinin (katot) pozitif yüklü iyonların (genellikle inert gaz) bombardımanına maruz bırakılarak koparılması ve bu koparılan atomların taban malzeme üzerinde biriktirilmesi temellidir. İyon kaplama yöntemi buharlaştırmaya benzemektedir; ancak farklı olarak buharlaştırılmış malzeme taban malzemesine doğru ilerlerken pozitif olarak iyonlaştırılır ve bu sırada taban malzemesine de

yüksek negatif gerilim uygulanmaktadır (bias voltajı). Böylece, iyonların enerjisi ve hızı daha da artırılmış olmaktadır [18,19].



Şekil 2.14 : FBB yönteminde atomizasyon için kullanılan teknikler [19].

FBB yöntemi, birçok alt gruba ayrılmış olmasına rağmen temel olarak proses üç adımda tanımlanabilir. İlk adım malzemenin buhar/plazma haline getirilmesi, ikinci adım buharlaştırılan kaynağın kaplanacak yüzey üzerine taşınımıdır. Son adım ise, yüzeye taşınan atomların taban malzeme üzerinde çekirdeklenerek büyümesidir [18].

FBB ile çok farklı geometrilerde parçalar, ångströmden milimetreye kadar farklı kalınlıklarda kaplanabilmektedir. Bu yöntem, çok geniş bileşim aralığında ince metal alaşım, refrakter ve sert kaplamaların yüksek saflıkta ve yüksek hızda yapılabilmesi için ideal bir yöntemdir; ancak diğer yöntemlere göre çok daha pahalı ekipmanlara,

daha uzun hazırlık safhasına, daha çok sistem bakımına ve fazla proses sürelerine ihtiyaç duymaktadır [18].

TiB₂'nin sıçratma biriktirme yönteminde bombardıman edilecek hedef malzemenin altına magnet bağlanabilir ve kaplama verimi artırılabilir. genellikle yüksek hızda kaplamalar sağlanması sebebiyle magnetron sıçratma yöntemi tercih edilmiştir [28,33]. Buharlaştırma ve iyon kaplama ile yapılan kaplamalarda hız 100-2500 Å/min iken, sıçratmada bu değer 25-10000 Å/min arasındadır; magnetron sıçratma ise elde edilen kaplama hızı ise bu değerlerin üstündedir [18,22].

2.2.3 Termal sprey yöntemi

Termal sprey yöntemi, genel olarak malzemenin çok hızlı ısıtılarak başka bir malzeme üzerine yüksek hızda biriktirilmesi işlemidir. Yöntem, genel olarak, ark veya alev püskürtme ile yapılan metal kaplama gibidir. Termal sprey yöntemiyle çinko veya alüminyum gibi metaller püskürtülerek malzemede korozyona karşı direnç sağlanır.

Termal sprey yönteminde incelenebilecek plazma spreyleme gibi yüksek enerji isteyen prosesler de mevcuttur. Bu yöntemde, DC elektrik ark kaynağı kullanılarak yüksek sıcaklıkta plazma oluşur ve bu, ısıtıcı kaynağı görevi üstlenir. Kaplanmak istenilen malzeme toz halinde sisteme verilir, ısıtıldıktan sonra kaplanan yüzey üzerine ergimiş parçacıklar olarak püskürtülür ve bu parçacıklar soğuk yüzey üzerinde hemen katılaşır. Bu yöntemin başlıca avantajı, çok yüksek sıcaklığa sahip malzemelerin başka yüzeyler üzerine spreylenecek kaplanmasını sağlamasıdır; ancak pahalı ve karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır [19].

J. A. Sue [34], aldığı patentte plazma sprey yöntemi ile CrB, TiB₂, NbB gibi geçiş grubu metallerinin borürlerini elde ederken; Mo₂NiB₂, W₂NiB, WCoB gibi birden fazla geçiş metalini içeren borür bileşiklerini çelik veya Inconel altlık malzemesi üzerinde biriktirmiştir.

2.2.4 Elektrokimyasal biriktirme

Elektrolitik kaplama, temel olarak uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak elektrolizin gerçekleşmesi ve katot elektrodu üzerinde metalin biriktirilmesidir. 1883'te Michael Faraday'ın, elektrolizde elde edilen kaplama miktarının sistemden geçen elektrik akımı değerine bağlı olduğunu ortaya koyduğu yasalar, günümüzde de

geçerliliğini korumaktadır [19]. Elektrolitik kaplamaların genellikle sulu çözeltilerle yapılmasının birçok avantajı olmasına rağmen, başlıca dezavantajı dar potansiyel aralığında çalışmayı zorunlu kılarak çok düşük elektrot potansiyellerine sahip metallerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesini imkansız hale getirmesidir [12,19,35].

Bir metalin üretimi için karbotermik veya metalotermik redüksiyonların çok zor olduğu ya da mümkün olmadığı durumlar ile sulu çözeltilerde H^+/H_2 oluşum potansiyelinin metale göre çok daha soy kaldığı durumlar, ergimiş tuz elektrolizine ihtiyaç doğurmuştur. Ergimiş tuz elektrolizi (ETE), ilk kez 19. Yüzyılda Sir Humphrey Davy tarafından gerçekleştirilmiş, daha sonra Faraday'ın çalışmalarıyla devam etmiş, Hall ve Herault'ın tasarladığı elektrolitik alüminyum üretimiyle günümüze kadar gelmiştir. ETE kullanılarak başta alüminyum olmak üzere, magnezyum, lityum, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi alkali ve toprak alkali metallerinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir [4,6,36,37].

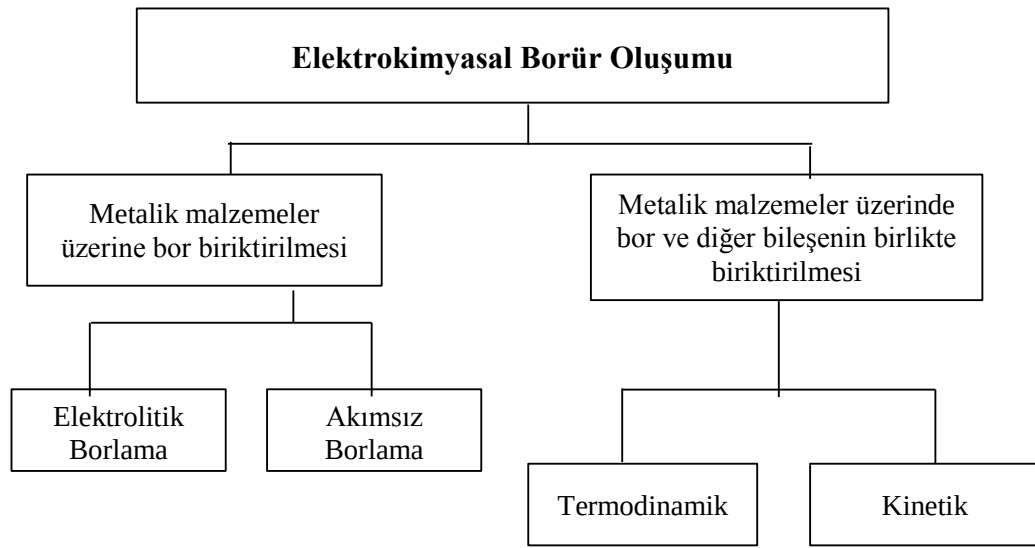
ETE, sulu çözeltilerle karşılaştırıldığında, ergimiş tuzların yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek kimyasal kararlılık gibi mükemmel özellikleriyle ihtiyaçları karşılayabilmektedir. Bunun yanında yüksek sıcaklıkta çalışılmasından dolayı yüksek enerjiye ihtiyaç duyulan bir sistemdir ve ek olarak sistemin, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklı olmasını da gerektirir [36].

Ergimiş tuzlarla yapılan elektoliz işleminin ise birçok avantajı vardır. Bunlardan başlıcaları; yüksek verimde çalışabilmesi ve yüksek hızda, iç gerilmesiz, geniş yelpazede farklı metal kaplama yapılmasına imkân vermesidir. Kullanılan elektolitin ucuz ve bulunabilir olmasının yanında, ergimiş tuzlarla gerçekleştirilen prosesin kontrol edilebilirliği de diğer önemli avantajlardır. Vakum esaslı biriktirme yöntemleri (KBB, FBB) ile karşılaştırıldığında önemli iki özelliği göze çarpmaktadır: biriktirme hızının 200 kat daha yüksek olması ve karmaşık geometriye sahip parçaların homojen olarak kaplanmasında karşılaşılan problemleri ciddi derecede azaltmasıdır [38,39]

Refrakter metallerin ve bileşiklerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi 1000 °C'ye kadar ergimiş tuz esaslı elektrolitlerle gerçekleştirilebilmektedir. Elektrolizin gerçekleştiği temel sistemde anot (çözünen veya çözünmeyen) ve katot (kaplamanın gerçekleştiği taban malzeme) ile ergimiş tuzu (halojenür ve oksitli karışımlar) içeren

bir hücre bulunmaktadır. İstenilen kaplamanın elde edilebilmesi için uygun sıcaklığın, potansiyel ve akım yoğunluğu gibi elektrokimyasal parametreler ile uygun atmosferin seçilmesi gerekmektedir [12,35].

G. Kaptay ve S. A. Kuznetsov [40], yaptıkları çalışmalarda borürlerin yüksek sıcaklıkta ergimiş tuzlardan elektrokimyasal olarak biriktirilmesini genel hatları ile ikiye ayırmıştır: metalik taban malzemeler üzerinde sadece borun biriktirilmesi veya istenilen borür tabakasındaki her iki bileşen olan bor ve metalin birlikte biriktirilmesi (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Borürlerin elektrokimyasal olarak elde edilmesinin sınıflandırılması [40].

Birinci tip sistemde, ergimiş tuz elektroliti katyon olarak sadece bor iyonlarını içermektedir ve bor iyonları istenilen borür yapısının diğer bileşeninden yapılmış katot üzerinde elementel hale redüklenmektedir. İkinci tip sistemde ise elektrolit, borür yapısının her iki bileşenini de katyon olarak içermektedir ve bu katyonlar katot üzerinde aynı anda ve/veya sırasıyla redüklenerek istenilen borür tabakasını oluşturmaktadır [40-42].

Aşağıdaki bölümde sadece bor iyonlarının elektrolitten redüklendiği ve borun yüzeye difüzyon yolu ile yayındırıldığı elektrokimyasal borlama yönteminin özelliklerine değinilmiştir. Ardından, bu tez kapsamında da kullanılmış, metal ve borun aynı anda redüklenmesiyle gerçekleştirilen “ortak-redüksiyon yöntemi ile metal borür sentezi” ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

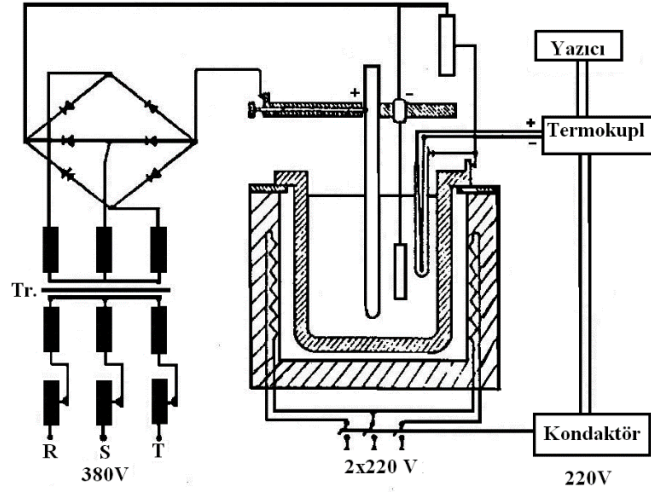
2.2.4.1 Elektrokimyasal borlama (KRTD-Bor)

Borlama, bor atomunun küçük atomik çap ve yüksek mobilitesi sayesinde, metalik malzemeye difüzyonu sonucu yüzeyde tek fazlı Me_2B veya çift fazlı $\text{Me}_2\text{B}+\text{MeB}$ yapısının oluşumuna dayanan bir yüzey işlemidir. Korozyon, erozyon ve aşınma gibi zorlayıcı koşullarda metallerin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla borlama tekniği geliştirilmiştir.

İlk olarak 1895 yılında, Moisson, çeliklerin borlanabileceğini kanıtlamış ve sonrasında diğer metallerin de borlanabileceği üzerine çalışmalar devam etmiştir. Borlanabilen çelikler arasında karbon çelikleri, düşük alaşımlı çelikler, takım çelikleri ve paslanmaz çelikler vardır. Demirdışı malzemelerden ise nikel, kobalt, molibden, tantal, niobyum, tungsten, titanyum geçiş grubu metalleri ve bu metallerin yaptığı alaşımların borlanması gerçekleştirilebilmektedir. Bakır ise bor atomlarının difüzyonuna engel olması ve bor atomlarıyla herhangi bir reaksiyona girmemesi sebebiyle borür oluşturmamaktadır. Borür oluşturmeyen diğer metaller arasında özellikle altın, bizmut, kadmiyum, kurşun, antimon, tellür ve çinko vardır [4,10,13,14].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan borlama yöntemleri termokimyasaldır. Elektrokimyasal borlama yöntemi olan ETE ile borlama tekniği ilk olarak Ornig ve Schaaber tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.16). Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) elektroliti içinde, anot olarak grafit çubuk, katot olarak da borlanacak malzemenin kullandıkları bu teknikte geleneksel borlama yöntemlerine göre daha kısa sürede daha kalın borür tabakası elde edilmiştir. Bunun yanında, yüksek sıcaklıklarda çalışılma gerekliliği ve bu sistemin kurulma maliyetinin diğer yöntemlere nazaran daha pahalı olması, bu tekniğin dezavantajı olarak görülmüştür.

Bunlara ek olarak, ergimiş boraksın viskozitesinin yüksek, dolayısı ile elektrolit içerisindeki iyon taşınımının yavaş olması sebebiyle ergime sıcaklığının en az $100\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde ($\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$) çalışılması ve borlanacak parçada homojen bir kaplama elde edilmesi için de parçanın elektroliz sırasında döndürülmesi önerilmiştir. Elektroliz sonrasında parçanın yüzeyinde kalan donmuş elektrolitin temizlenme işlemi de ETE ile borlama yönteminin başka bir zorluğu olarak tespit edilmiştir [10]. Yukarıda bahsedilen bu noktalar sistem tasarımına ekstra maliyete sebep olmaktadır.



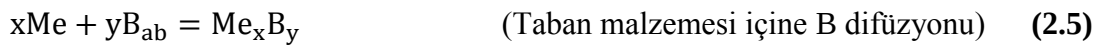
Şekil 2.16 : İlk elektrokimyasal borlama düzeneği [10].

Elektrokimyasal borlamada kullanılan tuzun likidüs sıcaklığı, buhar basıncı, viskozite, elektrik iletkenliği gibi fizikokimyasal özellikleri tüm prosesi etkiler. Bu özellikler bakımından $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve KBF_4 tuzları ön plana çıkmaktadır. Banyoya, tamamlayıcı olarak alkali ve toprak alkali metallerin oksitleri, florürleri, klorürleri ve karbonatları (MeF , MeOH , MeCl , Me_2CO_3 ; $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ilave edilerek olası problemlerin çoğu bertaraf edilmekte, elektrolit viskozitesi azalmakta ve daha az korozif bir banyo elde edilmektedir. Elektrolit bileşeni seçilirken istenmeyen reaksiyonlar ve uygulanacak sıcaklık dikkate alınmalıdır. Klorürlü veya florürlü bileşiklerle çalışırken nispeten düşük sıcaklıklar ($600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$) uygulanırken, oksitli elektrolitlerin yüksek ergime noktaları ($750\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasını zorunlu kılmaktadır [10,43,44].

Borlama işleminde temel iki reaksiyon adımı vardır. İlki, borun taban malzeme yüzeyinde oluşumu, ikinci adım ise yüzeye adsorbe olmuş borun belli bir kristalografik yön boyunca taban malzeme içine difüzyonu ile Me_xB_y ($x \geq 1$; $y \geq 1$) borür tabakasının oluşmasıdır. Katot yüzeyi, adsorbe olmuş bor atomları ile tamamen doygunluğa ulaştığında sistemden geçen akım miktarı “kritik akım” değeridir ve bu değer üzerindeki akım uygulamalarında artık uygulanan akımdan bağımsızlaşarak borun taban malzeme içine difüzyonu tarafından kontrol edilir. Taban malzemesinin yüzeyinde hangi yapıların oluşacağı da birim zamanda taban malzeme içerisine difüze olan bor miktarına göre değişmektedir; bu bor miktarı ise taban malzemesinin kimyasal bileşimine, uygulanan sıcaklığa ve kaplama süresine bağlıdır [43].

Katotta gerçekleşen prosesin mekanizması kesin olarak tanımlanamasa da $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ esaslı bir banyoda gerçekleşen bor redüksiyonunun öncelikte ara yüzeyde elementel metal oluşumu üzerinden gerçekleştiği (örneğin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ esaslı bir elektrolitte metalik sodyum oluşumu) tahmin edilmektedir.

Sodyum borat esaslı bir elektrolitte uygulanan akım yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak elektroliti oluşturan bileşikler öncelikle ayrışmakta (Denklem 2.1a-2.1b) ve ayrışma ürünlerinde boraks, iyonize olarak elektrokimyasal reaksiyonları oluşturmaktadır. Anotta $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ 'nin oksidasyonu ve katotta Na^+ 'nın redüksiyonu gerçekleşmektedir (Denklem 2.2-2.3). Yüzeye adsorbe olmuş sodyumun, bor oksitle reaksiyona girerek kendisinden daha soy olan boru sementasyon reaksiyonu ile redükleyerek katot yüzeyinde atomal bor oluşturduğu tahmin edilmektedir (Denklem 2.4) [4,5,13,43-45].



KBF_4 esaslı banyolarda ise, araştırmacılar tarafından termal disosiasyon sonucunda BF_4^- anyonlarının oluşumu ve ardından elektrolit-katot yüzeyinde basit üç elektron reaksiyonu ile (Denklem 2.6) direkt olarak bor oluşumunun gerçekleştiği bulunmuştur [40,43,45].



ETE ile borlama işlemi, elektrolit bileşimine göre 600-1000 °C arasında, 0,15-0,7 A/cm² akım yoğunluğunda, 0,5-6 saat süreyle yapılabilir [4,5,10,13,43-47]. Bu sistemin başlıca avantajı, katodik akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle redüksiyon hızı, sıcaklık ile de redüklenen metalin taban malzemesi içine difüzyon hızının rahatlıkla kontrol edilerek istenilen morfolojide ve kompozisyonda kaplamaların elde edilmesini sağlamasıdır [39].

G. Kartal ve çalışma grubu tarafından [4], çelik ve titanyumun borlanması akım yoğunluğu, sıcaklık ve süre parametrelerinin; elde edilen borür tabakasının sertliği, kalınlığı ve morfolojisi üzerine etkilerini araştırılmış ve borür tabakasının büyüme kinetiği incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, farklı akım yoğunluklarında (50-700 mA/cm²), sıcaklıklarda (850-1200 °C) ve sürelerde (5-120 dakika), sabit elektrolit bileşiminde (%90 Na₂B₄O₇, %10 Na₂CO₃) gerçekleştirilmiştir. Sonucunda, çevresel elektrolit bileşimi kullanılarak ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle çeliklerin ve titanyumun elektrokimyasal borlanması borür tabakasının daha kolay ve daha hızlı büyümesi sağlanmış, endüstriyel olarak talep edilen kalınlıkta ve kompozisyonda borür tabakası eldesini mümkün kılacak alternatif borlama yöntemi geliştirilmiştir.

2.2.4.2 Elektrokimyasal TiB₂ sentezi

Günümüz mühendislik teknolojisinde yüksek sıcaklık malzemelerinin kullanım alanlarının artmasıyla bu malzemelerin yeni ve daha verimli üretim tekniklerine olan ilgi de artmaktadır. Bu teknikler arasında, yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal olarak yapılan sentez işlemi ise var olan kaplama tekniklerine kıyasla oldukça gelecek vaat eden bir yöntem olarak göze çarpmaktadır [41,48,49].

Yüksek sıcaklıkta ergimiş tuz banyolarından elektrokimyasal Me_xB_y sentezinde ilk çalışmaları 1929 yılında L. Andrieux yapmış ve bu yöntemle yaklaşık yirmi farklı borür oluşturmuştur. Yöntemin ana prensibi, kaplanacak Me_xB_y yapısını oluşturan bileşenleri birlikte içeren elektrolitten, iyonların, ayrı reaksiyonlarda ve aynı anda redüklenerek farklı bir taban malzeme üzerinde belirli bir stokiometride kaplanmasıdır. Burada, difüzyon esaslı kaplama yöntemlerinden farklı olarak taban malzemesine metal difüzyonu söz konusu değildir; metal borür, yüzey üzerinde doğrudan biriktirilmekte veya yüzey üzerine kaplanmaktadır [1,2,42,48,50,51].

Ergimiş tuz sistemleri kullanılarak refrakter malzemelerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesinin başlıca avantajları; diğer kaplama yöntemlerine göre (KBB, FBB, termal sprey vb.) daha ucuz ekipmanların kullanılıyor olması, elde edilen kaplama kompozisyonunun tüm kaplanmış yüzeyde sabit olarak elde edilebilmesi, birikme hızının elektrokimyasal borlamadaki gibi difüzyon tarafından engellenmiyor olması ve yüzeyde belirli bir kalınlık sınırının olmamasıdır. Elektroliz parametreleri (elektrolit bileşeni, sıcaklık, akım yoğunluğu) değiştirilerek istenilen stokiometride

ve kalınlıkta elde edilen borürler kompakt kaplama veya toz şeklinde olabilmektedir [39,40,41,50].

Elektrokimyasal sentezin termodinamik ve kinetik esaslı olmak üzere iki çeşitte olabileceğine dair yaklaşım mevcuttur:

- Termodinamik kontrollü kaplama işlemi, bor ve borür yapısındaki ikinci bileşenin (Me) standart potansiyellerinin birbirine yakın olduğu ($\Delta E^\circ \leq 0,2V$) durumlarda gerçekleşmektedir. Borür oluşumu, her iki bileşenin potansiyellerinden daha pozitif bir potansiyelde gerçekleşir. Bu koşullar altında, katot üzerinde kararlı borür kaplamalar veya tozlar geniş bir aralıkta uygulanan akım yoğunluğundan bağımsız olarak belirli bir stokiyometride elde edilmektedir.
- Kinetik olarak gerçekleşen sentez ise, borürü oluşturan bileşenlerin standard potansiyellerinin birbirinden çok uzak olduğu ($\Delta E^\circ > 0,2V$) durumlarda meydana gelmektedir. Borür kompozisyonu, standart potansiyellerin farkından tamamen bağımsızdır ve elektrolitteki daha elektropozitif potansiyele sahip bileşenin iyon konsantrasyonuna ve uygulanan katodik akım yoğunluğuna bağlıdır. Bunun başlıca sebebi, elektroliz başladığında öncelikle daha pozitif potansiyele sahip bileşenin, ardından diğer bileşenin katot yüzeyinde redükleniyor olmasıdır. Borür oluşumu için daha elektropozitif potansiyele sahip bileşenin limit akım yoğunluğundan daha yüksek akım yoğunlukları uygulanmalıdır. Elektroliz sırasında, elektrolitin kompozisyonunun ve aktif katot yüzey alanının sürekli değişmesi sebebiyle en son oluşan borür yapısının kompozisyonu kararsızdır. İstenilen stokiyometride kaplama elde edilebilmesi için, elektrolitteki iyon konsantrasyonu ile birlikte belirli bir akım yoğunluğu uygulanmalıdır [40,41,48,52,53].

Yukarıda bahsedilen sebepler dolayısıyla, metal benzeri refrakter malzemelerin yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesinin termodinamik kontrollü olmasının daha etkili olduğu belirlenmiştir. Metalin daha pozitif potansiyele sahip olduğu durum için Me_xB_y denge sentez potansiyelinin hesaplanabilmesi için gerekli formül Denklem 2.7’de verilmiştir [54]:

$$E_{Me_xB_y} = E_{Me}^{inert} + \frac{-\Delta_f G_{Me_xB_y}^0 + x.n.F.(E_B^{inert} + E_{Me}^{inert})}{(x.n + y.m).F} \quad (2.7)$$

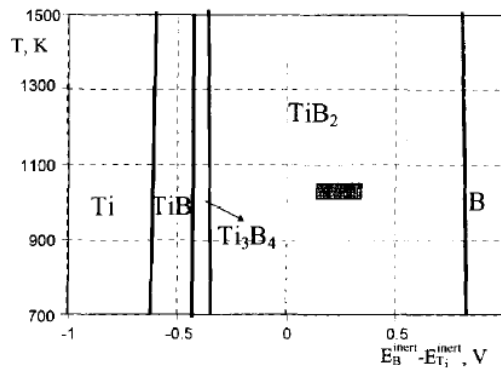
n,m = iyon değeri

$E_{B,Me}^{inert}$ = Bor ve metalin inert katot üzerindeki redüksiyon potansiyeli

Denklem 2.7’de hesaplanan sentez potansiyelinin daha elektropozitif potansiyele sahip bileşenin birikme potansiyelinden (denklemin sağ tarafının ilk kısmı) daha pozitif olması durumunda geniş akım yoğunluğu aralığında kararlı stokiometrik bileşiklerin elektrokimyasal sentezi gerçekleşmektedir. Eğer, Me-B ikili sisteminde birden fazla bileşik mevcutsa Denklem 2.7 bütün bileşiklere uygulanmalıdır. En yüksek depolarizasyon (sentez potansiyeli) değerine sahip bileşik ilk oluşacaktır.

Denklem 2.7’den yola çıkarak G. Kaptay ve grubu [40,52,54], elektrokimyasal sentez yönteminde uygun parametreler (potansiyel, sıcaklık) uygulandığında sırasıyla hangi denge fazlarının oluşacağını gösteren ‘Denge Elektrokimyasal Sentez Diagramları’ (DES) oluşturmuştur. Diyagramdaki değişkenler borür yapısının her iki bileşenin belirlenen katot üzerindeki potansiyel farkları ve sıcaklıktır. DES diyagramları, her türlü ergimiş tuz için geçerlidir; ancak $E_B - E_{Me}$ değerinin elektrolit kompozisyonu ve sıcaklığın bir parametresi olduğu unutulmamalıdır.

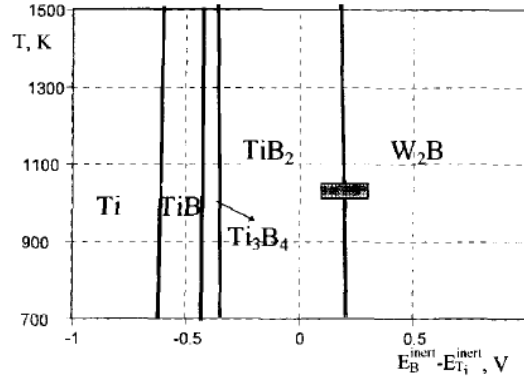
Ti-B ikili DES diyagramı B ve Ti ile etkileşimi olmayan katot üzerinde Şekil 2.17’de gösterilmiştir. TiB_2 , en geniş potansiyel aralığı ile en yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir ve B ve Ti iyonlarını içeren elektrolitte sentezlenecek ilk bileşiktir.



Şekil 2.17 : Ti-B ikili sistemin inert katot üzerinde DES diyagramı [40].

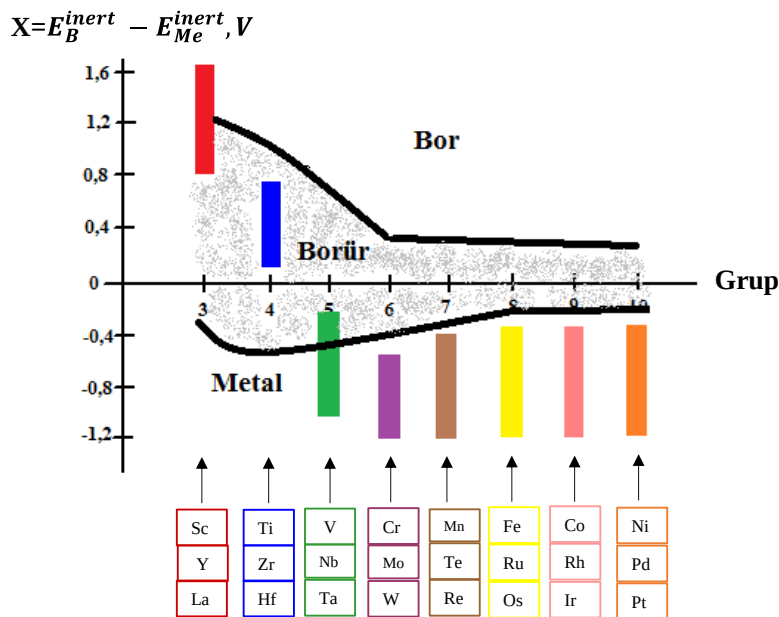
DES diyagramları reaktif katotlar (pratik olarak bütün refrakter metaller ve karbon) üzerinde hangi fazların sırasıyla oluşacağını belirlemek için de kullanılmaktadır. Şekil 2.18’deki Ti-B DES diyagramında görüldüğü gibi W katot üzerinde ilk

oluşacak faz, B yerine olası en az bor miktarını içeren W_2B fazıdır. W_2B fazının büyümesi difüzyonun engellediği bir proses olduğundan ilerleyen aşamada oluşan ince W_2B tabakasından sonra kalın TiB_2 tabakasının oluşumu başlar (W_2B inert katot olarak düşünülebilir).



Şekil 2.18 : Ti-B ikili sistemin W katot üzerinde DES diyagramı [40].

G. Kaptay ve arkadaşları, termodinamik denklemlerle hesaplayarak oluşturdukları iki eğri ile üç bölgeye ayırdıkları diyagramda bor ve periyodik tabloda aynı grupta bulunan refrakter metaller arasındaki en düşük ve en yüksek birikme potansiyeli farklarına göre (x parametresi) oluşacak borür fazları göstermişlerdir (Şekil 2.19). Tüm geçiş grubu metalleri için x parametresi dikdörtgenler olarak işaretlenmiştir. Ti-Zr-Hf için x parametresinin tamamı borür oluşumu bölgesinin içindedir. Bu da; TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 fazlarının her iki iyonunu içeren herhangi bileşimdeki ergimiş tuz elektrolitlerinden oluşacak ilk katodik ürün olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.19 : Geçiş grubu metallerinin borür oluşturma olasılıkları [40].

3. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Titanyum diborür, önceki bölümlerde anlatılan üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal sentez yönteminde üretilen refrakter bileşikler arasında en çok tercih edileni ve en çok çalışma yürütülen bir alanlardan biridir.

L. Andrieux, 1929 yılında borürlerin elektrokimyasal olarak sentezini ilk defa gerçekleştirmiş ve alkali (CaB_6 , SrB_6 , BaB_6), toprak alkali (CaB_6 , NbB_6 , GdB_6 , YB_6 , ErB_6 , YbB_6) ve diğer refrakter (ThB_6 , Zr_3B_4 , TiB_2 , VB_6 , Cr_3B_2 , UB_4 , MnB_6) metallerin borürlerini elde etmiştir [1,2,41,48,51]. L. Andrieux, yaptığı çalışmalarda toz veya kristalin yapıdaki TiB_2 'yi MgO , MgF_2 , B_2O_3 , TiO_2 ve CaO , CaF_2 , B_2O_3 , TiO_2 bileşenleri içeren iki farklı tipteki elektrolitten 750°C 'de Inconel ve grafit taban malzemeler üzerinde inert atmosfere ihtiyaç duymadan sentezlemeyi başarmıştır. Kalsiyum metalini içeren elektrolitte TiB_2 'nin oluşum mekanizmalarını incelemiş ve elektrolizde öncelikle kalsiyum metalinin oluştuğunu; ardından oluşan kalsiyumun TiO_2 ve B_2O_3 'ü redükleyerek TiB_2 oluşumunu sağladığını tespit etmiştir [12]. Benzer açıklama G. Kartal [4] tarafından da yapılmış ve elektrolitte bulunan sodyumun redüksiyonda rol aldığı belirtilmiştir.

Sonrasında, borürlerin elektrokimyasal sentezi 3 farklı elektrolit tipi kullanılarak geliştirilmiştir:

- i. Sadece oksitli bileşenleri içeren sistemler
- ii. Sadece halojenürleri içeren sistemler
- iii. Halojenür-oksit karışık bileşenleri içeren sistemler

1960 yılında, D. Stern ve arkadaşları [55], anot olarak kullandıkları grafit potanın duvarlarını TiC ve B_4C tozlarıyla doldurarak, alkali klorürleri içeren elektrolitte ve inert atmosferde 720°C 'de çelik katotlar üzerinde saf TiB_2 elde etmeyi başarmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda, K_2TiF_6 ve KBF_4 gibi bileşiklerin eklenmesiyle daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Cl_2 ve F_2 gazlarının oluşumu için

gerekli potansiyelin altında çalışılmış ve elektroliz sırasında herhangi zararlı gaz salınımı gerçekleşmemiştir.

J. M. Gomes ve K. Uchida [56,57], $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaCl}$ 'den oluşan halojenür-oksit karışımı elektrolit banyosunda, 1000-1050 °C sıcaklık aralığında, 10-250 A/m² akım yoğunluğu değerlerinde anot olarak grafit pota, katot olarak ise grafit veya refrakter bir metal kullanılarak TiB_2 sentezlemiştir.

D. Schlain [58,59], 900 °C'de sadece oksitli bileşenleri içeren $\text{NaBO}_2\text{-LiBO}_2\text{-Li}_2\text{TiO}_3\text{-Na}_2\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$ karışım ile TiB_2 'yi nikel, molibden, çelik, bakır, Inconel gibi farklı katot malzemeleri üzerine biriktirmişlerdir. Yaklaşık 60-120 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 4-12 saat arasında yapılan deneylerde en iyi yapışma Mo ve önceden Cu veya Ni kaplanmış 4130 çeliği üzerinde olmuştur. Araştırmacılar, anot olarak titanyum veya preslenmiş TiB_2 kullanmışlardır; ancak TiB_2 anodun banyonun kararlı hale gelmesinde daha etkili olduğu sonucuna vararak çalışmalarını patentlemiştir [60,61]. Proses süresince gerçekleştiğini düşündükleri reaksiyon Denklem 3.1'deki gibidir:



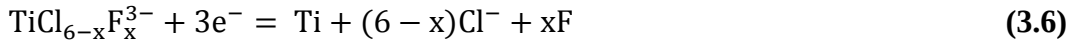
1970'lere gelindiğinde, TiB_2 sentezi için kullanılan elektrolitlerde oksitli tuzların yerini halojenür tuzları almıştır. Bunun başlıca sebebi, oksitli tuzlardan elde edilen TiB_2 'lerde oksijen miktarının fazla olması (titanyumun bir kısmı TiO_2 olarak birikmekte) ve elde edilen tabakanın poroziteyle birlikte daha düşük sertlik değerlerine sahip olmasıdır. Ayrıca, halojenürlü sistemlerde oksitli sistemlere göre daha düşük sıcaklıklarda çalışılması da oksitli tuzların elenmesine sebep olmuştur [12]. J. Kellner [62], yaptığı çalışmada TiB_2 sentezi için alkali ve toprak alkali metallerin florürleri ile Ti ve floroborat iyonlarını içeren karışımlar kullanmıştır. Elektrolitin %1-2 Ti iyonu, %2-5 floroborat iyonu ile en az bir alkali metalin florürü içermesi ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Patentte, elektrolite floroborat iyonlarının (BF_4^-) oluşumu için BF_3 gazı veya KBF_4 tuzu; redükleyici element olarak da elementel bor eklenmesi gerektiğini vurgulanmıştır. Akım yoğunluğunun tercih edildiği değer aralığı 50-300 mA/cm², sıcaklık 727-1127 °C arasındadır. Katot olarak ise, grafit, bakır, çelik, molibden, tungsten, niobyum gibi metaller kullanılmıştır.

Elektrokimyasal sentez yönteminde gerçekleşen reaksiyonların mekanizmaları üzerine çalışmalara 1980-1990 yılları arasında başlanmıştır. M. Makyta ve çalışma

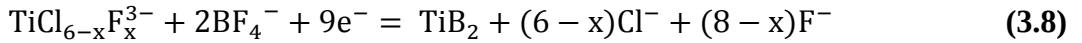
grubu [63], LiF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ florürlü elektrolit kullanarak 750°C’de platin tel üzerinde TiB₂ sentezlemişler ve prosesin reaksiyon kademelerini voltametrik ölçümlerle incelemişlerdir (Denklem 3.2-3.4). TiB₂’nin oluşum serbest enerjisinin çok negatif olması ($\Delta G^{\circ}_{(1000K)} = -264$ kJ/mol) sayesinde Denklem 3.5 depolarizasyon reaksiyonu gerçekleşebilmektedir ve görüldüğü üzere elektrokimyasal sentez yönteminde gerçekleşen reaksiyonların elektrokimyasal borlama ile bir benzerliği yoktur.



V. I. Taranenko ve arkadaşları da [64], TiB₂’nin klorürlü ve florürlü sistemlerden elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesinin mekanizmalarını incelemişlerdir. NaCl-KCl-NaF ötektik karışımına bor ve titanyum kaynağı olarak NaBF₄ ve TiCl₃ eklenerek 700 °C’de voltametrik ölçüm yapılmıştır. Ti/B oranının 1:2 olduğu durumda, TiB₂ sentezinin Ti ve B’nin redüksiyon potansiyellerinden daha pozitif bir potansiyelde gerçekleştiği görülmüştür. Deneysel sonuçlar neticesinde, TiB₂ oluşumu için iki reaksiyonun meydana geldiğini varsaymışlardır (Denklem 3.6-3.8):



Reaksiyon birleştirilecek olursa;



Bu reaksiyonun gerçekleşmesinin TiB₂’nin çok negatif Gibbs serbest oluşum enerjisine ($\Delta G^{\circ}_{(973K)} = -264$ kJ/mol) bağlı olduğunu yorumlamışlardır.

H. Wendt ve arkadaşları [65,66], arka arkaya yayınladıkları iki makalede alüminyum elektrolizinde kullanılmak üzere yüksek saflıkta TiB₂ sentezini amaçlamışlar ve bu oluşumu termodinamik ve kinetik yönleriyle incelemişlerdir. 700°C’de FLINAK (Li, Na, K florür ötektik karışımı) + KBF₄ (%2-10 mol) + K₂TiF₆ (%2-4 mol) elektroliti kullanarak 0,3-2 A/cm² akım yoğunluğunda ve farklı proses sürelerinde karbon ve

bakır katotlar üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Karbon katotlar üzerinde düzgün kaplamalar elde edilirken, bakır ile TiB_2 'nin ısı genleşme katsayılarının uyuşmaması sebebiyle yüzeyden kopmalar meydana geldiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, düzgün ve yoğun kaplamalar elde edebilmek için kalınlığın 0,5 mm'i geçmemesi gerektiğini önermişlerdir.

1990'dan sonra araştırmacılar TiB_2 kaplamalar için uygun elektroliz şartlarını optimize etmek üzerine yoğunlaşmışlardır. M. Makyta ve V. Danék [67], $960^{\circ}C$ 'de kriyolit tabanlı oksitli veya florürlü elektrolitlerde ve $800^{\circ}C$ 'de $KF-KCl-K_2TiF_6-KBF_4$ elektrolitiyle $0,25-1,5 A/cm^2$ akım yoğunluğu aralığında çalışmışlardır. Farklı bileşimlerde ve farklı akım yoğunluklarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, oksitli tuzları içeren sistemde genellikle toz TiB_2 elde edilirken en düzgün, homojen ve iyi yapışma özellikleri gösteren kaplamayı $\%5KCl-\%78KF-\%2K_2TiF_6-\%15KBF_4$ bileşiminde elektrolit kullanarak Mo ve grafit katot üzerinde elde etmişlerdir.

S. V. Devyatkin ve G. Kaptay ise, alüminyum ergimiş tuz elektrolizinde kullanılan karbon katotların ömrünün artırılması ve ıslatma özelliğinin geliştirilmesi için TiB_2 ile kaplanması üzerine çalışmışlardır. İlk yaptıkları çalışmada [68], farklı bileşenlerle yaptıkları denemelerde B_2O_3 'ün kriyolitte çözündüğünü ve BF_3 gazı oluşumuna sebep olduğunu; TiO_2 'nin ise karbon katotları pasifleştirdiğini ve elektrolize engel olduğunu tespit etmişlerdir. Kriyolit eriyiğine $Al_2O_3-CaTiO_3-B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ katkıları yaparak camsı karbon katotlar üzerinde TiB_2 oluşumunun elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Daha sonra yaptıkları çalışmada [17], Al_2O_3 , B_2O_3 , $Al_4B_2O_9$, TiO_2 , $MgTiO_3$, $CaTiO_3$ katkıları kriyolit-alümina eriyiğine eklenerek lineer voltametrik ölçümler yapılmış ve farklı elektrolitlerde TiB_2 oluşum reaksiyonları irdelenmişler, farklı katot malzemeleri (Ni, W, grafit, camsı karbon) üzerinde kaplamalar gerçekleştirmişlerdir. Benzer bir çalışmalarında ise, alüminyum elektrolizinde kullanılmak üzere TiB_2 sentezlerken bor kayıplarını önlemek üzere yoğunlaşmışlardır [69].

S. V. Devyatkin ve G. Kaptay daha sonra geçiş grubu metallerinin özellikle klorür-florürlü elektrolitlerden sentezi üzerine çalışmalar yürütmüş ve oluşumlar için gerekli termodinamik denklemlerin çıkarımını yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde, HfB_2 'nin oluşumunun TiB_2 ve ZrB_2 gibi termodinamik kontrollü olarak; VB_2 , NbB_2 ve TaB_2 'nin ise kinetik kontrollü olduğunu ve oluşan borürün

kompozisyonun uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu bulmuşlardır [52]. Çalışmalarının devamında [70], NaCl-KCl-NaF-KBF₄-K₂MeF₆ (Me=Ti, Zr, Hf) elektroliti kullanarak grafit, camsı karbon, Ni, Mo ve W katot malzemeleri üzerinde TiB₂, HfB₂ ve ZrB₂ sentezini gerçekleştirmişlerdir. HfB₂ ve ZrB₂'nin oluşum reaksiyon kademelerinde prosesin 10-elektron transferiyle; TiB₂'nin oluşumunun ise Denlem 3.5'teki gibi 9-elektron transferiyle ilerlediğini tespit etmişlerdir. Sonraki yıllarda yine benzer şekilde, termodinamik verilerle ve voltametrik ölçümlerle ergimiş tuz elektrolitlerinde titanyum ve borun davranışları ile TiB₂ oluşum reaksiyon kademeleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [71-75].

1999 yılında G. Kaptay ve S.A. Kuznetsov [40], refrakter borürlerin ergimiş tuz elektrolizi ile sentezlenmesi hakkında yaklaşık 100 farklı kaynaktan seçerek topladığı tüm deneysel bilgi ve parametreleri vermişlerdir. Bir önceki bölümde de bahsedildiği gibi, termodinamik yasalar çerçevesinde geçiş grubu metallerinin borürlerinin oluşma olasılıklarını içeren denge diyagramları oluşturmuşlar; elektrokimyasal sentez yönteminin kinetiğini ve fazların morfolojisini incelemişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, kullanılan doğru akım tekniği yerine darbeli akım yönteminin (PCP) kullanılmasıyla daha iyi morfolojiye sahip yapılar elde edileceğini öngörmüşlerdir.

Günümüze yaklaştığımızda ise doğru akım kaynağı yerine darbeli akım yöntemi kullanılarak elde edilen kaplamaların ön planda olduğunu görüyoruz. İlk kez darbeli akım tekniği kullanarak TiB₂'nin biriktirilmesi G. Ett [76] tarafından 600 °C'de FLINAK elektroliti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı, sabit parametrelerle iki farklı teknik uygulayarak yaptığı deneylerde elde ettiği tabakaların kalınlık ve morfolojilerini karşılaştırmıştır. G. Kaptay ve grubu [77], seçtikleri klorür-florürlü elektrolit ile W katot üzerinde DC ve PCP teknikleri kullanarak farklı akım yoğunluklarında elde ettikleri morfolojileri yorumlamışlardır. Krendelsberger ve arkadaşları [78,79], Mo ve paslanmaz çelik katot üzerine iki farklı tip elektrolit kullanarak yaptıkları deneylerde doğru akım ve darbeli akım tekniğini kullanmışlar; elde ettikleri sonuçlarda TiB₂'nin büyüdüğü kristalografik yönün uygulanan akım yoğunluğuna veya kullanılan akım tekniğine bağlı olduğunu, seçilen katot malzemesine göre değişmediğini bulmuşlardır. J. Li ve B. Li [80,81], önceki araştırmacılarla benzer sadece florürlü veya klorür-florürlü elektrolitleri seçerek DC ve PIC teknikleriyle grafit ve molibden katot üzerinde elde ettikleri sonuçları tane boyutu ve kristalografik yönlenme açısından değerlendirmişlerdir. U. Fastner ve T.

Steck [38], elektrokimyasal yöntemle TiB_2 sentezini $NaCl-KCl-NaF-KBF_4-K_2TiF_6$ - Ti elektrolit bileşimi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Alkali metal tetrafloroboratlardan ısıyla ayrışması sonucu BF_3 gazı oluştuğunu; bunun da eriyiğin kimyasal kompozisyonunu değiştirdiğini ve elektroliz verimini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Metalik titanyumu kullanmalarının sebebini, TiB_2 oluşumu için gerekli Ti^{+3} iyonunun oluşumunu sağlaması olarak açıklamışlar; ancak metalik Ti 'nin ara titanyum oksidasyon kademelerine neden olduğunu ve Ti^{+2} iyonlarının varlığının Ti^{+3} iyonlarının miktarını belirlemeyi zorlaştırdığını saptamışlardır. Darbeli akım tekniğini kullanan birçok araştırmacı, doğru akım sistemleriyle yaptıkları deneylerle karşılaştırdığı sonuçlarda, daha homojen yapı ve kalınlık dağılımında, boşluksuz, kompakt ve daha iyi yapışma gösteren, ince taneli kaplama elde ettiklerini tespit etmişlerdir.

J. R. A. Godinho [82], yaptığı tez çalışmasında darbeli akım tekniğini kullanarak farklı tip kullanarak hazırladığı elektrolit bileşimlerinde, farklı sıcaklıklarda ve farklı akım yoğunluklarında deneyler gerçekleştirmiş, elde edilen kaplamaların sertlik, homojenlik, yapışma, korozyon direnci gibi özelliklerini yorumlamıştır. Tercih ettiği katot malzemelerinden Mo üzerinde oluşturulan TiB_2 kaplamalarda, çelik ve WC numunelere göre daha iyi sonuçlar gözlemlenmiştir.

N. Rybakova [12], yaptığı doktora tezinde TiF_6^{2-} ve BF_4^- 'nin $600-700\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık aralığında elektrokimyasal davranışlarını incelemiş; FLINAK ve klorürlü-florürlü elektrolitlerden elektrokimyasal olarak sentezledikleri TiB_2 'nin mekanik özellikleri, morfolojisi ve niteliğinin akım moduna, sıcaklığa, uygulanan ön işleme, elektrolitin tipine ve sıcaklığa göre optimum koşullarının belirlenmesi üzerine çalışmıştır. Kaplama prosesinde B ve Ti içeren bileşenler olarak KBF_4 ve K_2TiF_6 (1:5) kullanmış; kullanılan akım moduna göre 15-20 dakika yapılan elektroliz sonucunda $10-15\text{ }\mu m$ kaplama kalınlıkları elde etmiştir. Son olarak ise, elde ettiği numunelerin ergimiş alüminyuma karşı yüksek sıcaklıkta dayanıklılığını test etmiştir [83].

Literatürden derlenmiş, TiB_2 'nin elektrokimyasal olarak biriktirilmesinde kullanılan farklı elektrolit bileşimleri, uygulanan akım yoğunlukları ve sıcaklıklara göre oluşan TiB_2 'nin morfolojisi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : TiB₂'nin elektrokimyasal sentezinde kullanılan elektrolit bileşimleri, uygulanan akım yoğunlukları ve sıcaklıklar [1,2,40,41,48,51].

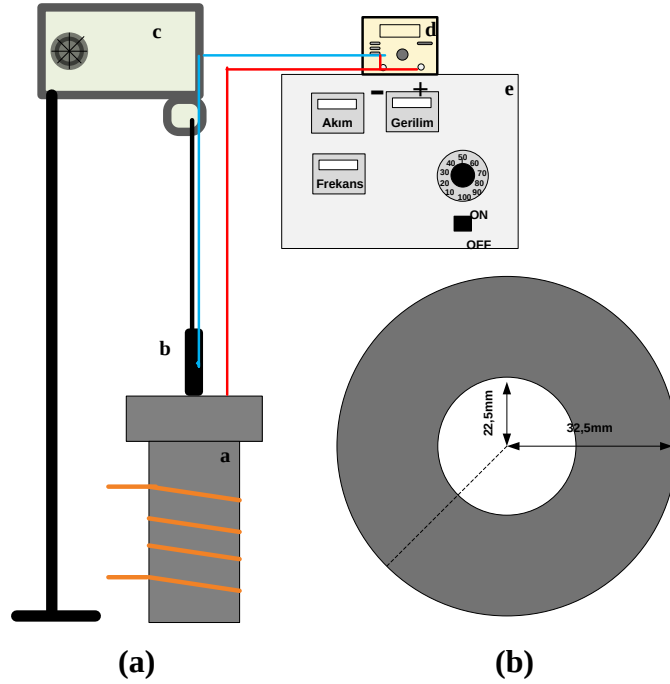
Elektrolit Bileşimi	Akım yoğunluğu [A/cm ²]	Sıcaklık [K]	Ürün Yapısı
LiBO ₂ -NaBO ₂ -TiO ₂ -(Li,Na) ₂ TiO ₃ Anot: Ti/TiB ₂	0,008-2,32	1148-1198	Kaplama, toz
NaCl-KCl-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄ Anot: TiC, B ₄ C		993-1003	Toz
LiF-KF-TiF ₃ -BF ₃ Anot: Ti ve B	0,099	810-1003	Kaplama
LiF-KF-K ₂ TiF ₆ (TiF ₃)- KBF ₄	0,09	973	Kaplama
Na ₃ AlF ₆ -NaOH-Na ₂ B ₄ O ₇ -TiO ₂	0,1-2,5	1173-1373	Toz
Na ₃ AlF ₆ -NaCl-Na ₂ CO ₃ -Na ₂ B ₄ O ₇ -TiO ₂	1,5	1273	Toz
Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	<0,05	1273	Kaplama
Na ₃ AlF ₆ -B ₂ O ₃ .2Al ₂ O ₃ -CaTiO ₃	<0,02	1273	Kaplama
NaCl-KCl-TiCl ₃ -KBF ₄	>0,3	973	Toz
B ₂ O ₃ (Na ₂ B ₄ O ₇ ,K ₂ B ₄ O ₇)- TiO ₂ (Me ₂ TiO ₃ ,TiCl ₃ ,Me ₂ TiF ₆) Me=Li,Na,K	0,01-5	1073-1373	Kaplama
NaCl-KCl-NaF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	0,1-0,5	1023	Kaplama/Toz
KCl-KF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	0,2-0,8	1073	Kaplama/Dendrit
LiF-KF-B ₂ O ₃ -TiO ₂	0,1-0,8	973-1223	Dendrit/Toz
LiF-NaF-KF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	0,2-3	873-973	Kaplama/Toz
Na ₃ AlF ₆ - K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	>0,25	1223	Toz
Na ₃ AlF ₆ -TiO ₂ -B ₂ O ₃ (Na ₂ B ₄ O ₇)-(NaCl)	0,25-1	1243	Kaplama/Toz
Na ₂ B ₄ O ₇ -TiO ₂	0,01-2	1173	Kaplama/Toz

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda çevresel olarak hiçbir gaz salınımı olmayan, boraks esaslı çevresel bir elektrolit kullanarak elektrokimyasal ortak redüksiyon reaksiyonları yardımı ile katot yüzeyinde TiB_x ($x \geq 1$) sentezi gerçekleştirmek üzere koşullar incelenmiş ve bu yöntem ile farklı bir metal matriksler üzerinde TiB_x ($x \geq 1$) tabakası oluşturma olasılıkları belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, elde edilen TiB_x ($x \geq 1$) kaplamaların morfolojisine, sertliğine ve kalınlığına akım yoğunluğu, süre, sıcaklık, elektrolit bileşimi ve katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir.

4.1 Deney Düzenegi

Ergimiş tuz elektrolizi kullanılarak yapılan deneylerde ısıtma amaçlı olarak orta frekanslı indüksiyon fırını kullanılmıştır. Sistemin şematik görünümü genel hatlarıyla Şekil 4.1-a'da, anot olarak kullanılan grafit potanın üstten görünüşü boyutlarıyla birlikte Şekil 4.1-b'de verilmiştir.



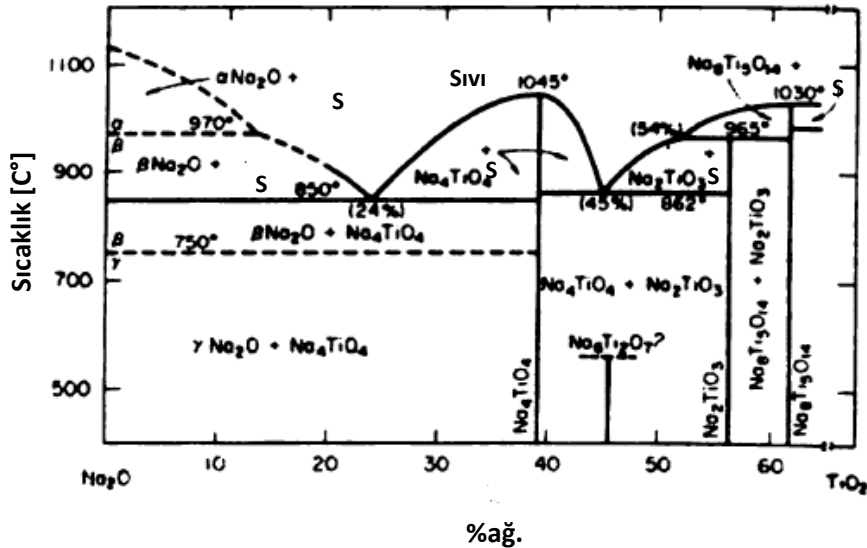
Şekil 4.1 : (a) Orta frekanslı indüksiyon fırınında kurulan deney sistemi ayrıntılı çizimi (b) grafit potanın üstten görünüşü: a-grafit pota, b-katot, c-üstten karıştırıcı, d-DC kaynağı (redresör), e-orta frekanslı indüksiyon fırını

4.2 Deneylerin Yapılışı

Elektrokimyasal ortak redüksiyon yöntemi ile ergimiş tuz elektrolitinden TiB_x sentezinde proses parametrelerini incelemek amacıyla elektrolitik olarak elde edilmiş yüksek saflıkta nikel, taban malzemesi olarak kullanılmıştır.

Ayna kalitesinde parlatılmış, (1x4x0,5) boyutlarındaki nikel numuneler üzerinde olması muhtemel kir ve yağın giderilmesi amacıyla 20 dakika boyunca aseton içinde ultrasonik banyoda temizlenme uygulanmış ve elektroliz uygulamasında taban malzeme (nikel) katot olarak polarize edilmiş ve grafit pota anot olarak kullanılmıştır. Katot, elektroliz sırasında Nerst tabakasını incelterek daha homojen ve kompakt bir kaplama elde edilmesi amacıyla üstten karıştırıcı yardımıyla 100 rpm hızında döndürülmüştür.

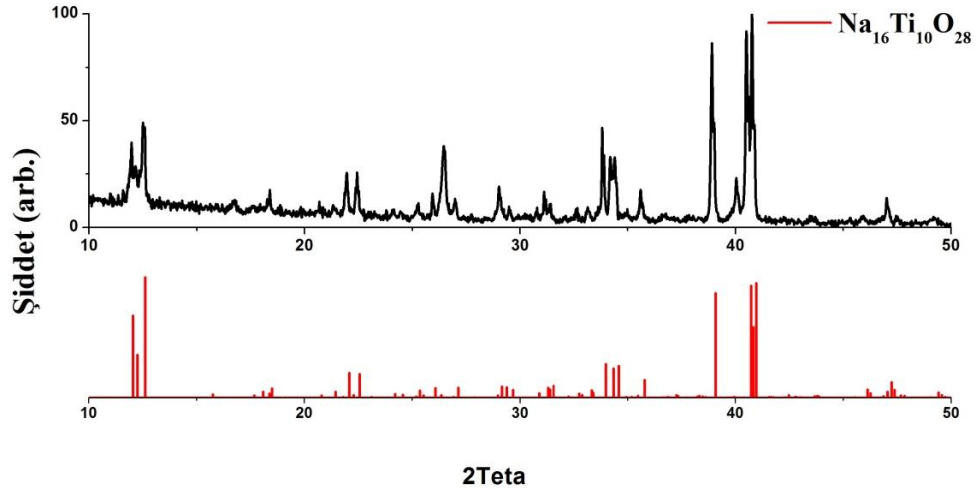
Deneyisel çalışmalarda kullanılan elektrolit bileşenlerinin mümkün olduğu kadarıyla yerli olanaklarla üretilmesi ilkesinden hareketle elektrolit bileşimine titanyum iyonu kaynağı olarak kullanılmak üzere Şekil 4.2'deki faz diyagramından yararlanılarak Denklem 4.1'deki reaksiyona [84] uygun olarak sodyum ve titanyum içeren oksitli bir bileşik eldesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 : Na₂O-TiO₂ ikili faz diyagramı [84].

Na₂CO₃ ve TiO₂'nin stokiometriye uygun şekilde yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi sağlanmış, daha sonra elde edilen bileşik, kontrollü soğutularak kristalize edilmiştir. Elde edilen toz karışımın XRD ile karakterizasyonundan sonra

$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ ($8\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TiO}_2$) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Tüm deneysel çalışmalarda bu tuz kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : Elde edilen sodyum ve titanyumu içeren oksitli bileşiğin XRD sonucu.

Deneylerde kullanılan elektrolit bileşenleri; titanyum kaynağı olarak $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, bor kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve aktivatör görevi ile elektrolit viskozitesini düşürücü etkiye sahip yüksek sıcaklıkta kararlı bir bileşik olan CaF_2 , istenilen oranlarda hazırlanarak etüvde nemini tamamen kaybedene kadar bekletilmiştir. Hazırlanan tozlar, grafit pota içerisine konduktan sonra tam ergime sağlanabilmesi için sistem sıcaklığı istenilen deney sıcaklığının 50 °C üzerine getirilmiş; elektrolit, tam homojenizasyonun sağlanabilmesi için 120 dakika boyunca o sıcaklıkta bekletilmiştir.

Deneyler sırasında galvanostatik olarak çalışılmış ve sistemin hücre voltajı değerleri dijital veri toplayıcısı ile 30 saniye aralıklarla kaydedilmiştir. Elektroliz sırasında sıcaklık ölçümü yüzeyden lazer termometre ile yapılmış ve gerektiği durumlarda PtRh13 termočift ile sıcaklık kontrol edilmiştir. Sıcaklık ölçümleri sırasında yüzeyde oluşan ısı kayıpları sebebiyle soğuyan elektrolitin matlaşması nedeni ile ortaya çıkan ışınal kırınımalar nedeni ile ölçümler ± 20 °C hata payı ile ölçülebilmektedir.

Elektroliz sonunda katot, olası hataları ve istenmeyen reaksiyonları engellemek adına akım kesilmeden sistemden çıkarılmış ve havada soğumaya bırakılmıştır. Elektrolit ise soğuma sırasında genleşme nedeni ile grafit potada çatlaklar oluşturduğu ve bir sonraki deneyde ergitme esnasında ısınma problemlerine sebep olduğu için her deney sonrasında dökülmüştür. Katot üzerinde donan elektrolit ise sıcak suda yıkanarak giderilmiştir.

Elektrolit kalıntıları giderilen katot, kesme diski yardımıyla kesilmiş ve klasik metalografi işlemi için bakalite alınarak optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı incelemesi gerçekleştirilmiştir. Metalografik incelemelerde tabaka kolaylıkla ayırt edilebildiği için numunelere dağlama işlemi uygulanmamıştır.

Kaplamanın faz bileşimi, X ışınları yöntemi ile 10-90° arasında tarama seçilerek incelenmiştir.

Borür tabakasının sertliği, Vickers mikro sertlik testinde 50 gf yük uygulanarak tespit edilmiştir.

Deneyler sırasında kullanılan sistemine ait uygun elektroliz koşullarının belirlenmesinde farklı parametre değişim aralıkları kullanılmış olup deney koşullarına ait aralık değişim değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : TiB_x sentezi sırasında incelenen parametre değişim aralıkları.

Parametreler	Deney Koşulları	Değiştirilen
Akım Yoğunluğu [mA/cm ²]	%5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇ , 850 °C, 120 dk	50-70-100-150
Süre [dk]	%5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇ , 850 °C, 70 mA/cm ²	30-60-120-240-360
Sıcaklık [°C]	%5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %94 Na ₂ B ₄ O ₇ , 70 mA/cm ² , 120 dk	800-850-900-950-1000
α = B/Ti	%1 CaF ₂ , 70 mA/cm ² , 120 dk	17,58-10,34-7,22-4,89
CaF ₂ [%]	%5 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ , 70 mA/cm ² , 120 dk	1-3-5-7
Taban Malzeme	%7 Na ₁₆ Ti ₁₀ O ₂₈ + %1 CaF ₂ + %92 Na ₂ B ₄ O ₇ , 850 °C, 70 mA/cm ² , 120 dk	Düşük karbonlu çelik, W, WC-Co

4.3 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Elektrokimyasal deneyler sırasında ve sonrasında karakterizasyon için kullanılan malzeme ve cihazların listesi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Kullanılan cihazların ve malzemelerin teknik özellikleri.

Cihaz/Malzeme	Marka/Model
Orta Frekanslı Fırın	Repamet
Elektrik Direnç Fırını	Protherm
Doğru Akım Kaynağı	İnstek PSS-2005 $\pm$ 0,001 A
Data Toplama Sistemi	Coda Locomotive
Parlatma Cihazı	Presi Mecopol P230
Kesme Diski	Metacut-1E
Bakalite Alma Cihazı	Metamount-2
Lazer Termometre	Raytek ($\pm$ 1°C)
X-Işınları	Philipps
Optik Mikroskop	Pixelink-PLA662
Taramalı Elektron Mikroskobu	JEOL JSM-7000F
Sertlik Cihazı	Leica
Etüv	Test
Terazi	Sartorius $\pm$ 0,001 g Kern
Boraks	Honeywell (Analitik Kalite)
Na ₂ CO ₃	Merck (Analitik Kalite)
TiO ₂	Teknik Kalite
CaF ₂	Teknik Kalite
Grafit pota	Standart

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Literatürde, ergimiş tuz elektrolizi ile borür oluşumuna dair çok sayıda araştırma mevcuttur ve son yıllarda yapılan çalışmalar genellikle elektroliz sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarını anlamaya/açıklamaya yönelik olmuştur. Bu tez çalışmasında, önceki bölümlerde bahsedilen klasik kaplama teknolojilerine alternatif yöntem geliştirilmesi ve aynı zamanda yaygın olarak kullanılagelen ergimiş tuz elektrolizi esaslı kaplamalarda tercih edilen elektrolit bileşimlerine ve uygulama pratiğine yeni bir bakış açısı getirilmeye çalışılmıştır.

Yapılan detaylı literatür araştırması neticesinde kaplamalarda, taban malzeme ve kaplanan malzeme arasında iyi bir yapışma ve uyumun olması için gerekli en önemli özelliğin malzemelerin ısıl genleşme katsayısı olduğuna karar verilmiş ve kolay bulunabilirliği de dikkate alınarak parametrelerin optimizasyonu deneylerinde nikel taban malzemesi katot olarak kullanılmıştır. Seçilen elektrolit ise, çevresel açıdan hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan ve elektroliz sonrasında yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilen basit tuzlardan seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda çevresel kaygılarla mümkün olan en düşük halojenür katkısı hedeflenmiş ve ısıl olarak kararlı halojenür tuzu olan CaF_2 aktivasyon amaçlı olarak %1 oranında kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ön deneyler neticesinde nikel katotlar üzerinde titanyum diborürün biriktirilebilirliği görülmüş, bu ön deneylerde çok farklı elektrolit bileşimleri önceki tecrübeler ve genel elektrolit oluşturma ilkelerine bağlı kalınarak denenmiştir; ancak bu elektrolit belirleme deneyleri sistematik olarak incelenmediğinden dolayı tez çalışmasında verilmemiştir. Deneysel çalışmalar sonucu seçilen elektrolit bileşimi borür oluşumunda yapının morfolojisini ve kalınlığını etkileyen en önemli parametreler olan akım yoğunluğu, süre ve sıcaklık değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Standart elektrolit olarak çalışılan bileşime ilaveten optimal elektroliz parametreleri belirlendikten sonra farklı elektrolit bileşimleri ve farklı katkılarla deneyler gerçekleştirilmiş ve nihai olarak belirlenen optimum koşullar ile farklı taban malzemeler üzerinde TiB_x ($x \geq 1$) oluşturma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.1 Akım Yoğunluğu Deneyleri

Sentez işleminin kinetik teorisi hakkında araştırmacılar farklı yaklaşımlar geliştirmişlerdir. V. I. Shavopal, oluşan bileşiklerin ergimiş tuz içinde heteronükleik kompleksler şeklinde meydana geldiğini ve tek bir potansiyel ile tek adımda bileşik halinde yüzeyde biriktirildiğini savunmuşken; G. Kaptay, bu oluşumu yüzeyde gerçekleşen adatom-adatom etkileşimi olarak nitelendirmiş ve yüzeyde karşılaşan farklı adatomların kontak haline gelerek molekül oluşturacağını söylemiştir [85]. Bu teoriler arasında kesinlik durumu olmasa da literatürde olası reaksiyon mekanizmaları adına birçok çalışma mevcuttur.

Faraday kanununa göre elektrokimyasal yöntemlerde sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak katotta redüklenen madde miktarı artmaktadır ve bu durumun tabaka kalınlığı ve oluşum morfolojisi üzerinde etkisinin olacağı aşikârdır. Diğer taraftan bu tez çalışmasında hedef, elektrolit yapısında bulunan bileşenlerden ortak redüksiyon ile TiB_x ($x \geq 1$) yapısının sentelenmesidir.

Elektrolit, borür yapısının her iki bileşenini de iyonik formda içermesinden ötürü bu iyonların, birbirlerinden bağımsız ve/veya paralel gerçekleşen elektrot reaksiyonları üzerinden aynı anda veya paralel olarak redüklenerek hedeflenen titanyum borür tabakasını oluşturulmaları beklenmektedir. Bu reaksiyonların sonucunda hedeflenen bileşimin eldesi kritik öneme sahip olduğundan dolayı uygulanan akım miktarına (değişen akım yoğunluğu) göre Ohm Yasası uyarınca doğal olarak değişen potansiyel nedeni ile yüzeyde oluşabilecek ikinci reaksiyonların da oluşabilme olasılığı dikkate alınmış ve ilk olarak farklı akım yoğunluklarında çalışılmasına karar verilmiştir.

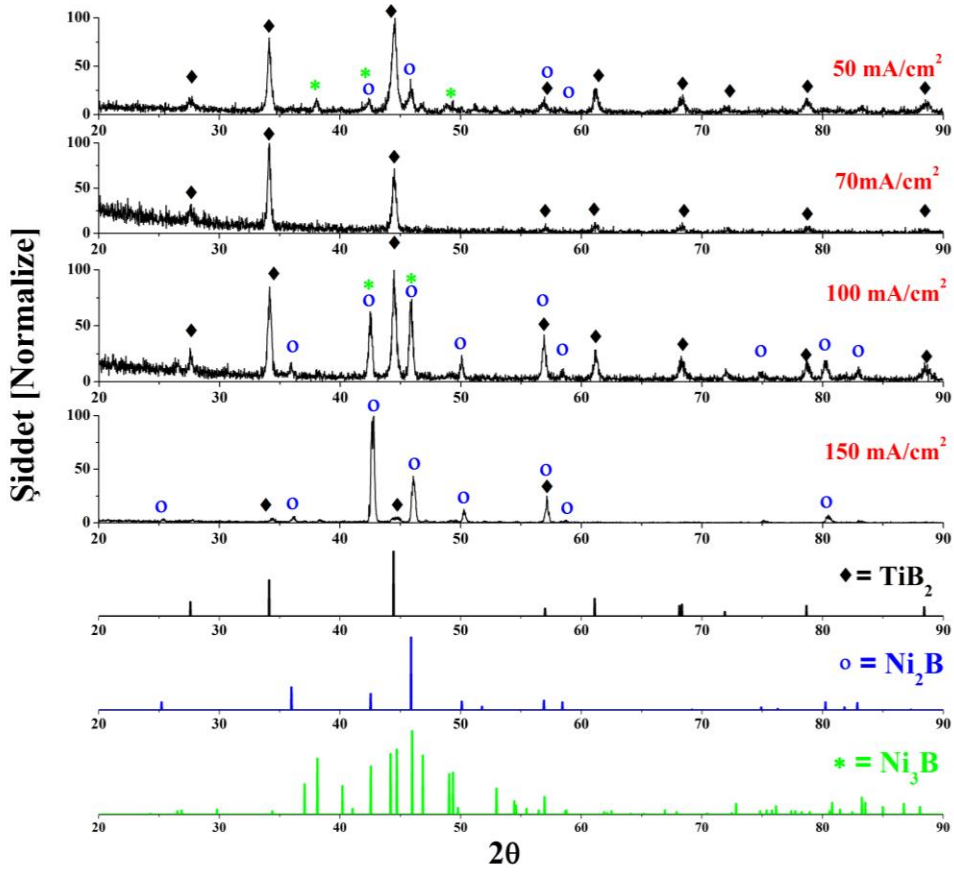
Elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak nikel taban malzemeler üzerinde TiB_x ($x \geq 1$) biriktirilmesi amaçlanırken ilk olarak bu proseste sabit sıcaklıkta (850 °C) ve sabit sürede (2), çevresel özelliklere sahip bir elektrolit bileşimi (%5 Sodyum Titanat, %1 CaF_2 , %94 $Na_2B_4O_7$) seçilerek farklı akım yoğunluklarının (50-70-100-150 mA/cm²) etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda galvanostatik çalışılarak hedeflenen TiB_x ($x \geq 1$) bileşiğinin oluşumu için gerekli ideal akım yoğunluğu ve aynı zamanda gerekli potansiyel değerinin garantili olarak belirlenmesi sağlanmıştır. Bilindiği üzere, elektrokimyasal ortak redüksiyon uygulamalarında hangi yapıların oluşacağı gerçekleşen reaksiyonlar

sonucu yüzeyde oluşan malzemenin kimyasal bileşimine, uygulanan sıcaklığa ve yüzeyde mevcut kullanılabilir bor miktarına göre değişmektedir. Borür tabakasının oluşumu, en az stokiyometrik bileşime yetecek miktarda bor atomunun katot yüzeyine adsorbe olarak (aktif bor) oluşmasına, diğer bir ifade ile, ara yüzeyin bor atomları ile tamamen doygunluğa ulaştığı “kritik akım” değerine bağlıdır. Bu değer üzerinde ise oluşacak titanyum borür miktarı, ara yüzeyde paralel gerçekleşen titanyum redüksiyonu ve oluşan aktif atomların birbirleriyle etkileşimine (direkt kimyasal bileşik oluşumu ve/veya difüzyon ile stokiyometrik bileşime ulaşım) bağlı olarak gerçekleşir ve uygulanan akımdan bağımsızlaşır. Bu nedenle olası istenmeyen reaksiyonların veya hedeflenen reaksiyonların gerçekleşememe olasılığını bertaraf edebilmek adına çalışılan akım yoğunluğu kritik parametre halindedir.

Sabit parametreler seçilirken ise boraksın ergime noktasının yaklaşık 100 °C üzerinde bir sıcaklık tercih edilerek elektrolitin tamamen sıvı hale geçmesi sağlanmış olup, çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan elektrolit davranışının belirlenmesi ve sistemde aşırı sıcaklığa bağlı korozyon etkilerinin ve buharlaşma ile malzeme kaybının en az olması hedeflenmiştir. Kalın, sürekli ve homojen bir TiB_x ($x \geq 1$) tabakasının oluşması için gerekli sürenin tanınması ile elektroliz süresinin ilk aşamada 120 dakika olmasına karar verilmiştir.

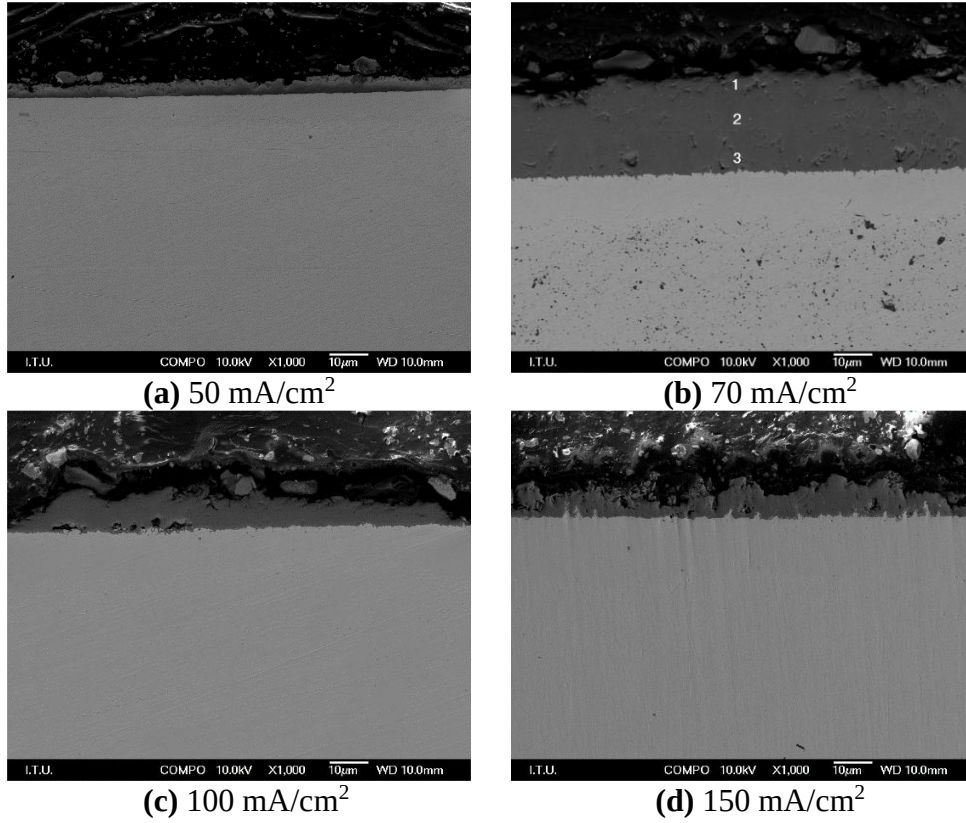
Akım yoğunluğu deneylerinde elde edilen yüzeylerden X-ışınları analizi yapılmış ve işlem sonunda uygulanan her akım yoğunluklarında TiB_2 elde edildiğini görülmüş; ancak kaplamanın ince olmasına veya sürekli olmamasına bağlı olarak farklı fazlara ait pikler de tespit edilmiştir (Şekil 5.1). Düşük akım yoğunluklarında TiB_2 fazı belirgin bir faz olarak görülürken, yüksek akım yoğunluklarında beklentilerin aksine oluşan kaplamanın yeterli kalınlıkta olmaması sebebiyle alt matriksten kaynaklanan Ni_2B ve Ni_3B pikleri de tespit edilmiştir. Tespit edilen Ni_2B ve Ni_3B piklerinin oluşan tabakanın morfolojisine veya tabaka kalınlığına bağlı olduğu, örneğin 70 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen kırınım diyagramında bu faza ait piklerin olmadığı (Şekil 5.1); ancak 150 mA/cm² akım yoğunluğunda ise tam aksine baskın bileşen olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.1 : Elektrokimyasal sentez yönteminde nikel taban malzemesi yüzeyinden XRD analizi [850 °C, 120 dakika, %5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈, %1 CaF₂, % 94 Na₂B₄O₇].

Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneylerden alınan SEM görüntülerinde (Şekil 5.2) uygulanan her akım yoğunluğunda TiB₂'nin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum, G. Kaptay'ın [40] TiB₂ oluşumunun termodinamik modda gerçekleştiği ve kritik akım sınırı aşıldıktan sonra geniş bir aralıkta uygulanan akım yoğunluğundan bağımsız olduğu teorisi ile uyum içerisindedir. Düşük akım yoğunluklarında (50 mA/cm²) elde edilen kaplamaların sürekli ve homojen olmasına rağmen ince olduğu görülmüştür. Yüksek akım yoğunluklarında ise, görünürde TiB₂'nin oluştuğu; ancak beklendiği gibi akım yoğunluğu arttıkça kaplama kalınlığının artmadığı aksine kaplamanın süreksiz, dendiritik oluşuma yakın olduğu ve hatta yer yer dökülmelerin gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum, belirli bir akım yoğunluğu değerinden daha yüksek değerlerde oluşan TiB₂ fazının dendiritik veya toz olarak elde edilerek elektrolit kalıntıların yüzeyden temizlenmesi aşamasında döküldüğünü göstermektedir. Süreklilik, homojenlik ve kalınlık açısından en iyi kaplama 70 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler elektrolitik depolarizasyon ile yüzeyde homojen ve sürekli yapısal oluşumun dengeli bir hızda

gerçekleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Daha düşük ve daha yüksek akım yoğunluğu uygulamasında (düşük veya yüksek redüksiyon hızında) oluşan yapının bileşimi ve morfolojik yapısı değişmekte ve buna bağlı olarak yüzeye tutunamama ve yüzeyden kopma mekanizmaları etkinleşmektedir.



Şekil 5.2 : Farklı akım yoğunluklarında nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 2 saat, %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, %1 CaF_2 , % 94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

Şekil 5.3'te farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerdeki numunelerin elektrolizden çıktığı andaki ve elektrolit kalıntılarının sıcak su ile yüzeyden temizlendikten sonra görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde de açık olduğu gibi yüksek akım yoğunluklarında yüzeyde daha kalın bir borür tabakası birikmiş; ancak elde edilen dendritik kaplama, elektroliz esnasında veya yıkama sonrasında yüzeyden kopmuştur.

Farklı elektrolit bileşimleri kullanarak farklı taban malzemeler üzerine TiB_2 biriktirme çalışmaları yapan araştırmacılar arasında G. Ett ve E.J. Pressine [76], artan akım yoğunluklarında artan kaplama kalınlıkları elde etmişlerdir. B. Tury ve G. Kaptay [77] ile L. Jun ve B. Li [81] ise belli bir akım yoğunluğu değerinin altında (Ti ve B iyonlarının redüklenmesine yetmeyen bir potansiyel değeri) herhangi bir

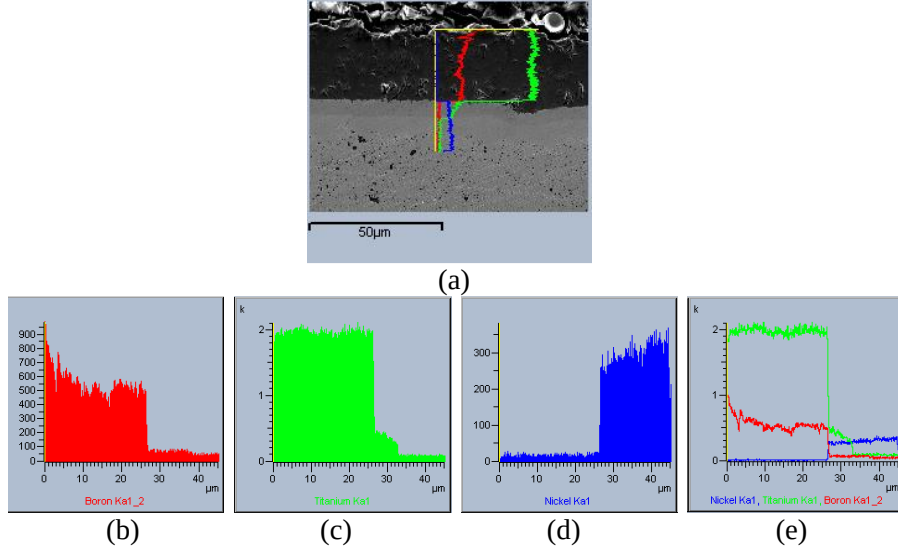
kaplama elde edememelerine rağmen bu değerin üstünde, geniş bir akım yoğunluğu aralığında yoğun ve sürekli kaplamalar gerçekleştirmişlerdir; çok yüksek akım yoğunluklarında ise benzer şekilde dendritik ve toz kaplamalar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Akım Yoğunluğu [mA/cm ²]	50	70	100	150
Elektroliz Sonrası Katot Görüntüsü				
Temizlenmiş Katot Görüntüsü				

Şekil 5.3 : Akım yoğunluğuna bağlı olarak nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş TiB_x tabakalarının elektrolizden çıktığı zamanki ve temizlendikten sonraki görüntüleri.

70 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen borür tabakasına ve bu görüntünün alındığı alana SEM çizgisel elementel analiz uygulanmış (Şekil 5.4), tabakanın kendi içinde homojen bir elementel dağılım sergilediği görülmüştür. Kaplama üzerinden 1, 2 ve 3 (Şekil 5.2-b) numaralı bölgelerden alınan EDS sonuçlarından sırasıyla at. %72,03 B-% 27,97 Ti; %72,02 B-%27,92 Ti; %71,25 B-28,75 Ti bileşimleri ile TiB₂ elde edildiği kanıtlanmıştır.

Çizgisel elementel analiz ve EDS sonuçlarında TiB₂ kaplama ve nikel taban malzemesi arasında nikel ve titanyumu içeren bir geçiş (difüzyon) zonu olarak tanımlanabilecek farklı bir bölgenin olduğu tespit edilmiş ve diğer akım yoğunlukları için de bu bölgenin analizlerine gidilmiştir. Her bir tabakanın ayrı ayrı elementel analizleri yapılarak, farklı akım yoğunluklarının borür tabakası ve ara bölgelerin kalınlıkları üzerine etkisi incelenmiştir.

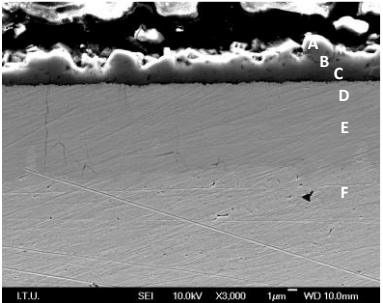
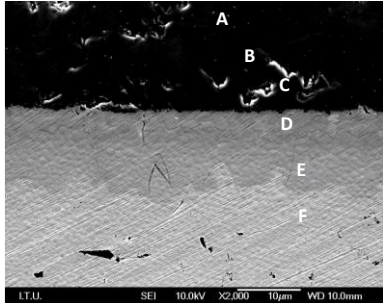
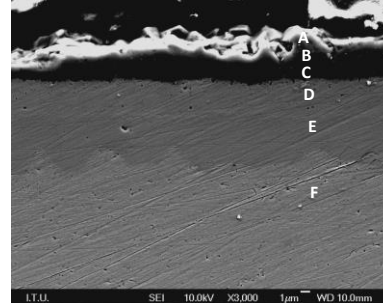
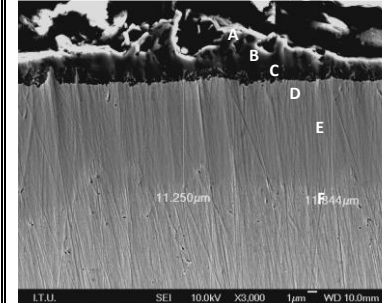


Şekil 5.4 : 70 mA/cm² akım yoğunluğu deneyine uygulanan elementel çizgisel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) nikel dağılımı, (e) tüm elementler toplu dağılım.

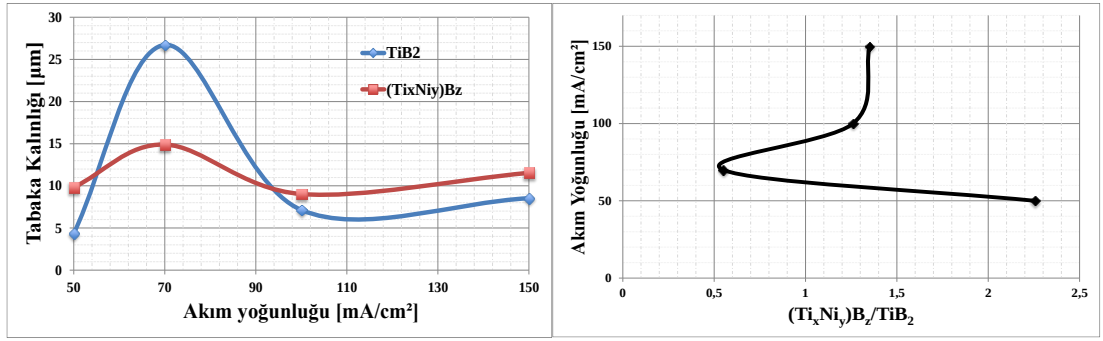
İkincil elektronlar gönderilerek tekrardan alınan SEM görüntülerinde (Çizelge 5.1) TiB₂ tabakası ile nikel taban malzemesi arasında difüzyon ile gerçekleşmiş bir geçiş zonu olarak adlandırılabilen farklı bir yapının olduğu belirlenmiştir. Farklı akım yoğunluklarında oluşan tabaka morfolojileri birbirlerinden farklı olmasına karşın yüzeyde oluşan TiB₂ tabakasından yaklaşık 1 mikron aşağıdan alınan ve resimler üzerinde D bölgesi olarak işaretlenen zonların bileşimlerinin (Ti_xNi_y)B_z ara fazı oluşumunu işaret etmektedir. Bu faz oluşumu elektroliz sürecinde sisteme uygulanan sıcaklık etkisi ile yüzeyde oluşan titanyum ve borun alt matriks yapısına düfûze olduklarını açıkça ortaya koymaktadır. Borür tabakasının hemen altından oluşan difüzyon zonunun aslında 2 farklı bileşime sahip (D ve E) olduğu ve daha aşağılarda oluşan E bölgesinde D'ye nazaran bor miktarında artış gözlemlenirken, titanyum miktarının azaldığı görülmüştür. Bu da bor atomunun küçük atomik çap ve yüksek mobilite sayesinde nikel atomları arasında titanyuma nazaran daha hızlı ilerlediğini göstermektedir.

Şekil 5.5-a'da uygulanan farklı akım yoğunluklarında elde edilen TiB₂ tabakalarının ve difüzyon bölgelerinin kalınlık karşılaştırması yapılmıştır. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama kalınlığında orantılı bir artış gözlemlenmemiştir. Maksimum TiB₂ kalınlığına 70 mA/cm² akım yoğunluğunda ulaşılmıştır.

Çizelge 5.1 : Farklı akım yoğunluğu değerlerinde nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %atomik elementel analiz sonuçları.

Akım Yoğunluğu	50 mA/cm ²			70 mA/cm ²			100 mA/cm ²			150 mA/cm ²		
SEM Görüntüsü												
Bölge	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni
A	69,21	30,79		72,03	27,97		73,40	26,60		68,17	31,83	
B	70,80	29,20		72,08	27,92		70,09	29,91		70,52	29,48	
C	73,68	25,64	0,69	71,25	28,75		67,69	30,63	1,68	70,81	29,19	
D	13,79	12,22	74,00		11,33	88,67	8,03	10,53	81,44	3,57	11,64	84,79
E	15,13	9,78	75,09			100	13,05	0,61	86,34	10,75	0,47	88,78
F			100			100			100			100

100 mA/cm²'de 50 mA/cm²'ye göre yaklaşık 2 kat daha kalın kaplama elde edilmiş; ancak daha yüksek akım yoğunluklarında bu değer neredeyse sabit kalmıştır. Borür tabakası ile taban malzeme arasında kalan bölgede değişen akım yoğunluğu ile birlikte kalınlıklar arasında ciddi bir değişim olmamıştır. Şekil 5.5-b'de ise elde edilen tabaka kalınlıklarının birbirine olan oranına ait grafik gösterilmiştir. Akım yoğunluğundaki artış ile TiB₂ tabakasının kalınlığı (Ti_xNi_y)B_z'ye göre artmakta; ancak akım yoğunluğunun çok fazla artmasıyla TiB₂ kalınlığı daha fazla artmamakta ve borür tabakası ile difüzyon bölgesi kalınlıklarının birbirine oranı değişmemektedir.



(a)

(b)

Şekil 5.5 : (a) TiB₂ tabakası ve ara bölge borür tabakası kalınlık değişimi grafiği, (b) Uygulanan farklı akım yoğunluklarında oluşan ara bölge ile TiB₂ tabakalarının birbirine göre kalınlıklarının oranı.

Uygulanan en düşük akım yoğunluğunun EDS sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 5.1), kaplamanın yüzeye yakın yerlerinde TiB olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük akım yoğunluklarında titanyumun daha hızlı redüklendiğini ve ara yüzeyde ve redüksiyon zonunda yeterince bor bulamadığını göstermektedir. Artan akım yoğunluğu ile bor redüksiyonu da hızlanmakta ve her bir Ti atomu stokiometrik TiB₂ oluşturacak şekilde kendine yeterince bor bulabilmektedir. Akım yoğunluğu 100 mA/cm² ve üzerinde olduğunda ise bor redüksiyonu titanyum redüksiyon hızına göre oldukça artmakta ve redüklenen borların birçoğu taban malzeme içerisine difüze olurken bir kısmı da yüzeyde amorf bor olarak birikmekte ve elektrolit kalıntıları temizleme esnasında yüzeyden dökülmektedir. Elektrot yüzeyinde aşırı bor redüksiyonuna bağlı olarak aynı zamanda yüzeyde redüklenen titanyum miktarının artış göstermesiyle beraber oluşan yapı dendritik karakterli ve düzgün olmayan özellikte gelişmekte ve yüzeye yapışma karakteristiği de azalmaktadır. Bu etkiler sonucunda da kalınlığı artmayan ve kötü yapışan kaplamalar elde edilmektedir.

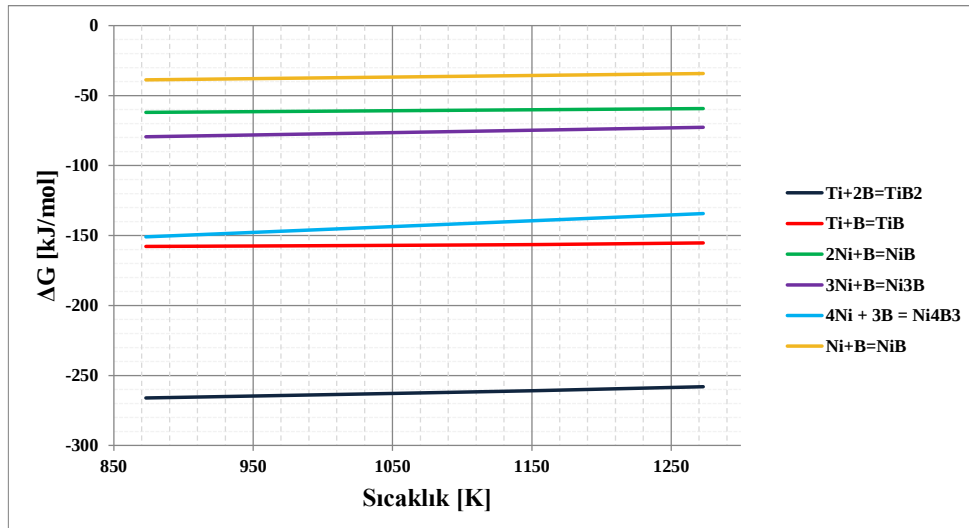
Literatür kısmında ayrıntılı açıklanmış olan DES diyagramlarından yola çıkarak, inert olmayan nikel katot üzerinde ilk oluşacak fazın, en az bor miktarını içeren $(\text{Ti}_x\text{Ni}_y)\text{B}_z$ olduğunu ve $(\text{Ti}_x\text{Ni}_y)\text{B}_z$ 'nin belirli bir kalınlık sınır değerine ulaştıktan sonra (yüzey bora doyduktan ve oluşan yeni bölgenin de katot yüzeyi olarak davranmaya başlamasından sonra) kalın TiB_2 oluşumunun başladığı söylenebilir. Geçiş grubu metallerinin olası borür oluşturma grafiğine (Şekil 2.18) göre tanımlanan Ti ve B iyonlarını içeren bir elektrolitten oluşacak ilk katodik ürünün TiB_2 olacağı, elde edilen deneysel sonuçlar ile uyumludur.

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile metalik taban malzemeler üzerine ortak redüksiyon ile tuz banyosundan borür kaplama çalışmaları sırasında ara bölgede oluşan farklı fazların tespit edildiği araştırmalar mevcuttur. G. Kaptay ve arkadaşları [77], inert katot (grafit) üzerinde gerçekleştirdiği deneylerde ara bölgede herhangi bir katman oluşmadan yüzeyde TiB_2 oluştuğunu; ancak aktif katot (tungsten) üzerine TiB_2 biriktirmek istediklerinde ilk olarak W_2B yapısının oluşarak bu yapının yeni taban malzemesi gibi davrandığını belirtmişlerdir. 1 saatlik elektroliz sonrasında yapılan ölçümlerde Ti ve B'nin W katot içerisine doğru difüze olurken W'ın da TiB_2 tabakasına doğru ilerlediğini; ancak W taban malzeme içerisine geçen Ti ve B oranının sabit ve 0,5 olduğunu belirtmişlerdir. B'nin Ti ile birlikte hareket etmesinin sebebini, B-Ti arasındaki bağların B-W arasındaki bağlara göre daha kuvvetli olduğunu söylemişlerdir.

Literatürde, nikel taban malzemeler üzerine elektrokimyasal sentez yöntemi ile borür kaplama hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Pierson ve arkadaşları [20] farklı taban malzemeler üzerinde CVD ile yaptığı kaplamalarda Fe, Ni ve Co taban malzemesi kullanıldığında ara borür tabakaları oluştuğunu belirlemişlerdir. Nikel taban malzemesi ile TiB_2 katmanı arasında $(\text{Ni}_{0,85}\text{Ti}_{0,15})_{2,85}\text{B}$ ve $\text{Ni}_{2,85}\text{B}$ olmak üzere iki farklı tabaka tespit etmişler ve bunu Me_3B olarak kabul etmişlerdir. Bu oluşan ara tabakaların, kaplama ve taban malzeme arasında iyi yapışmayı sağladığını vurgulamışlardır. H. Van Der Valk ve J. Grondel [25], nikel taban malzemeler üzerine KBB yöntemi ile TiB_2 kaplama çalışmışlar ve nikelin bor oluşturmaya çok hassas olması sebebi ile TiB_2 ve nikel arasında yaklaşık 20 μm Ni_2B ve Ni_4B_3 içeren bir tabaka tespit etmişlerdir. Şekil 5.2 ve Çizelge 5.1'deki SEM görüntülerine bakıldığında, yeni taban malzemesi olarak davranan ara bölgenin ısıl genleşme katsayısının belirlenmesi mümkün olmasa da soğuma sırasında herhangi bir tabaka

ayrımı veya çatlak oluşumuna sebep olmayarak sentez prosesini olumlu yönde etkilediği açıkça görülmektedir. J. R. A. Godinho [82] da yaptığı tez çalışmasında molibden taban malzeme üzerine yaptığı deneylerde benzer sonuçlara rastlamıştır. M. Makyta ve V. Danek de diğer araştırmacılarla paralel olarak molibden ve grafit katotlar üzerinde yaptığı deneylerde belirli bir akım yoğunluğu aralığında çalışmış, daha yüksek akım yoğunluklarına çıktıklarında toz TiB_2 elde ettiklerini belirtmişlerdir [67]. Başka bir çalışmada ise Robin [86], ergimiş tuz elektrolitinden nikel metali üzerine sadece titanyum kaplamış ve titanyum ile nikel arasında Ni_3Ti , $TiNi$ ve Ni_2Ti olmak üzere üç farklı faz tespit etmiştir. Bu da titanyumun, nikel metali içerisine hareket ederek intermetalik alaşımlar oluşturabileceğini göstermektedir.

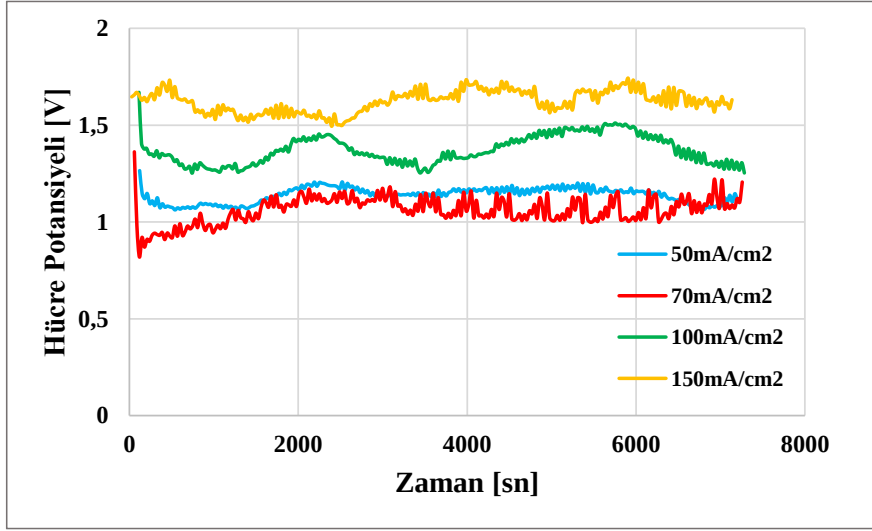
Gibbs serbest enerji değişim grafiklerine bakıldığında (Şekil 5.6), TiB_2 fazının en negatif serbest değişim enerjisi ($1000\text{ K} \approx -260\text{ kJ/mol}$) ile bu tez kapsamında uygulanan sıcaklık aralıklarında tespit edilmiş borür yapıları arasında en kararlı bileşik olduğu görülmektedir. Grafiğe göre, termodinamik oluşumu daha muhtemelen olan faz TiB_2 olmasına rağmen, katot yüzeyinde gerçekleşen bor redüksiyonu neticesinde nikel metalinin de elektroliz koşullarında bu bor ile reaksiyona girmesi ve Ni_xB_y fazı oluşturması kaçınılmazdır.



Şekil 5.6 : Farklı borür fazlarının Gibbs serbest enerji değişimi [HSC Chemistry Ver. 6.1 Programı].

Farklı akım yoğunlukları uygulanan deneylerde hücre voltajı değerleri bir veri toplayıcısı ile kaydedilmiş olup, elde edilen hücre potansiyeli değerlerinin artan akım yoğunluğu ile arttığı ölçülmüştür (Şekil 5.7). Voltaj değerleri ölçülürken katodun

üstten karıştırıcı ile döndürülüyor olması sebebiyle elde edilen hücre potansiyeli değerleri inişli çıkışlı değerlere sahip olsa da ölçülen süre içerisinde karardır. Yüksek akım yoğunluklarında elde edilen yüzeylerin düzgün olmaması sebebiyle, sistemde fazla enerjiye gereksinim duymadan en kalın, sürekli ve homojen kaplamalar elde etmek için 70 mA/cm^2 akım yoğunluğunun optimum değer olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 5.7 : Akım yoğunluğu deneylerinde hücre voltajının zamana bağlı değişimi [850 °C, 120 dakika, % 5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + 85 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$]

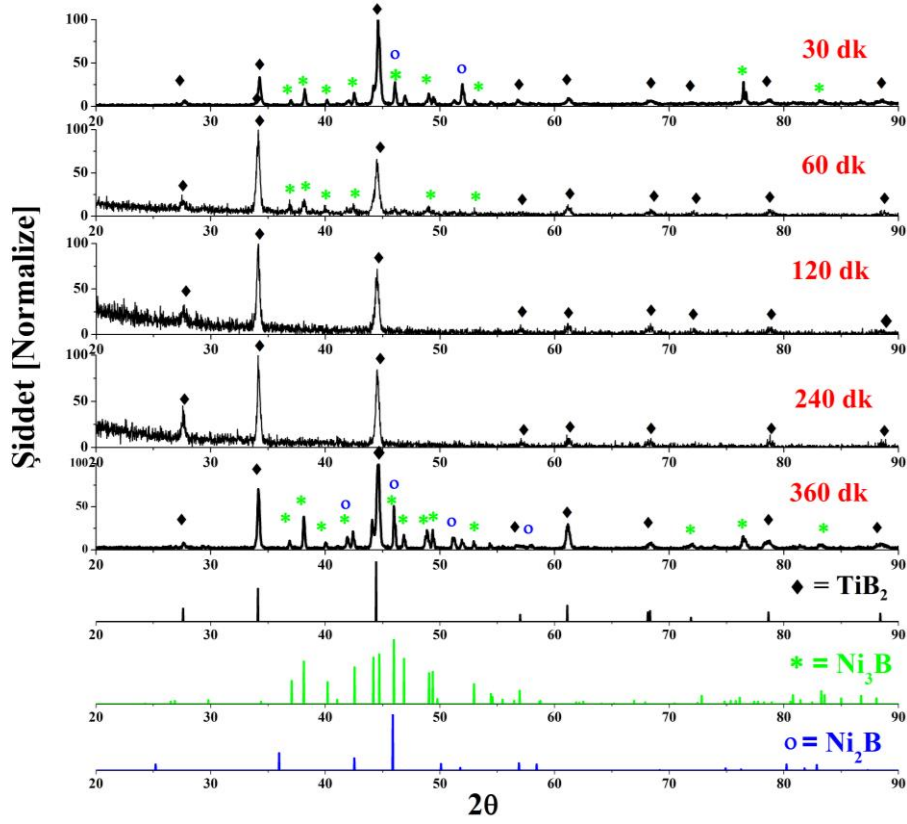
5.2 Süre Deneyleri

Ergimiş tuz elektrolizi ile borür sentezinde temel prensip, uygulanan akım neticesinde bor ve metal iyonlarını içeren bir elektrolitten farklı taban malzemeler üzerinde belirli bir stokiyometride borür tabakasını biriktirmektir. Yöntemin başlıca avantajı, elektrokimyasal borlama yönteminden farklı olarak taban malzemesi içine bor iyonlarının difüze olması ile işlemin bu difüzyon prosesi tarafından engellenmeyerek istenilen kalınlıkta kaplamalar elde edilmesini sağlamasıdır.

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile TiB_2 oluşturulması deneylerinde ideal olarak kabul edilen 70 mA/cm^2 akım yoğunluğunda; %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$, %1 CaF_2 , %94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ elektrolit bileşiminde 850 °C sıcaklıkta 30-60-120-240-360 dakika olmak üzere farklı sürelerde deneyler gerçekleştirilmiş ve elektroliz süresinin kaplama kalınlığına ve morfolojisine etkisi değerlendirilmiştir.

Deneyler sonucunda nikel taban malzemelerin yüzeyinden X-ışınları analizi yapılmış (Şekil 5.8) ve 30, 60, 120, 240 ve 360 dakikada TiB_2 borür tabakasının oluştuğu;

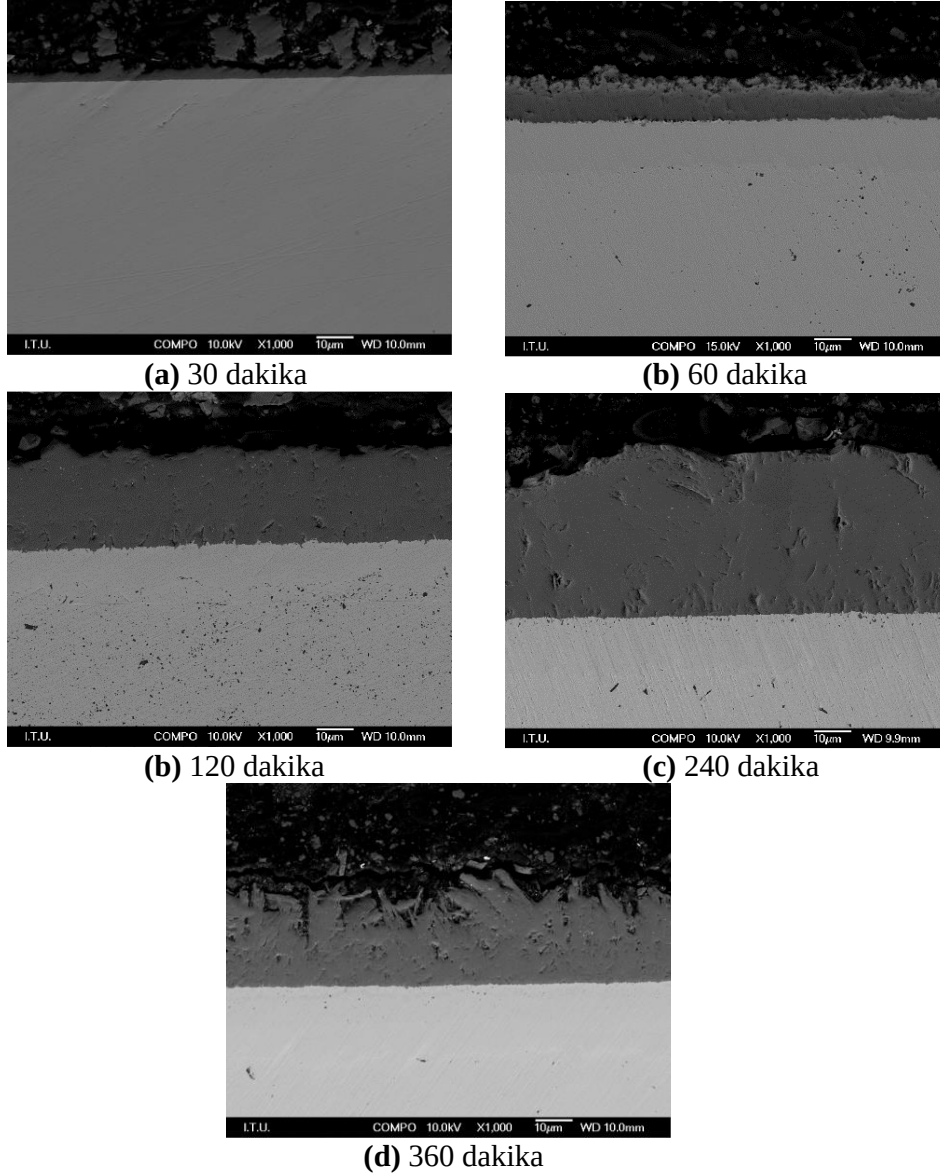
ancak beklenildiği gibi daha kısa sürelerde kaplamanın daha ince olması sebebi ile ara bölgede oluşan tabakanın fazlarına ait pikler de görülmüştür.



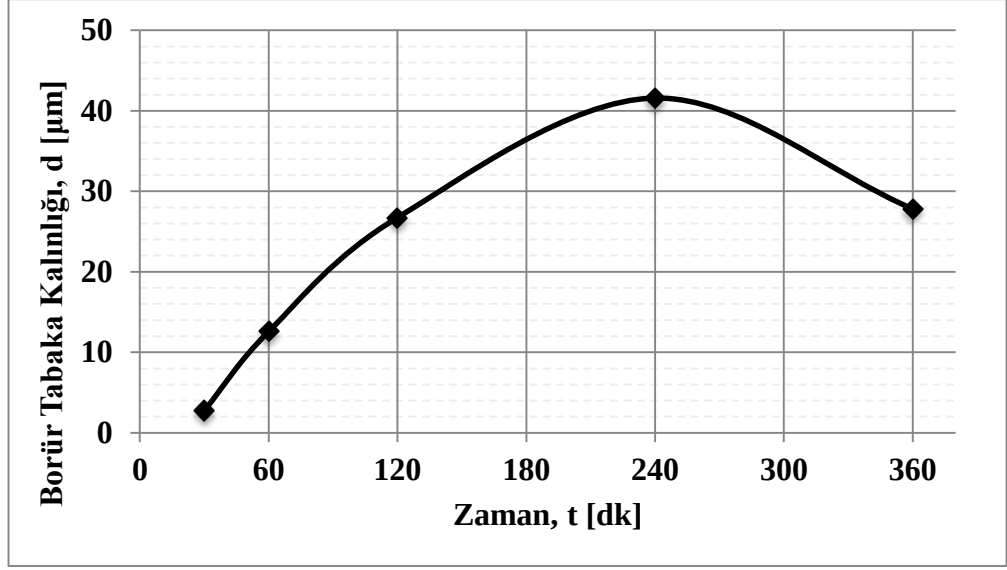
Şekil 5.8 : Farklı sürelerde nikel taban malzemeler üzerinde gerçekleştirilen deneylerin X-ışınları sonuçları [850 °C, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + 85 Na₂B₄O₇].

Farklı sürelerde elektrokimyasal sentez yöntemi ile nikel taban malzeme üzerinde biriktirilmiş TiB₂ tabakalarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.9’da verilmiştir. Farklı sürelerde gerçekleşen deneylerde, artan süreye bağlı olarak kalınlıkları da artan homojen, kompakt, sürekli ve çatlaksız kaplamalar elde edilmiştir. Şekil 5.10’daki grafik, farklı sürelerde nikel metali üzerinde biriktirilen TiB₂ tabakalarının farklı bölgelerinden alınan ve ortalamaları hesaplanan kalınlık değerleri kullanılarak çizilmiştir. Sürekli ve bant şeklinde büyüme gösteren TiB₂ tabaka kalınlığı kolaylıkla SEM mikroyapı görüntülerinden ölçülebilmıştır. 30 dakikalık elektroliz süresinde ortalama 2,768 µm kaplama elde edilirken, 60 dakikada ortalama 12,576 µm kaplama kalınlığı elde edilmiş ve bu değer 120 dakikalık elektroliz sonrasında 26,72 µm’ye 240 dakikalık 41,563 µm’ye yükselerek genel bir yaklaşım ile artan zamanla doğrusal olarak artan bir tabaka kalınlığı söz konusu olmuştur (elektroliz süresi 2 katına çıktığında tabaka kalınlığı da 2 katına çıkmıştır). 360 dakikanın sonunda elde

edilen değer ise beklenen kalınlıktan az olarak ortalama 27,81 μm ölçülmüştür. Şekil 5.9-d'den görüldüğü gibi çok uzun süreli deney sonucunda kaplama bant büyüme özelliğini yitirmiş ve iğnesel bir morfolojiye dönüşmüştür. Bu durum, TiB_2 biriktirilmesi için çok uzun sürelere ihtiyaç doğurmadığını ve hatta uzun elektroliz sürelerinin kaplamayı negatif yönde etkilediğini göstermektedir. Yapılan farklı elektroliz süreleri neticesinde kaplama kalınlığı ve morfolojisi açısından optimum değer 120 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9 : Farklı sürelerde nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [850 $^{\circ}\text{C}$, 70 mA/cm^2 , % 5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].



Şekil 5.10 : Elektroliz süresine bağlı olarak nikel üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakasının kalınlık değişimi [$850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 70 mA/cm^2 , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].

Şekil 5.11’de farklı sürelerde yapılan deneylerin elektrolizden hemen sonraki ve üzerlerindeki elektrolit kalıntılarının temizlenmesi işleminden sonraki görüntüleri verilmiştir.

Süre [Dakika]	30	60	120	240	360
Elektroliz Sonrası Katot Görüntüsü					
Temizlenmiş Katot Görüntüsü					

Şekil 5.11 : Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerdeki numune görüntüleri [$850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 70 mA/cm^2 , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].

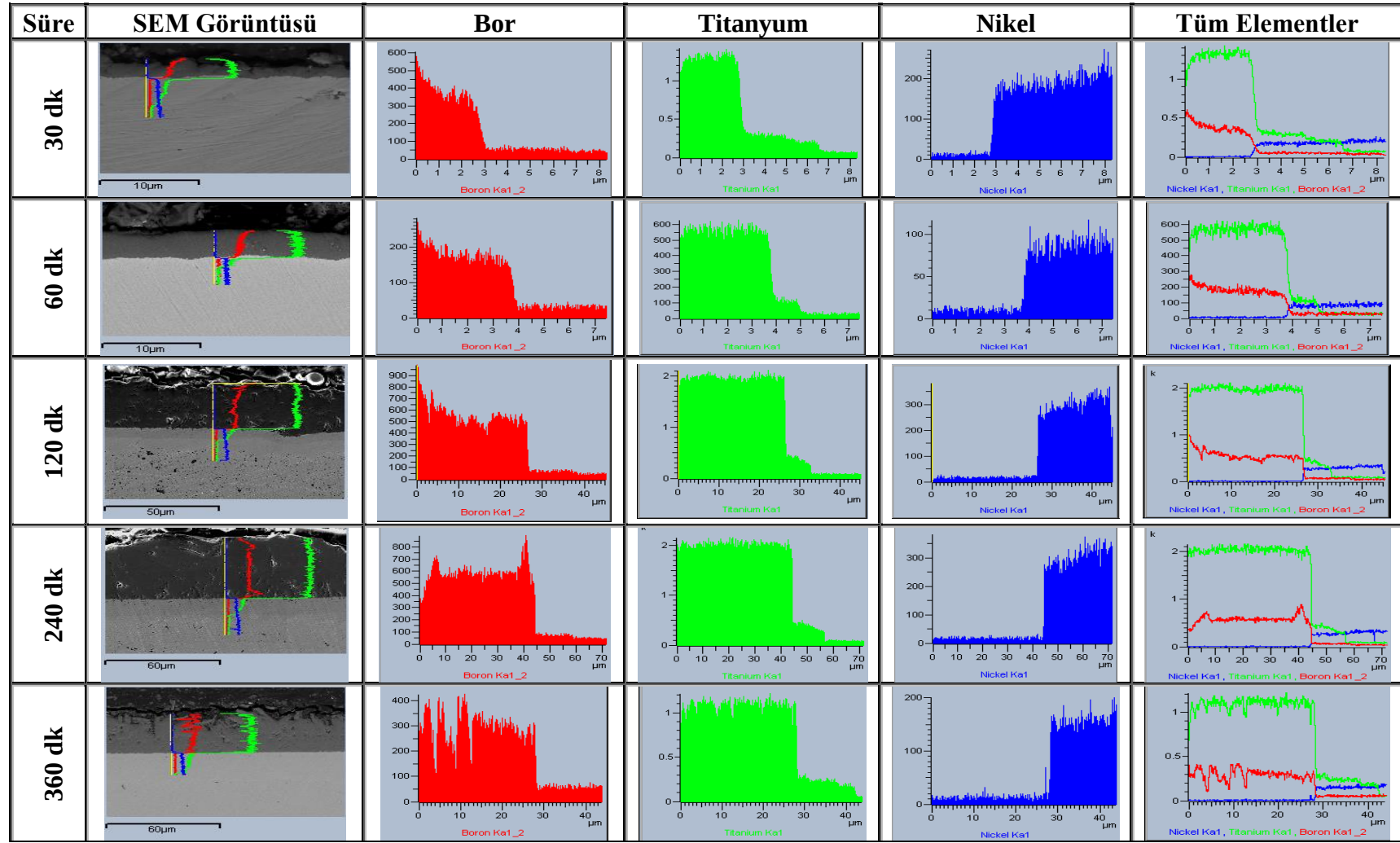
Elektrokimyasal olarak farklı sürelerde nikel metali üzerine biriktirilen TiB_2 tabakalarına yapılan çizgisel elementel analiz sonuçlarında (Şekil 5.12) kaplama

içerisinde titanyum ile borun homojen bir şekilde dağıldığı açıkça görülmekte; ancak 360 dakika süren deneyde kaplamanın homojenliğinin diğer sürelerle göre nispeten bozulduğu görülmektedir. Kaplamanın yaklaşık 1 µm altından itibaren bor miktarının ciddi şekilde düştüğü ve süreye bağlı olarak yaklaşık 5-10 µm arasında olan bölgede titanyum atomlarının da nikel ile birlikte var olduğu tespit edilmiştir.

Kaplama üzerinden 30, 60, 120, 240 ve 360 dakikalık deneylerde üç farklı bölgeden alınan EDS sonuçlarında ise ortalama olarak sırasıyla at. %71,58 B-28,42 Ti; %71,395 B-28,605 Ti; %71,78 B-28,21 Ti; %66,63 B-33,36 Ti; %66,68 B-33,32 Ti olarak ölçülmüş olup bu bölgede TiB₂ fazının oluştuğu belirlenmiştir. Kaplama altından alınan EDS sonuçlarında ise akım yoğunluğu deneylerine benzer prensip ile 30 dakikalık deneyde at. %10,96 Ti, 60 dakikalık deneyde at. %10,08 titanyuma rastlanırken bor atomlarına rastlanmamıştır. Aynı şekilde 120 dakika gerçekleştirilen deneyde kaplama altında at. %11,33 Ti tespit edilmiştir. 240 dakikalık deneyden alınan EDS sonuçlarında ise, kaplamanın hemen altında at. %12,23 Ti bulunurken kaplamanın daha da aşağısında at. %11,37 B tespit edilmiştir. 360 dakikalık deneyde ise muhtemelen artan zamanla redüklenip taban malzeme içerisine difüze olan bor atomlarının da miktarının artmasıyla kaplamanın alt bölgesinde at. %12,23 Ti ve %8,71 B ölçülmüştür. Bu ölçümler, teorik olarak titanyum atomlarının nikel matrisi içerisinde maksimum bileşimde katı eriyik yaptıklarını ortaya koymuştur.

Farklı kaplama yöntemleri ve farklı proses koşulları ile farklı taban malzemeler üzerinde biriktirilmiş TiB₂ kaplama kalınlıkları Çizelge 5.2’de karşılaştırılmıştır. Açıkça görüldüğü gibi, bu tez kapsamında da geliştirilmiş olan elektrokimyasal sentez ile KBB veya FBB yöntemine göre yaklaşık 2-12 kat daha hızlı TiB₂ oluşumu sağlanmaktadır.

Süre deneyleri değerlendirildiğinde hepsinde belirli bir kalınlıkla TiB₂ tabakası oluştuğu görülmüş olup kalınlık ve morfoloji açısından en iyi olan tabakanın 50 gf yük uygulanarak kesit alan mikro sertlik profili çıkartılmıştır (Şekil 5.13). TiB₂ tabakasının bulunduğu yüzey bölgesinin 3000±200 HV, kaplamanın hemen altındaki Ni, Ti ve B içeren bölgenin ise 900±100 HV değerinde bir sertliğe sahip olduğu ölçülmüştür. Taban malzemedan alınan sertlik değerleri ise 100±10 HV değerindedir.

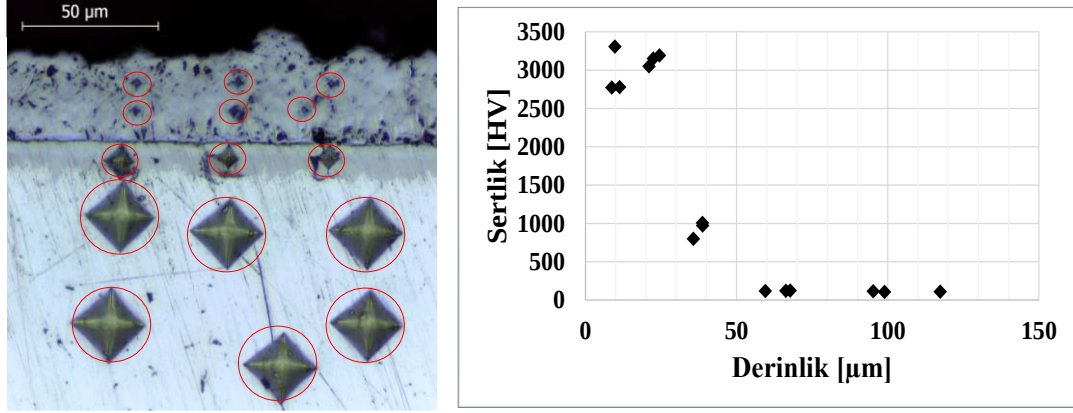


Şekil 5.12 : Farklı sürelerde nikel taban malzemeler üzerinde TiB₂ büyüülmesinin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi.

Çizelge 5.2 : Literatürden derlenmiş farklı yöntemlerle farklı taban malzemeler üzerinde elde edilen TiB₂ kaplama kalınlıkları.

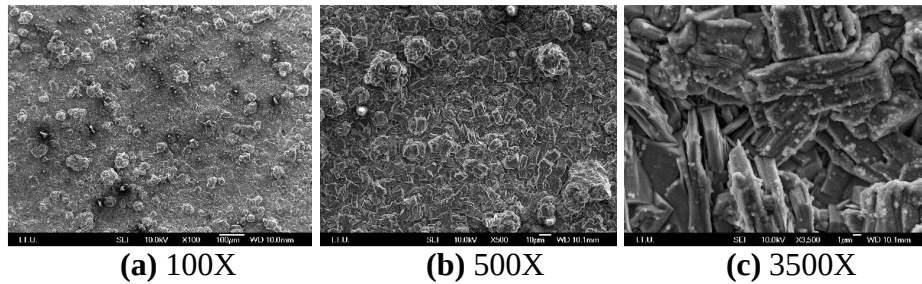
	Elektrolit Bileşimi/Teknik	Taban Malzeme	Deney Koşulları	TiB₂ Tabaka Kalınlığı [μm]	Kaynak
Elektrokimyasal Sentez	Na ₃ AlF ₆ -B ₂ O ₃ -TiO ₂	Mo	400 mA/cm ² , 970 °C, 20 dakika	7	[67]
	LiF-NaF-KF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	Molibden	~80 mA/cm ² , 700 °C, 20 dakika	14	[12]
	Na ₃ AlF ₆ -Al ₄ B ₂ O ₉ -CaTiO ₃	Ni, W, Grafit	950 °C, 60 dakika	50	[17]
	LiF-NaF-KF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	Mo	500 mA/cm ² , 700 °C, 30 dakika	~65	[81]
	KF-KCl-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	Mo-Grafit	500 mA/cm ² , 800 °C, 30 dakika	~80	[67]
	NaBO ₂ -LiBO ₂ -Na ₂ TiO ₃ -Li ₂ TiO ₃ -TiO ₂	Mo	62-93 mA/cm ² , 120-240 dakika	48-170	[58-61]
	LiF-NaF-KF-K ₂ TiF ₆ -KBF ₄	Grafit	350 mA/cm ² , 600 °C, 30 dakika	140	[76]
Diğer Yöntemler	KBB	Nikel	700 °C, 180 dakika	8	[25]
	KBB	Cu, TiC, Ni	915 °, 60-120 dakika	20-22	[20]
	KBB	Kesici Uç	800 °C, 1 saat	2,5	[24]
	FBB	Silisyum-Çelik	15 dakika	2,5	[29-30]
	FBB	Silisyum-Çelik	60 dakika	1	[31]

Ölçümlerden de görüldüğü gibi, elektrokimyasal sentez yöntemi ile yumuşak metallerin yüzeylerine sert borür tabakaları kaplanması ile yüzeylerin sertliği 20-30 kat artabilmektedir.



Şekil 5.13 : Nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakasının kesit alanından alınan mikrosertlik değerlerinin değişimi-50g [120 dakika, 850 °C, 70 mA/cm², % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].

%5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$, %1 CaF_2 , %94 $Na_2B_4O_7$ elektrolit bileşimine sahip, 120 dakika, 70 mA/cm² ve 850 °C parametreleri ile gerçekleştirilen deneyde elde edilen borür tabakasının yüzey özelliklerini incelemek adına farklı büyütmelerde kaplamanın yüzeyinden SEM görüntüleri alınmış; elde edilen sonuçlar neticesinde elektrolitte bulunan titanyum ve bor iyonlarının ayrı ayrı reaksiyonlarla redüklenerek yüzeyde hegzagonal TiB_2 yapısını oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır (Şekil 5.14). Görüntülerdeki topaklardan yüzeyin pürüzlü olduğu anlaşılabilmektedir ve elektroliz sonrasında katot yüzeyinde kalan elektrolitin iyi temizlenememesine bağlı olarak yüzeyde oksit kalıntıları (beyaz noktalar) tespit edilmiştir.



Şekil 5.14 : Nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakasının yüzeyinden alınan farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [120 dakika, 850 °C, 70 mA/cm², % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].

Literatürde elektrokimyasal sentez, elektrokimyasal borlama, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme ile elde edilen TiB_2 tabakalarının sertlikleri için oldukça farklı

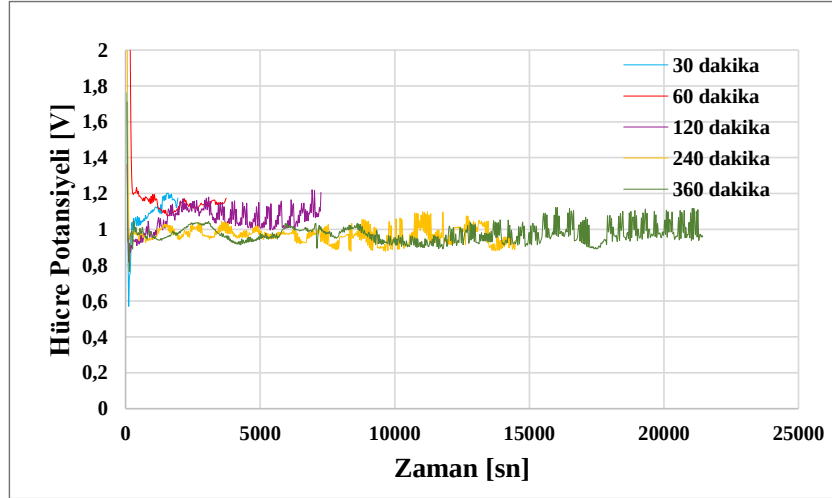
değerler rapor edilmiştir (Çizelge 5.3). Genel olarak bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalarla uyum içinde bir sonuç elde edildiği görülmektedir; ancak J. R. A. Godinho [82], U. Fastner [38] ve P.K.P Rupa'nın [31] ölçtüğü sertlik değerleri bu tez kapsamında ölçülen değerlere en yakın olanlarıdır. M. Makyta [67], G. Kartal [4] ve M. Berger'in [32] ölçtüğü TiB₂ sertlik değerleri ise literatürdeki değerlerden oldukça yüksektir. Elde edilmiş bu yüksek sertlik değerleri, yapılan kaplama neticesinde metallerin kötü tribolojik özelliklerini iyileştirdiğini açıkça sergilemektedir.

Çizelge 5.3 : Farklı teknikler ile farklı taban malzemeler üzerinde elde edilen TiB₂ tabakasının ölçülen Vickers sertlik değerleri.

Teknik	Taban Malzeme	Uygulanan Yük	TiB₂ Sertlik [HV]	Kaynak
Elektrokimyasal Sentez	Mo	-	4894	[67]
Elektrokimyasal Sentez	Çelik-Mo	200 p	1500-2900	[38]
Elektrokimyasal Sentez	Grafit-Çelik-Mo-W-Nb	84	4060±200	[62]
Elektrokimyasal Sentez	Mo-Çelik-WC	1 N	~1800-2400	[12]
Elektrokimyasal Sentez	Mo	-	2650-3200	[82]
Elektrokimyasal Borlama	Ti	25 g	3900±150	[4]
KBB	Cu, TiC, Ni	≤50 g	3333±310	[20]
FBB	Si	5 g	5000	[29]
FBB	WC-Co	15-20 mN	~5000	[32]
FBB	Si, Paslanmaz Çelik	-	~3000	[31]

Süre deneyleri gerçekleştirilirken ölçülen hücre potansiyeli değerlerinin kendi içlerinde homojen bir değişim göstermesi, elektrolitin ve gerçekleşen reaksiyonların kararlı olduğunu göstermektedir. Hücre potansiyeli değerlerinde oluşan salınımlar, katodun döndürülmesinden kaynaklanan değişimlerdir (Şekil 5.15). Hücre voltajının

değişimi gerçekleşen reaksiyonlarda daha çok, fiziksel nedenlere bağlı olarak ortaya çıkan IxR değişimine bağımlı davranmaktadır.



Şekil 5.15 : Süreye bağlı deneylerde hücre voltajının zamana bağlı değişimi [850 °C, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

5.3 Sıcaklık Deneyleri

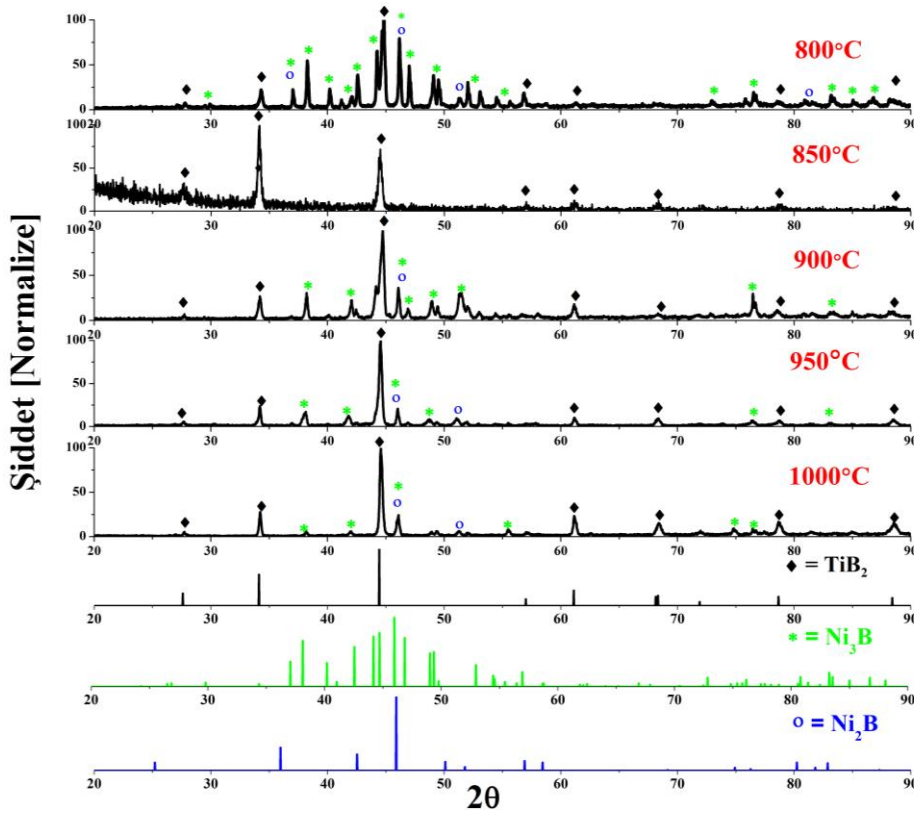
Elektrokimyasal olaylarda sıcaklık; termodinamik ve kinetik parametreleri değiştirdiği için önemli bir etkidir. Düşük sıcaklıklar, elektrolit viskozitesinin artmasına ve birikme hızının düşmesine sebep olurken, elektrolit içinde gerçekleşen reaksiyonların termodinamik oluşumlarını da etkilemektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.6'daki TiB₂'nin Gibbs serbest enerji değişim grafiğine bakıldığında sıcaklığın düşmesiyle eğrinin daha negatif değerlere gittiği, diğer bir değişle reaksiyonun daha kararlı hale geldiği görülmektedir. Sıcaklık etkisinin taban malzeme ve kaplama arasında nasıl bir etkiye sebep olacağı henüz bilinmemekte ve tüm malzemeler için genellenememektedir [82].

Yukarıdaki sebepler göz önünde bulundurularak, nikel taban malzemeler üzerine TiB₂ biriktirilmesi deneylerinde borür tabakasının kalınlığına ve morfolojisine sıcaklığın etkisinin araştırılmasına karar verilmiştir. Önceki aşamalarda ideal olarak seçilen sabit 70 mA/cm² akım yoğunluğu ve 120 dakika ile deneyler gerçekleştirilmiş, elektrolit bileşimi olarak sabit % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇ ile çalışılmıştır.

Sıcaklık parametreleri belirlenirken, akım yoğunluğu ve süre taramalarında kullanılan sabit 850 °C'den daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklar belirlenmesi

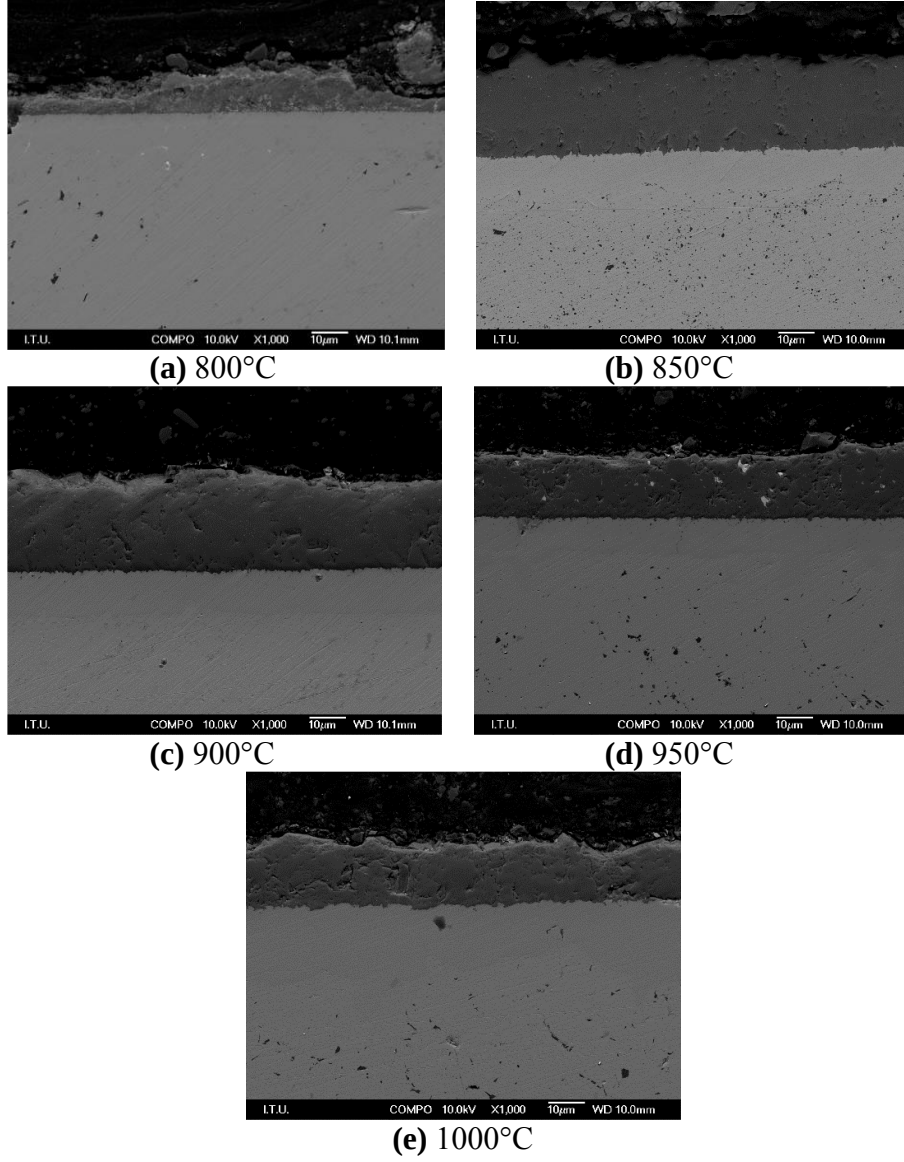
amaçlanmış, lazer termometre ile elektrolit yüzeyinden sıcaklık ölçümleri ± 20 °C hata ile gerçekleştirildiği için deneyler 50 °C aralıklarla olmak üzere 800-900-950-1000 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık deneylerinde elde edilen kaplama yüzeylerine XRD analizi yapılmış ve farklı sıcaklıklarda hep TiB_2 elde edildiği görülmüş; ancak kaplamanın ince olmasına veya sürekli olmamasına bağlı olarak kaplama altından da Ni_2B ve Ni_3B difraksiyonu alınmıştır (Şekil 5.16).



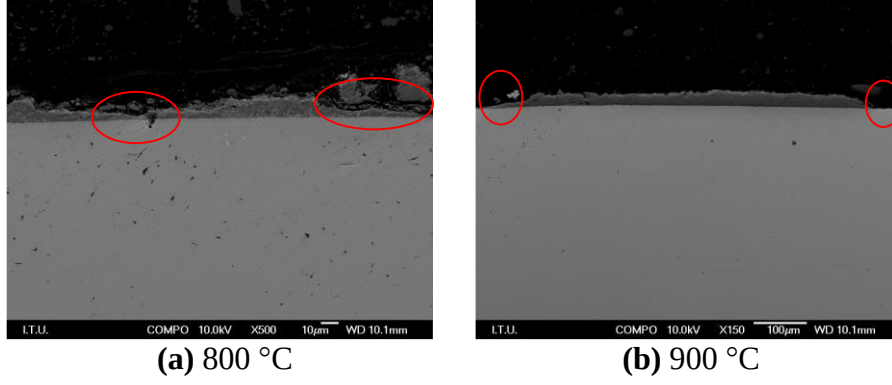
Şekil 5.16 : Farklı sıcaklıklarda nikel taban malzemeler üzerinde biriktirilen TiB_2 'nin X-ışınları analizleri [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

Farklı sıcaklıklarda elde edilen tabakaların mikroyapıları Şekil 5.17'de verilmiştir. Genel olarak, sıcaklık değişimine bağlı olarak borür tabakasının bant şeklinde büyüme davranışının değişmediği görülmektedir; ancak düşük (800 °C) ve yüksek (1000 °C) sıcaklıklarda, diğer sıcaklıklardakine göre daha az homojen morfolojide kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 5.17 : Farklı sıcaklıklarda nikel taban malzemesi üzerinde oluşturulan TiB_2 tabakasının SEM görüntüleri 1000X [120 dakika, 70 mA/cm^2 , % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28} + \%1 \text{ CaF}_2 + \%94 \text{ Na}_2B_4O_7$].

800 °C ve 900 °C’de kaplamalar sürekli göçükse de ayrıntılı incelendiğinde yer yer kopmaların olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.18). 800 °C’de çok pürüzlü ve aynı kalınlıkta olmayan kaplama elde edilmesinin sebebi olarak elektrolitin viskozitesinin yüksek olması sebebiyle birikme hızının düştüğü ve kaplamanın yüzeyde yeterli yapışmayı sağlayamadığı tahmin edilmektedir. 900 °C’de ise yer yer meydana gelen belirgin kopmalar, yüzeyin çok sert olması sebebiyle numunelerin metalografik işlemleri sonucunda yüzeyden koparak ayrılmış olma ihtimalinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18 : 800 °C ve 900 °C’de biriktirilen TiB₂ tabakalarında meydana gelen olası hatalar [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

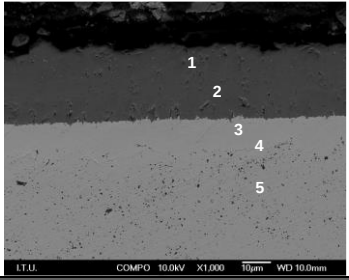
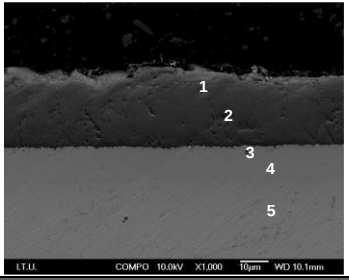
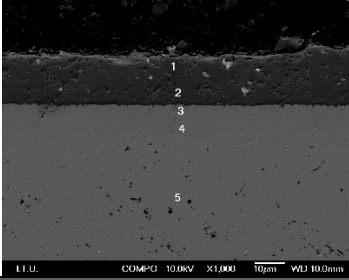
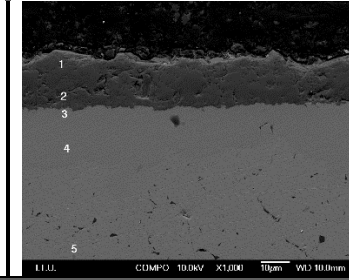
Nikel taban malzemeler üzerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen borür tabakasının sürekliliğinin değişimi Şekil 5.19’da açık bir şekilde gözükmemektedir.

Sıcaklık [°C]	800	850	900	950	1000
Elektroliz Sonrası Katot Görüntüsü					
Temizlenmiş Katot Görüntüsü					

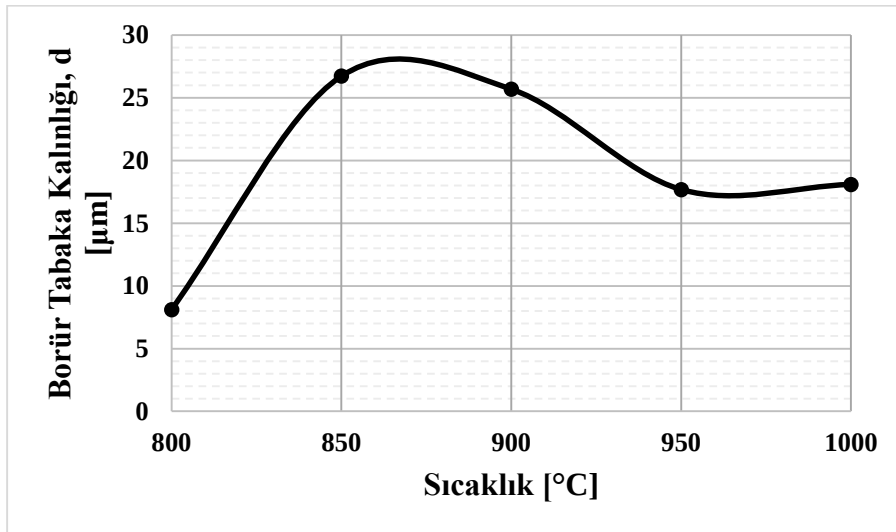
Şekil 5.19 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerdeki nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları [70 mA/cm², 120 dakika, % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

Kaplama kesit alanından alınan EDS ve XRD sonuçları uyumludur. Kaplama tabakasının TiB₂ olarak oluştuğu; ancak yüksek sıcaklıklardaki kaplamalarda (950 °C ve 1000 °C) kaplamanın kendi içinde homojenliğinin azalmış olduğu tespit edilmiştir. Kaplamanın altında ise neredeyse her sıcaklıkta, önceki sonuçlar ile uyumlu olarak, nikel matriks içerisinde sabit bir değere sahip Ti miktarı belirlenmiştir (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 : Farklı sıcaklık değerlerinde nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %atomik elementel analiz sonuçları.

Sıcaklık	850 °C			900 °C			950 °C			1000 °C		
SEM Görüntüsü												
Bölge	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni
1	72,08	27,92		64,38	35,62		62,22	37,78		60,37	39,63	
2	71,25	28,75		67,58	32,42		71,71	26,53	1,76	67,62	31,71	0,66
3		11,33	88,67	12,00	10,79	77,21		11,56	88,44		10,47	89,53
4		9,25	90,75		10,55	89,45		7,32	92,68			100
5			100			100			100			100

SEM mikroyapı görüntülerinden farklı sürelerde nikel metali üzerinde biriktirilen TiB_2 tabakalarının farklı bölgelerinde kalınlık ölçümleri yapılmış ve bu değerlerin ortalamaları alınarak sıcaklığa bağlı kalınlık değişim grafiği çıkarılmıştır (Şekil 5.20). 800°C’de ortalama 8,11 μm kalınlığında; ancak kalınlık dağılımı homojen olmayan bir kaplama elde edilirken, 850 °C ve 900 °C’lerde bu değer sırasıyla 26,72 μm ve 25,69 μm ’a çıkarken kaplamanın sürekliliği ve homojenliği de iyileşmektedir. 950 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda kaplamanın kalınlığı sırasıyla ortalama 17,68 μm ve 18,09 μm ’a düşmesine rağmen, kaplama kalınlığının dağılımı homojendir ve süreklilik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda, koruyucu atmosfer altında çalışılmaması nedeniyle, kullanılan grafit potada ve diğer deney ekipmanlarda oksitlenmeye bağlı olarak aşınmalar meydana gelmekte; aynı zamanda elektrolit bileşenlerinin buharlaşma miktarları da fazla olmaktadır. Diğer taraftan düşük sıcaklıklarda ise elektrolitin viskozitesinin yüksek olmasına bağlı olarak tabaka oluşum hızı düşmektedir. Bu yan etkenler dikkate alınarak oluşan tabakaların genel durumları göz önünde bulundurulduğunda 850 °C veya 900 °C sıcaklıkların bu tez kapsamında kullanılan oksit esaslı çevresel elektrolit bileşimi için optimum değerler olduğuna karar verilmiştir.

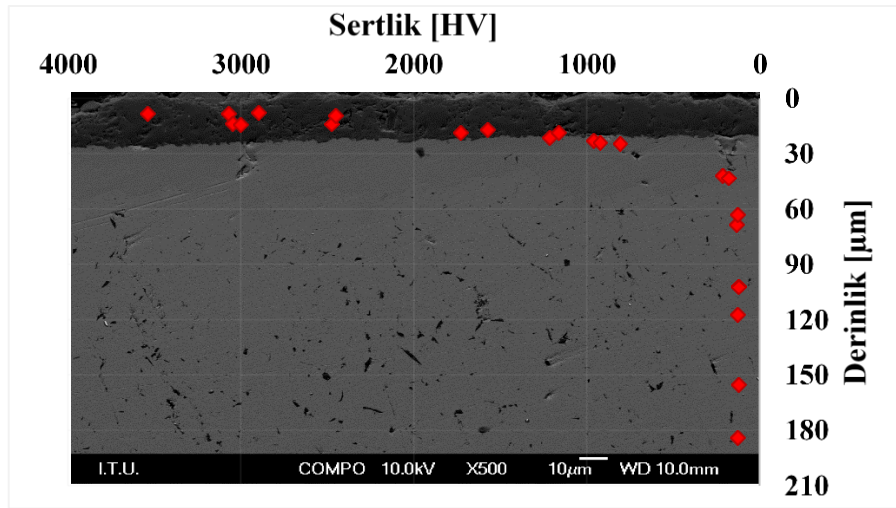


Şekil 5.20 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen TiB_2 kaplama kalınlıkları değişimi [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %94 $Na_2B_4O_7$].

J. R. A. Godinho [82], yaptığı tez çalışmasında sıcaklığın çok önemli bir parametre olduğunu ve seçtikleri elektrolit bileşimine göre limit bir sıcaklığın altında kaplamada yapışma ve homojenlik problemlerine sebep olduğunu, ancak daha

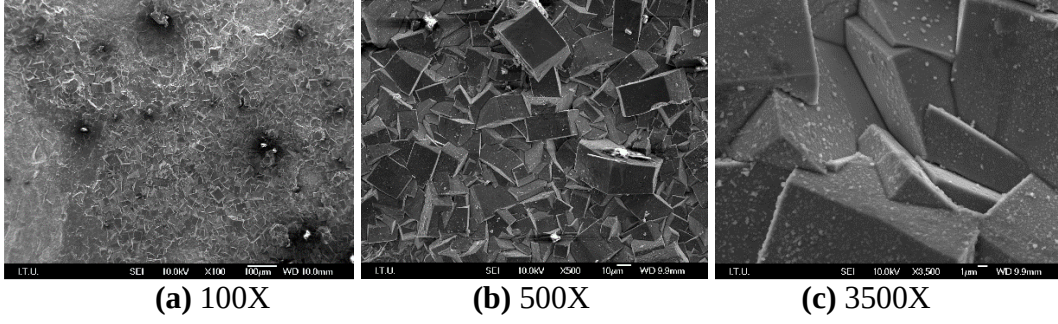
yüksek sıcaklıklara çıkıldığında Mo katot üzerinde düzgün bir kaplama elde edebildiğini belirtmiştir.

Sıcaklık deneyleri arasında (850 °C hariç), yüzey görünüşü, süreklilik ve homojen kalınlık dağılımı dikkate alınarak 50 gf yük uygulanarak 1000 °C’de nikel taban malzeme üzerinde elde edilen TiB₂ tabakasının kesit alan sertlik profili çıkarılmıştır (Şekil 5.21). En üstteki bölge olan TiB₂ bölgesinin sertlik değerleri 3200±250 HV arasında değişirken, kaplamanın 1-10 µm aşağısında kalan difüzyon bölgesinde 1000±200 HV sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerler, önceki sertlik ölçümüne benzer olarak literatürdeki veriler ile örtüşmektedir (bkz. Çizelge 5.2). Borür tabakası ile taban malzemenin kesiştiği noktalarda ise 1500-1700 HV arasında bir sertlik değeri tespit edilmiştir. Taban malzemede ölçülen sertlik değerleri ise, difüzyon bölgesine yakın yerlerde 200±100 HV iken daha aşağılarda 125±2 HV olarak ölçülmüştür.



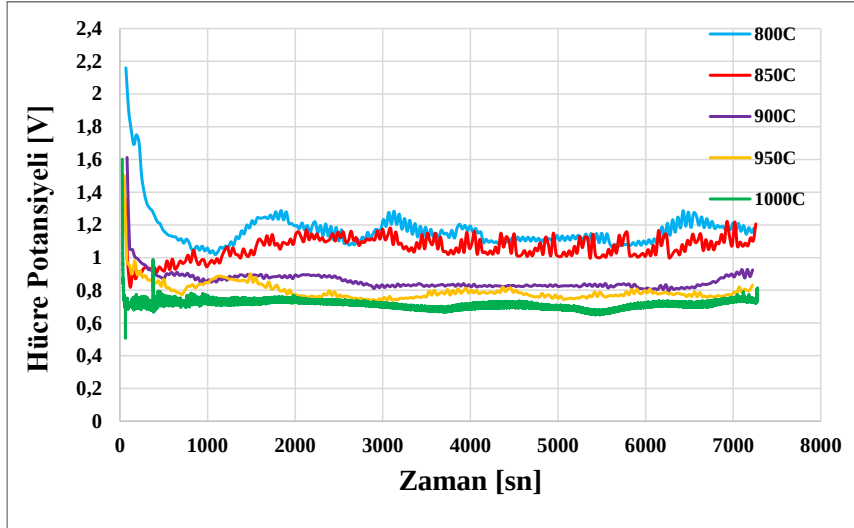
Şekil 5.21 : 1000 °C’de nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB₂ tabakasının kesit alanından alınan mikrosertlik değerlerinin değişimi-50 gf [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

1000 °C’de gerçekleştirilen deneyde elde edilen borür tabakasının yüzey özellikleri incelenmiş; elde edilen SEM görüntülerinde bor ve titanyum iyonların ortak redüksiyonu sonucunda tek fazlı TiB₂ yapısının elde edildiği görülmüş; sıcaklık artışına bağlı olarak büyüme hızı da artan hegzagonal yapıdaki TiB₂ taneleri, belirgin bir şekilde ayırt edilebilmiştir. Yüzeyden iyi temizlenememiş elektrolit kalıntıları, TiB₂ taneleri üzerinde beyaz noktalar olarak gözükmemektedir (Şekil 5.22).



Şekil 5.22 : 1000 °C’de nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB₂ tabakasının farklı büyütme ölçeklerindeki yüzey SEM görüntüleri [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

Şekil 5.23’deki 50 °C aralıklarla gerçekleştirilen deneylerde ölçülen hücre potansiyeli değerlerine bakıldığında artan sıcaklıkla hücre potansiyelinin düştüğü gözlemlenmiştir. Hücre potansiyelinde ölçülen bu azalış, Nernst denklemindeki sıcaklık değişimine bağlı değişim ile uyumludur; ancak tüm deneylerde dönen katot kullanıldığından dolayı, hücre voltajı değişimi belirli bir sıra takip etmekle beraber sıcaklık artışına bağlı olarak tam teorik değerlere denk gelmemektedir.



Şekil 5.23 : Farklı sıcaklık deneylerinde ölçülen hücre potansiyeli değerleri [120 dakika, 70 mA/cm², % 5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %94 Na₂B₄O₇].

5.4 Farklı Bileşim Deneyleri

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile borür tabakası biriktirilmesinde gerek daha düşük sıcaklıkta çalışılması gerek ise MeB_x oluşumunda kullanılan Me_IMe_{II}X (Me_I: Na, K, Ca vb.; Me_{II}: Borür yapısının metal bileşeni; X: F, Cl, I, Br vb)) halojenür tuzlarından Me_{II}’nin çok kolay redüklenebilmesi nedeni ile genellikle halojenürlü

tuzlar tercih edilmektedir. Bu tez kapsamında, çevresel açıdan tehlikeli gaz emisyonu minimum olan elektrolit kullanması amaçlanmış, bor ve titanyum kaynağı olarak oksit esaslı tuzlar, aktivatör olarak ve elektrolitin viskozitesini düşürmesi amacıyla da yüksek sıcaklıkta ayrılmayan, sadece katalizör görevi gören CaF_2 kullanılmıştır.

Farklı bileşim deneylerinde iki farklı sistematik inceleme gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, boraks ve sodyum titanat miktarına bağlı olarak elektrolitteki B iyonlarının Ti iyonlarına oranı α ile simgelenmiştir. Bu α oranının TiB_2 tabakasının morfoloji ve kalınlığına etkisi incelenmiştir. Buradaki esas amaç; bor ve titanyumun, seçtiğimiz elektrolit bileşiminde ve sıcaklıktaki redüksiyon potansiyellerinin ve dolayısıyla da elektrolitte olması gereken konsantrasyonlarının bilinmiyor olmasıdır.

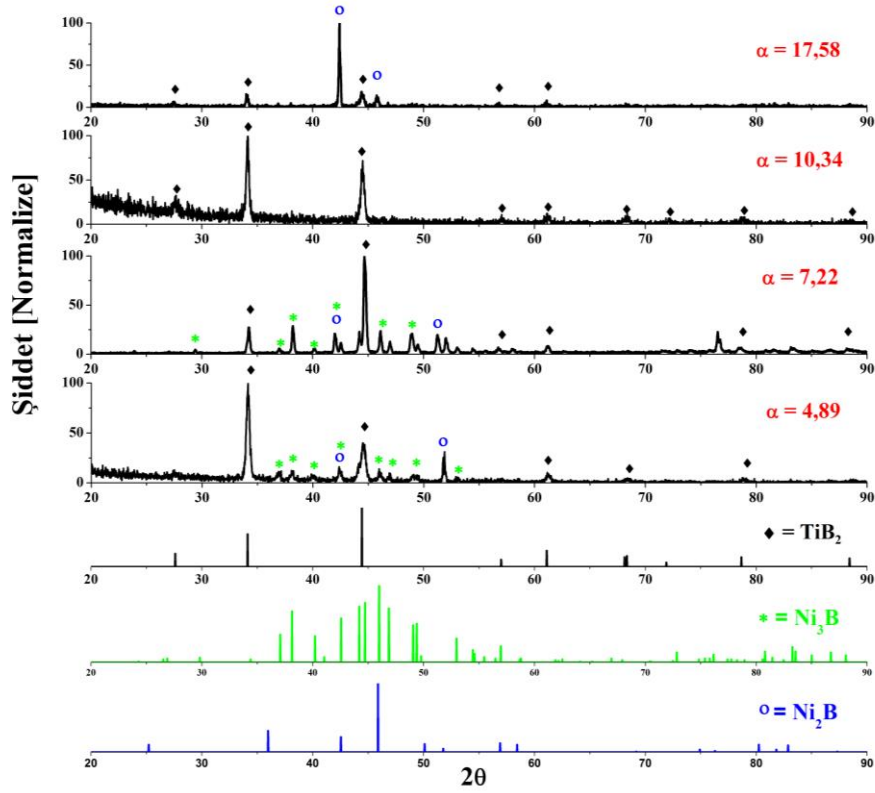
İkinci tip bileşim deneylerinde ise, aktivatör olarak kullanılması amaçlanan CaF_2 miktarının elde edilen TiB_2 tabaka morfolojisi ve kalınlığına etkisi olup olmadığının araştırması yapılmıştır.

5.4.1 B/Ti oranının prosese etkisi

B/Ti oranının incelenmesinde, boraks tuzuna kendi hazırladığımız $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ ($8\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TiO}_2$) farklı miktarlarda eklenerek farklı karakterlere sahip elektrolitler oluşturulmuş ve elde edilen borür tabakalarının morfoloji ve kalınlık açısından değişimleri incelenmiştir. Bu seride, önceki serilerde optimum değerler olarak kabul edilen 850°C , 70 mA/cm^2 ve 120 dakika koşulları sabit tutularak ve %1 CaF_2 sabit miktarı aktivatör olarak ilave edilen elektrolitte $\alpha=17,58-10,34-7,22-4,89$ oranı sağlanacak şekilde $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Farklı α oranlarında elde edilen TiB_2 tabakalarının XRD analizi yapılmış ve TiB_2 fazına ait pikler elde edilmiştir (Şekil 5.24). B/Ti oranının azalması ve artmasına bağlı olarak incelen TiB_2 tabakası dolayısıyla kaplama altından da difraksiyon alınmıştır.

G. Kartal [4], yaptığı çalışmalarda, sodyum iyonu içeren oksit esaslı bir elektrolitten elektrokimyasal yöntemle borür oluşturulurken etken elementin sodyum olduğunu ve katotta redüklenen sodyumun anotta oksidasyona uğramış $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ 'yi sementasyon reaksiyonuyla bor oksit ve atomal bora dönüştürdüğünü, sonrasında yüzeyde biriken bu bor atomlarının malzeme içerisine difüze olduğunu söylemiştir (bkz. Denklem (2.1)-(2.5)).



Şekil 5.24 : Farklı α oranları kullanılarak elde edilmiş yüzeylerden XRD analizi [850°C, 120 dakika, %1 CaF₂].

Elektrolitte bulunan titanyum iyonlarının redüklenme mekanizmalarının incelenmesiyle ilgili ise birçok çalışma mevcuttur [12,52,63-65,68,70-74]. Sadece florürlü bileşenleri içeren bir elektrolitten +4 değerlikli titanyum iyonlarının redüklenmesi $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(0)$ şeklinde iki reaksiyon adımıyla gerçekleşmektedir (bkz. Denklem (3.2)). Klorürlü florürlü bileşenleri birlikte içeren bir elektrolitten $TiCl_{6-x}F_x^{3-}$ kompleks anyonu 3 elektron ile tek bir adımda titanyum metaline redüklenmektedir (bkz. Denklem (3.6)). D. Schlain [58] ise, sadece oksitli bileşenleri kullandığı elektrolitte ilk başta +4 değerlikli olarak bulunan Ti^{4+} iyonlarının; katotta, öncelikle +3 değerlikli Ti^{3+} 'ya, ardından metalik Ti^0 'a redüklendiğini belirtmiştir.

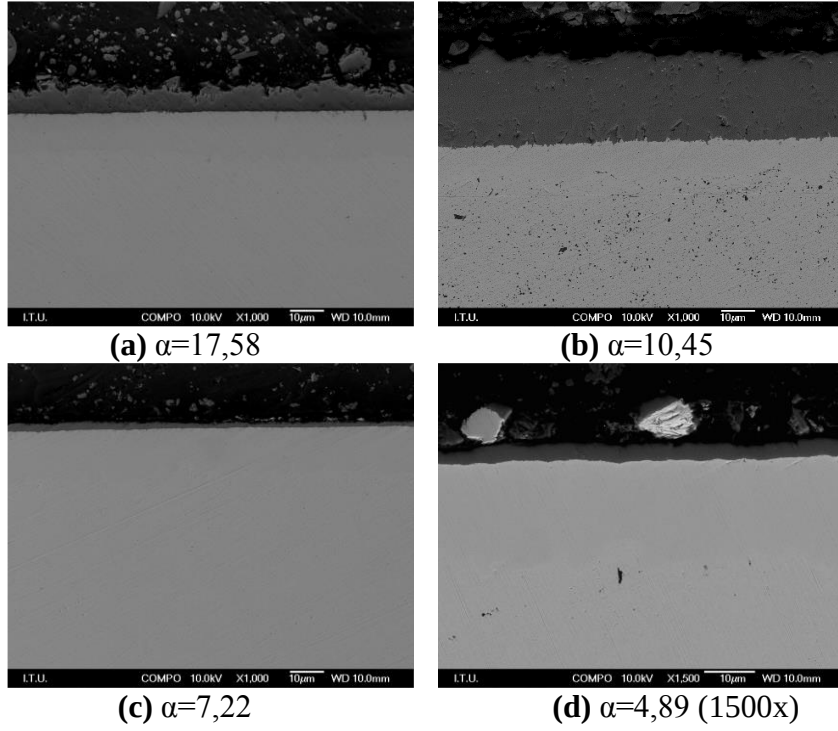
Bu tez çalışmasında kullanılan boraks esaslı elektrolitte titanyum +4 değerlikli olarak bulunmaktadır ve olası borür oluşum reaksiyon adımları Denklem (5.1)-(5.6)'da verilmiştir.



Bu reaksiyon mekanizmaları, uygulanan akım yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olduğu kadar, elektrolit bileşenine göre de değişiklikler göstermektedir. Elektrolit içerisinde titanyum ve bor miktarlarının farklılığının kaplama morfolojisi ve kalınlığında etkisi olacağı açıktır; ancak bu tez çalışması kapsamında reaksiyon mekanizmalarını ölçmek adına bir çalışma yapılmamış, sadece olası reaksiyonlar hakkında yaklaşımlarda bulunulmuştur.

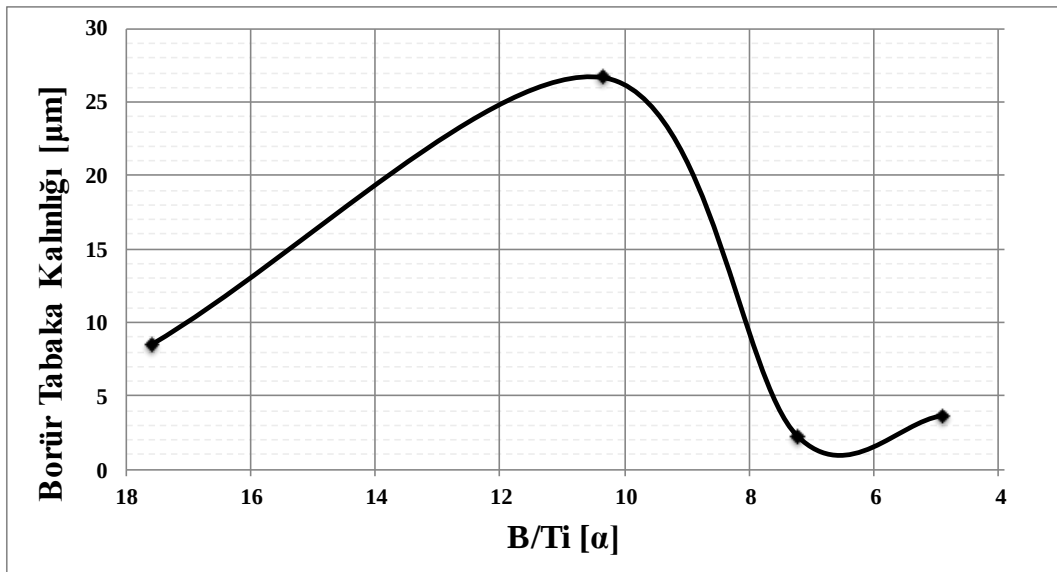
Farklı α (B/Ti) oranlarına sahip elektrolitlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen tabakaların taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemesi sonuçları Şekil 5.25'te verilmiştir. Azalan α oranı ile birlikte kaplama kalınlığı ve sürekliliği öncelikle artmış, oranın daha da azalmasıyla kaplama kalınlığında da azalma meydana gelmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi, elektrolitte bulunan fazla titanyum iyonları redüklenmesiyle yüzeyde stokiometrik bileşik oluşturacak yeterli bor atomlarını bulamayarak TiO_2 oluşturmaları ve yüzey temizleme aşamasında yüzeyden dökülerek ayrılmalarıdır.

J. M. Gomes [56], aldığı patentte titanyum kaynağı olarak titanyum dioksit (TiO_2) kullanmış ve elektrolitte olması gereken B/Ti oranının 1'den büyük olması gerektiğini, ek olarak, en etkili çalışma aralığının ise B/Ti'nin 12-20 arasında olduğunu belirtmiştir. Oranın 12'den düşük olduğu durumlarda (özellikle 4-8 arasında) titanyum oksitlerin (muhtemelen Ti_2O_3) birlikte redüksiyon reaksiyonlarına gireceğini söylemiştir.



Şekil 5.25 : Farklı α oranları ile gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %1 CaF₂].

Şekil 5.26’da verilen farklı α değerlerinde elde edilen kaplama kalınlıkları değişim grafiğinden de görüldüğü gibi B/Ti oranının 10,45’ten 7,22’ye düşmesiyle kaplama kalınlığında %91,53 oranında ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. B/Ti oranının çok yüksek olması durumunda da ince bir tabaka oluştuğu; en kalın tabakanın elektrolitte B/Ti oranının 10,45 olduğu koşulda (%5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈) elde edildiği görülmektedir.



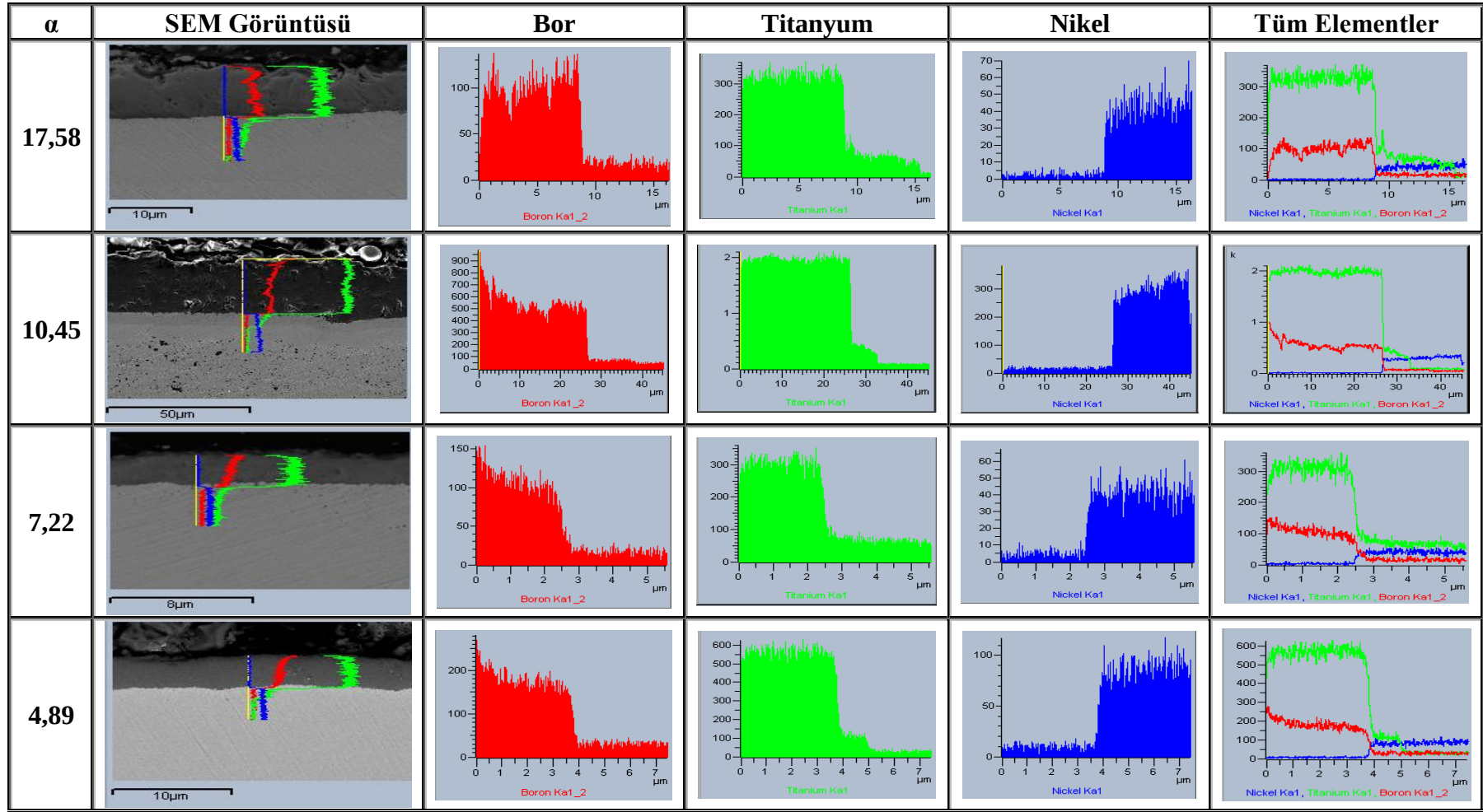
Şekil 5.26 : Farklı α oranlarına bağlı olarak borür tabakası kalınlığındaki değişim [850 °C, 70 mA/cm², 120 dakika, %1 CaF₂].

Nikel taban malzemeler üzerinde farklı B/Ti oranlarında elde edilen borür tabakasının görüntüleri Şekil 5.27’de verilmiştir. Elektrolitteki Ti miktarının az olduğu durumda ($\alpha=17,58$), borür tabakasının homojen bir şekilde oluşmadığı, katodun sadece belirli bir kısmında oluştuğu açıkça görülmektedir. Oranın 10,45’ten az olduğu durumlarda (Ti miktarı fazla), kaplamanın 10,45 oranında elde edilene göre daha ince olduğu; ancak yüzeyin daha homojen, daha kompakt ve daha az pürüzlü olduğu tespit edilmiştir.

$\alpha = \text{B/Ti}$	17,58	10,45	7,22	4,89
Elektroliz Sonrası Katot Görüntüsü				
Temizlenmiş Katot Görüntüsü				

Şekil 5.27 : Farklı α oraları ile gerçekleştirilen deneylerde nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları görüntüleri [70 mA/cm^2 , 120 dakika, %1 CaF_2].

Farklı miktarlarda bor ve titanyum içeren elektrolitler ile gerçekleştirilen deneylerde nikel taban malzemeler üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakalarına çizgisel elementel analiz yapılmış ve kaplama, kaplamanın yaklaşık $1 \mu\text{m}$ altı ve taban matrikse yakın bölgelerin EDS sonuçları çıkartılmıştır (Şekil 5.28-Çizelge 5.4). Çizgisel elementel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi kaplama içerisinde bor ve titanyum miktarlarının stokiyometriye uygun ve homojen bir şekilde dağılmış olduğu görülmüş, kaplamanın hemen altında ise titanyum ve bor miktarının azalarak taban malzeme içerisine doğru difüze olduğu önceki deney gruplarına benzer olarak tespit edilmiştir. Elektrolitteki titanyum miktarının artmasıyla taban malzeme içerisine difüze olan titanyum miktarında herhangi bir artış gözlemlenmemiş ve seçilen her α oranında neredeyse aynı miktarda titanyuma rastlanmıştır ($\sim \text{at. \%}10\text{-}12 \text{ Ti}$).

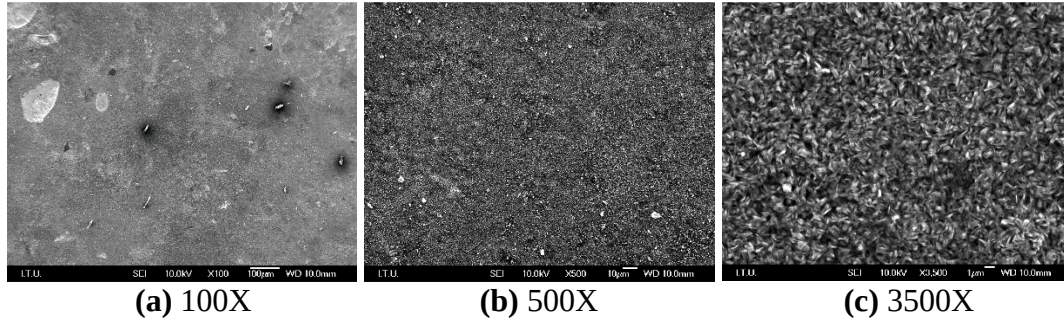


Şekil 5.28 : Farklı α oranları ile nikel taban malzemeler üzerinde TiB_2 büyütülmesinin kesit alanda yapılan çizgi boyunca elementel analizi.

Çizelge 5.5 : Farklı α oranları ile nikel taban malzemeler üzerinde elde edilen borür tabakalarının SEM görüntüleri ve %at. elementel analiz sonuçları [3500X].

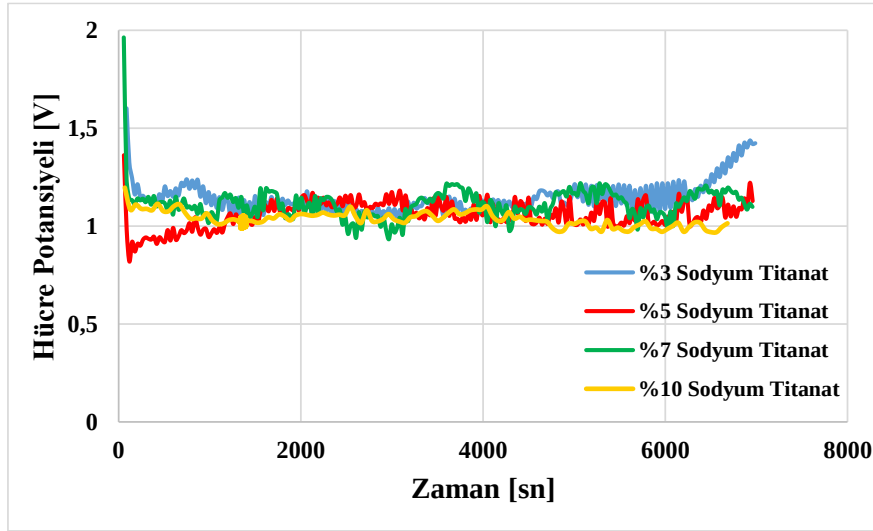
$\alpha = [B/Ti]$	17,58			10,45			7,22			4,89		
SEM Görüntüsü												
Bölge	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni	B	Ti	Ni
1	69,78	30,22		72,08	27,92		72,05	27,95		71,39	28,60	
2	70,60	29,40		71,25	28,75		70,86	29,14		67,78	29,85	2,37
3		12,98	87,02		11,33	88,67		12,14	87,86		10,08	89,92
4			100			100			100			100

Farklı bileşim deneylerinde en pürüzsüz ve sürekli olarak elde edilen TiB_2 borür tabakası yüzeyinin ($\alpha=7,22$ -%7 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri alınmış ve oluşan hegzagonal TiB_2 tanelerinin oldukça ince bir yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 5.29).



Şekil 5.29 : $\alpha=7,22$ bileşiminde nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş TiB_2 tabakasının farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri [120 dakika, 70 mA/cm^2 , %1 CaF_2].

Elektrolitteki titanyum iyonunu içeren bileşiğin miktarı değiştirilerek yapılan deneylerde hücre potansiyeli değerlerinin çok küçük sapmalarla değiştiğini, genele bakıldığında bileşimin değişmesi ile hücre potansiyelinin etkilenmediğini söylemek mümkündür (Şekil 5.30).



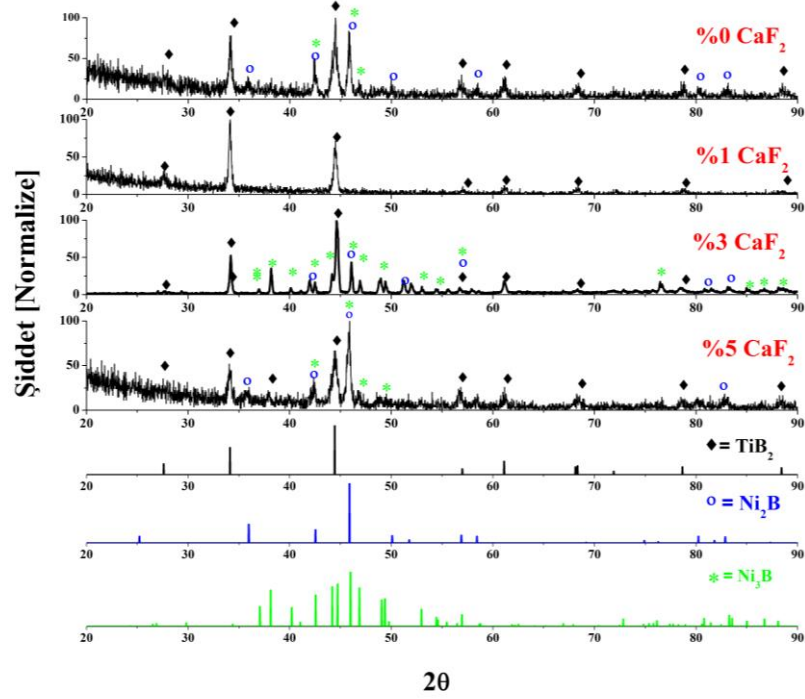
Şekil 5.30 : Farklı CaF_2 miktarlarının hücre voltajına etkisi [850°C , 120 dakika, 70 mA/cm^2 , %5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$].

5.4.2 CaF_2 miktarının prosese etkisi

CaF_2 etkisi incelenirken yapılan deneylerde, B/Ti oranının incelenmesinde ve önceki deney serilerinde en iyi sonucu veren bileşim olarak %5 sodyum titanat ($\alpha=10,45$) değeri sabit tutulmuş olup, 850°C , 70 mA/cm^2 , 120 dakika proses koşullarında

çalışılmıştır. Öncelikle, elektrolite hiç CaF_2 eklenmeden deney gerçekleştirilmiş, daha sonra %3 ve %5 olmak üzere iki farklı CaF_2 miktarının etkisi incelenmiştir.

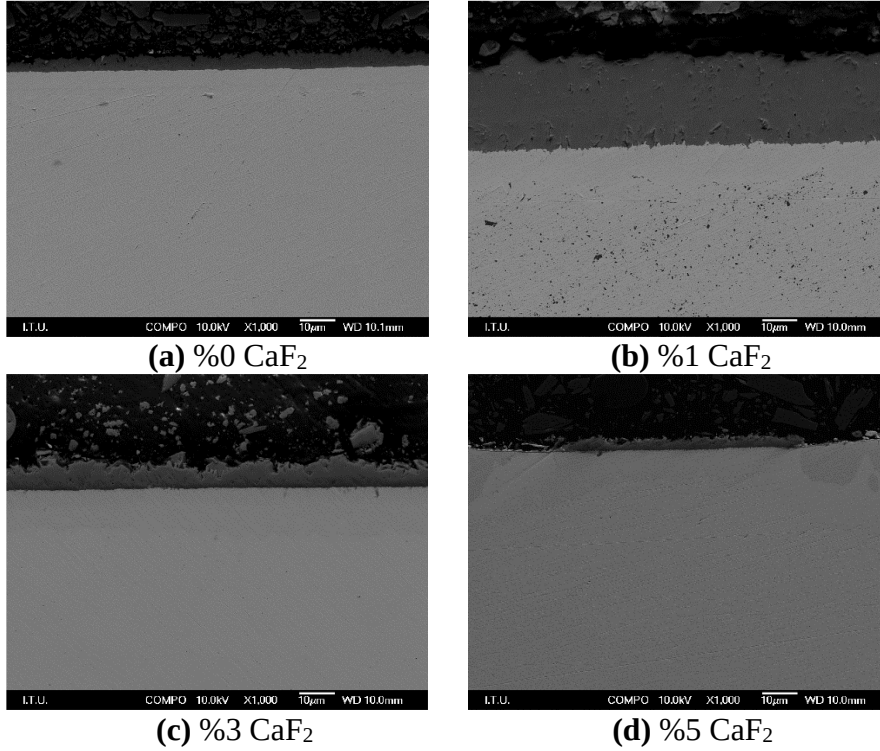
Şekil 5.31’de verilen X-ışınları sonuçlarında CaF_2 ’nin hiç olmadığı durumda TiB_2 ile birlikte Ni_2B piklerinin de ortaya çıktığı; yüksek CaF_2 miktarlarında ise kaplamanın ince veya süreksiz olması sebepleriyle Ni_2B ve Ni_3B ’nin TiB_2 ’ye göre daha baskın faz olarak ortaya çıktığı görülmüştür. En ideal difraksiyon ise CaF_2 miktarının toplam elektrolitin %1’i olarak bulunduğu durumda elde edilmiştir.



Şekil 5.31 : Farklı CaF_2 miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine TiB_2 oluşturulmasının XRD sonuçları [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$].

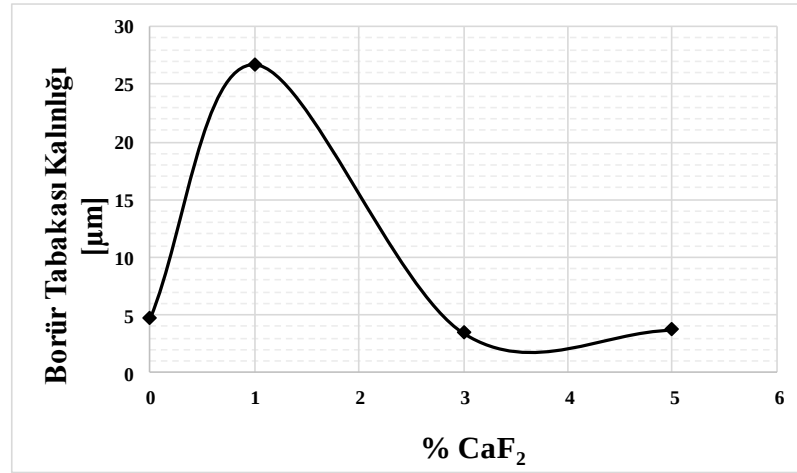
Aktivatör olarak kullanılması düşünülen CaF_2 ’nin elektrolitte bulunma oranının proste etkisinin olup olmadığını belirlemek üzere, elde edilen tabakaların kesit alan SEM görüntüleri incelenmiştir. Hiç CaF_2 içermeyen ile çok az miktarda (%1) CaF_2 içeren elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde daha iyi sonuç elde edilirken, CaF_2 miktarının artmasıyla kaplama tabakasının morfolojisinin bozulduğu ve hatta sürekliliğinin yitirildiği görülmüştür (Şekil 5.32). Bu durumda, elektrolit içerisinde az miktarlarda kullanılan CaF_2 ’nin aktivatör görevi gördüğü elde edilen sonuçlar neticesinde tespit edilmiştir. CaF_2 miktarının artmasıyla elektrolitin agresifliğinin de artarak oluşan borür tabakalarını parçalaması, elde edilen süreksiz ve kötü morfolojideki borür tabakalarının oluşum sebebi olarak düşünülmektedir.

Şekil 5.33'te elektrolitte bulunan CaF_2 miktarının değişmesiyle kaplama kalınlıklarındaki değişim verilmiştir. Kaplama kalınlığı, hiç CaF_2 eklenmeden yapılan deneyde ortalama $4,75 \mu\text{m}$ iken, %1 CaF_2 içeren elektrolit yapılan deney sonucunda yaklaşık %460 oranında artarak $26,72 \mu\text{m}$ 'a yükselmiştir. CaF_2 miktarının daha da artmasıyla kaplama kalınlığı, CaF_2 içermeyen deney ile yaklaşık aynı değere sahip olmuş ve hatta yer yer kaplama yüzeye tutanamamıştır.



Şekil 5.32 : Farklı CaF_2 miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine TiB_2 oluşturulmasının kesit alan SEM görüntüleri 1000X [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm^2 , %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$].

Borür tabakası üzerinden alınan %0, %1, %3 ve %5 CaF_2 içeren elektrolitler ile yapılan deneylerde 2 farklı bölgeden alınan EDS sonuçlarında ortalama olarak sırasıyla at. % 68,03 B-31,97 Ti; % 71,78 B-%28,21 Ti; %68,76 B-%31,34 Ti; %63,93 B-%36,07 Ti bileşimleri ölçülmüş ve stokiyometrik oranda TiB_2 olduğu görülmüştür. Kaplama altındaki difüzyon bölgesinden alınan EDS sonuçlarında ise önceki sonuçlara benzer olarak %0, %1 ve %3 CaF_2 deneylerinde sırasıyla atomik olarak %9,71 Ti, %11,33 Ti, %13,57 Ti ölçülmüş; %5 CaF_2 içeren deneyde kaplamanın süreksiz olması sebebiyle kaplama altından alınan EDS sonucunun yanlış yönlendireceği düşünülerek ölçüm yapılmamıştır.



Şekil 5.33 : Farklı CaF₂ miktarlarıyla ile nikel taban malzemeler üzerine oluşturulan TiB₂ kalınlıkları [850°C, 120 dakika, 70 mA/cm², %5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈].

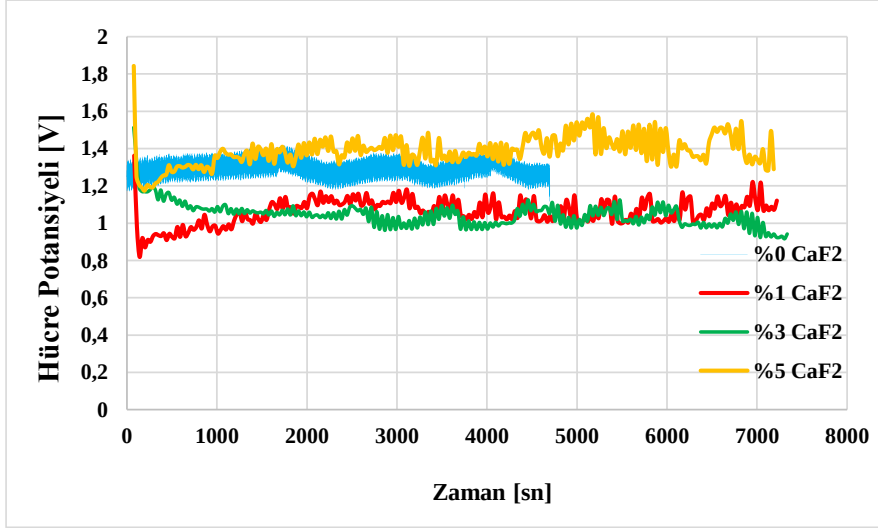
Şekil 5.34'te farklı CaF₂ miktarları ile yapılan deneylerdeki katotların üzerlerindeki elektrolit kalıntılarının temizlenmesi işleminden sonraki görüntüleri verilmiştir.

% CaF ₂	0	1	3	5
Temizlenmiş Katot Görüntüsü				

Şekil 5.34 : Farklı CaF₂ ile gerçekleştirilen deneylerde nikel taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakaları [70 mA/cm², 120 dakika, %5 Na₁₆Ti₁₀O₂₈].

Deneyler sırasında ölçülen hücre potansiyeli değerlerinde ise en yüksek voltaj değerinin %5 CaF₂ miktarına ait olduğu; ancak viskozite azalmasına bağlı olarak sistemde oluşan potansiyel değişiminin tanımlı bir sıralama takip etmediği görülmüştür (Şekil 5.35).

Yapılan deneyler neticesinde, elde edilmesi amaçlanan kaplamanın kalınlığından ziyade yüzey özelliklerinin daha iyi olması gerekliliğinden yola çıkılarak farklı taban malzemeler üzerinde TiB₂ tabakası biriktirilmesi deneylerinde elektrolit bileşiminde B/Ti oranının 7,22 (%7 Na₁₆Ti₁₀O₂₈) ve CaF₂ miktarının da toplam elektrolitin ağırlıkça %1'i olmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.35 : Farklı CaF_2 miktarlarının hücre voltajına etkisi [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm^2 , %5 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$].

5.5 Farklı Taban Malzeme Deneyleri

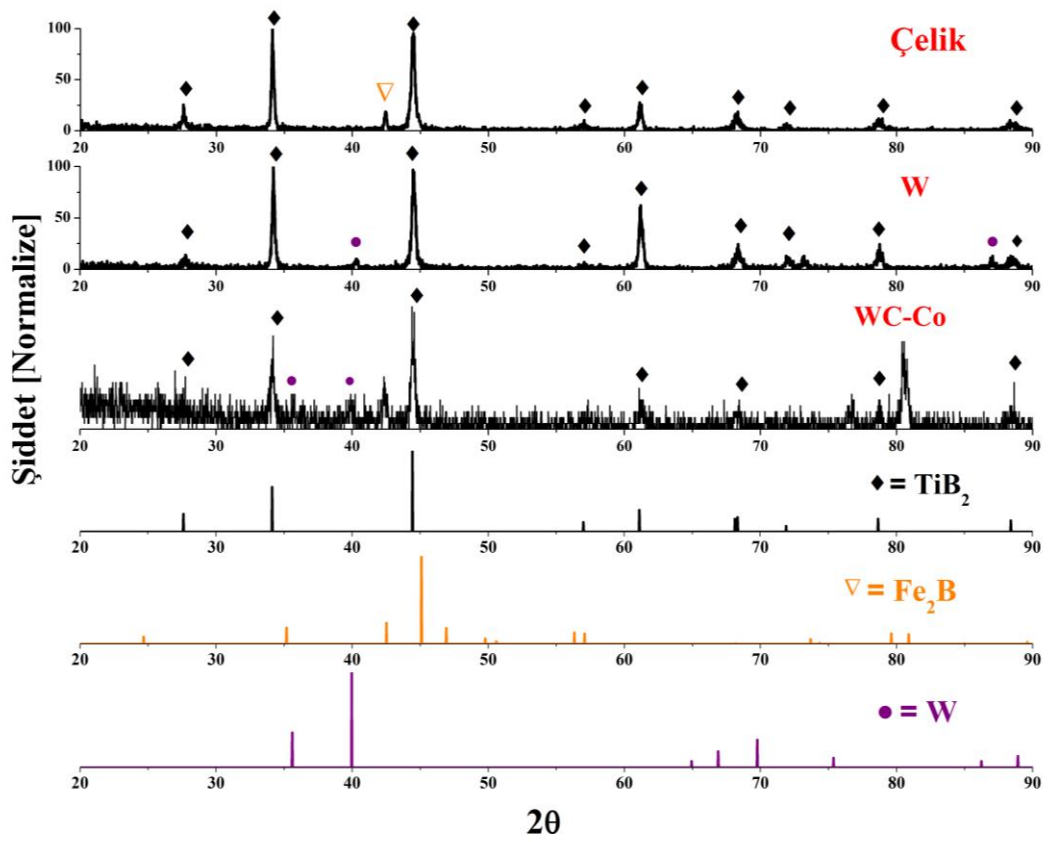
Literatürde, elektrokimyasal sentez yöntemi ile borür tabakası biriktirilmesi birçok farklı metal üzerinde denenmiştir. Yüksek sıcaklıkta çalışılıyor olması ve soğutma sırasında yüzeyde olması muhtemel gerilme, çatlak ve kopmaların olmasının engellenmesi amacıyla farklı taban malzemeleri seçilirken en önemli etken seçilen taban malzemesi ile borür tabakasının ısı genleşme katsayılarıdır [18,19]. TiB_2 'nin en çok biriktirildiği taban malzemelerinin ısı genleşme katsayıları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Bu veriler ışığında, tungsten, WC-Co kesici uç ve düşük karbonlu çelik üzerine önceki parametre gruplarında optimize edilmiş deney koşulları uygulanarak TiB_2 biriktirilmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 5.6 : Farklı taban malzemelerinin ısı genleşme katsayıları [82,87].

Taban Malzeme	Isıl Genleşme Katsayısı [ppm/°C]
TiB_2	8,1
TiB	8,5
Nikel	13,3
Tungsten	4,6
WC	4-7
Molibden	4,8
Grafit	27,2
Düşük Karbonlu Çelik	10,1-11,7
301 Paslanmaz Çelik	9,9-17,3
Silisyum	5
Fe_2B	7,65 (200-600 °C)
FeB	23

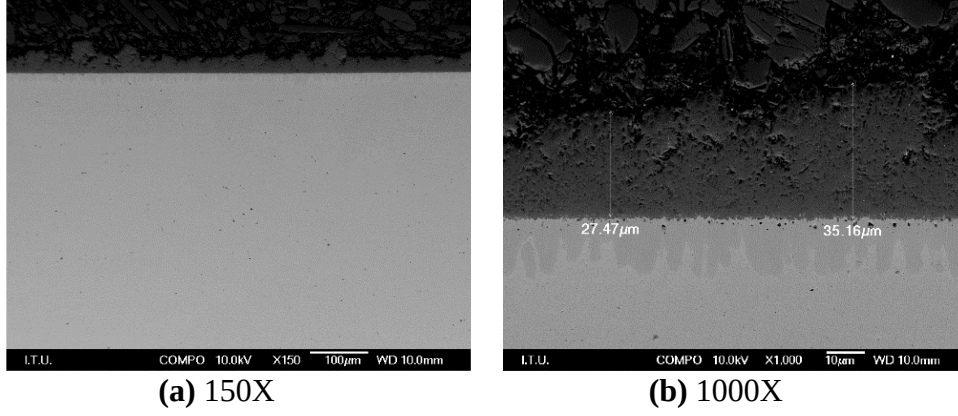
Literatürdeki verilerden yola çıkarak farklı taban malzemeler üzerinde TiB_2 biriktirilmesi amaçlanırken, önceki deney gruplarında optimize edilen koşullar değerlendirilmiş ve %7 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $Na_2B_4O_7$ elektrolit bileşiminde, 850 °C sıcaklıkta ve 120 dakika sürede 70 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Farklı taban malzemeler üzerinde elde edilen yüzeylere XRD analizi yapılmış; düşük karbonlu çelik, tungsten ve WC-Co kesici uç üzerinden TiB_2 difraksiyonu alınmıştır (Şekil 5.36).



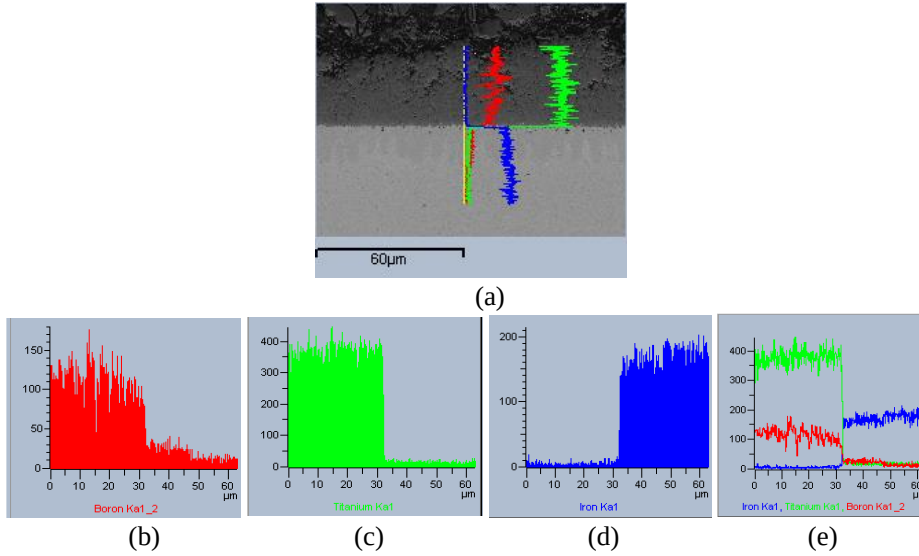
Şekil 5.36 : Düşük karbonlu çelik, W ve WC-Co üzerinde biriktirilmiş borür yüzeylerinin XRD analizi [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %7 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $Na_2B_4O_7$].

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile Erdemir tarafından üretilen 7114 düşük karbonlu çelik (DIN EN 10130-99 DC 04) taban malzeme üzerinde biriktirilmiş borür tabakasına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 5.37’de verilmiştir. Sürekli; ancak boşluklu bir yapıya sahip borür tabakasının farklı bölgelerinden ortalaması alınarak hesaplanan kalınlık değeri 31,315 µm’dir.



Şekil 5.37 : Düşük karbonlu çelik üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakasının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %7 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %92 Na₂B₄O₇].

Elde edilen borür tabakasına çizgisel elementel ve EDS analizi uygulanmıştır. Şekil 5.38’de verilen çizgisel elementel analiz sonucunda borür tabakasının kendi içinde homojen olduğu ve kaplamanın hemen altında demir ve boru içeren bir difüzyon bölgesi olduğu görülmektedir.

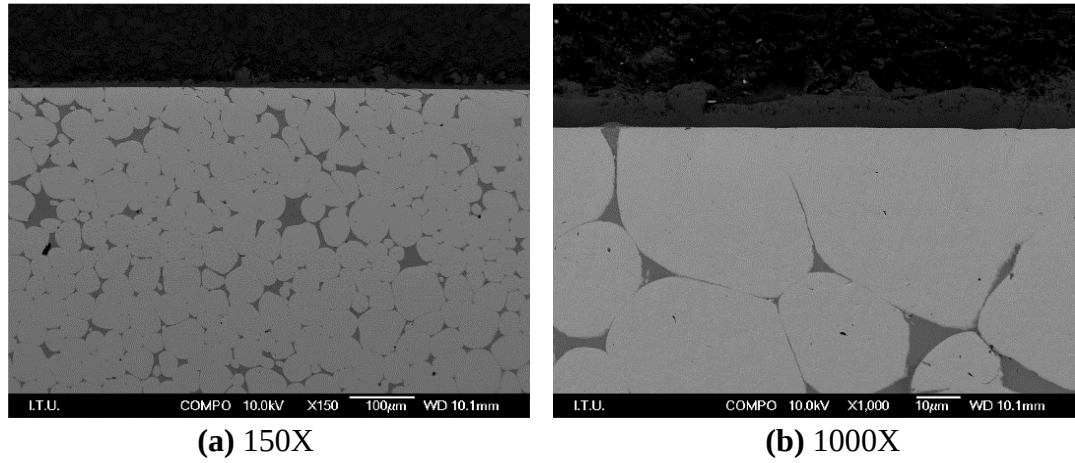


Şekil 5.38 : Düşük karbonlu çelik üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) demir dağılımı, (e) tüm elementlerin toplu dağılımı.

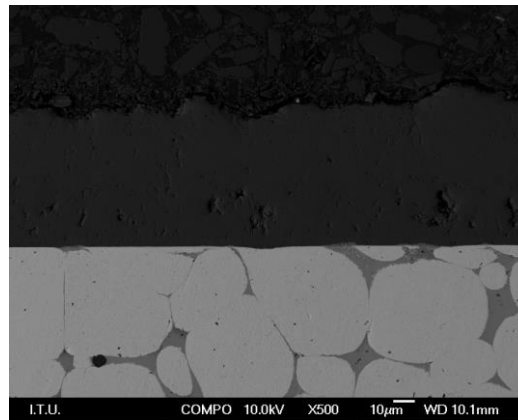
Önceki deney gruplarında kullanılan nikel taban malzemelerinde olduğu gibi TiB_2 tabakasının hemen altında titanyum içerikli difüzyon bölgesi oluşmamasının sebebi, demir matrisi içerisinde titanyum atomlarının çözünürlüğünün olmamasıdır. Kesit alana yapılan EDS analizi ise biriktirilen yüzeyin %atomik olarak %68,61 B ve %29,01 Ti içeriği ile TiB_2 ’nin teorik stokiometrisi ile uyumlu olduğu, difüzyon

bölgesinin ise atomik oranda %39,60 B ve %55,19 Fe içeriği ile Fe_2B intermetalik bileşiğine oldukça yakın olduğunu ortaya koymuştur. Oluşan Fe_2B ve TiB_2 tabakasının ısı genleşme katsayılarının birbirine oldukça yakın olması sebebiyle her iki borür tabakası arasında herhangi bir kopma, çatlak ve yüzeyden atma gibi problemler meydana gelmemiştir.

Ağırlıkça %8 Ni içeriğine sahip tungsten taban malzeme üzerinde biriktirilmiş borür tabakalarının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 5.39’da verilmiştir. Ortalama 8,795 μm olarak ölçülen kaplama kalınlığı, tungsten parçasının büyük olması sebebiyle elektroliz hatası olarak anoda yakın kalan yüzeylerinde yaklaşık 60 μm ’a kadar homojen ve oldukça kompakt olarak yükselmiştir (Şekil 5.40).

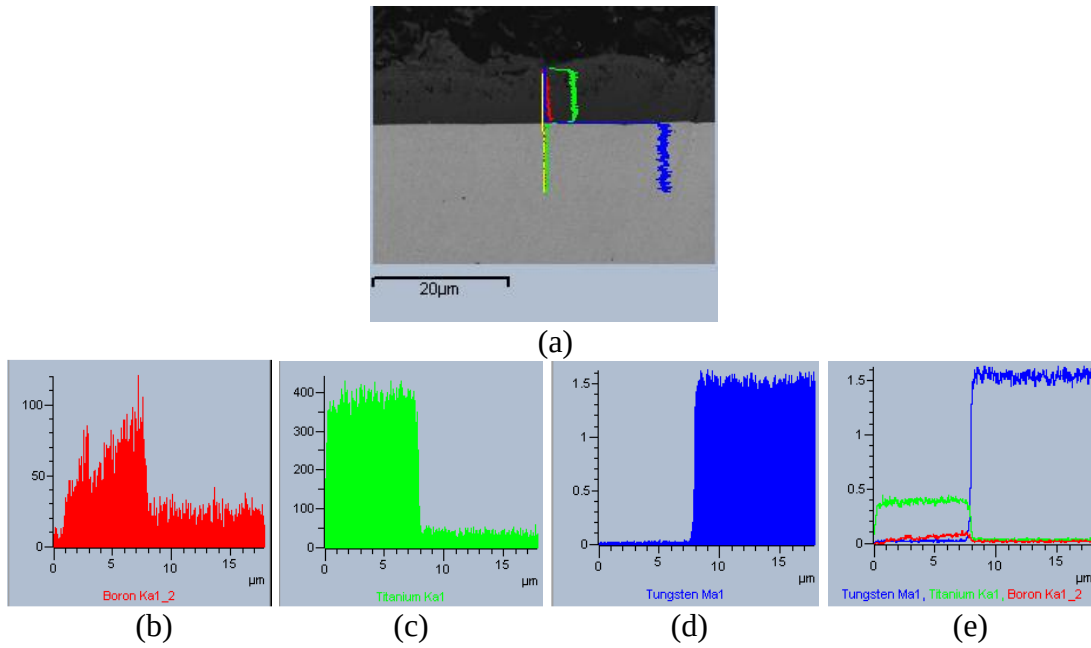


Şekil 5.39 : Tungsten üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakasının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm^2 , %7 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].



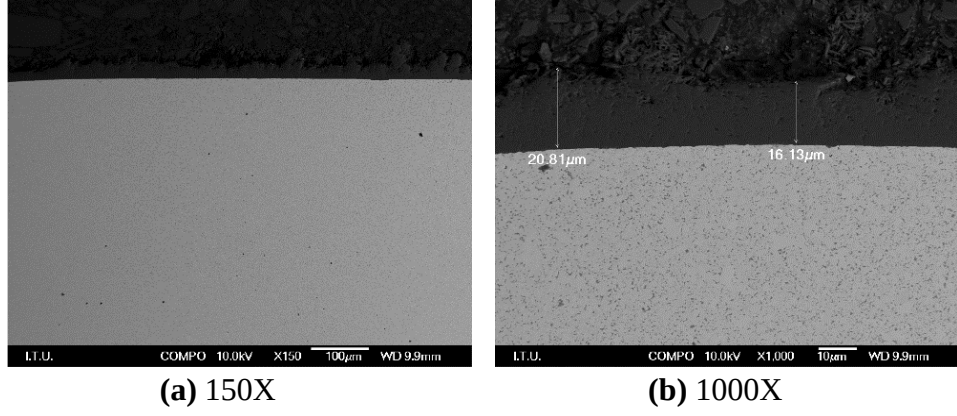
Şekil 5.40 : Tungsten katot üzerinde anoda yakın yerlerde biriktirilmiş çok kalın TiB_2 tabakası [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm^2 , %7 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ + %1 CaF_2 + %92 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

Borür tabakasının kesit alanına çizgisel elementel analiz uygulanarak titanyum ve borun kaplama içerisindeki dağılımı, tungsten ile birlikte incelenmiş; sonuç olarak titanyum ve borun, kaplama içerisinde homojen dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.41). Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, çizgisel elementel analiz ve X-ışınları sonuçlarından da görüldüğü gibi tungsten taban malzemesi içerisine herhangi bir bor veya titanyum difüzyonu söz konusu değildir. Bu durum, kaplama ile tungsten taban malzeme arasında herhangi bir çatlak veya kopma oluşumuna sebebiyet vermemiştir.

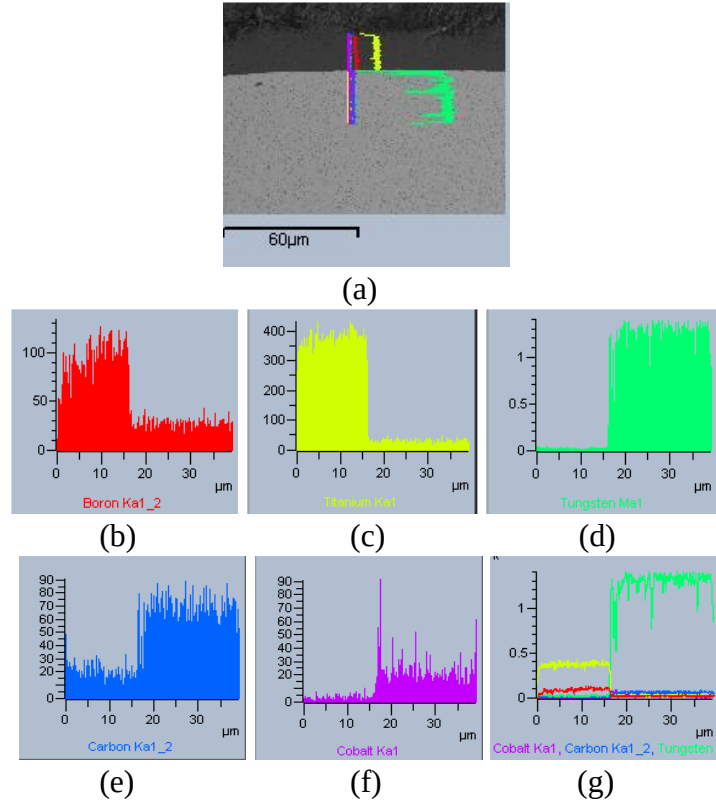


Şekil 5.41 : Tungsten üzerinde biriktirilmiş TiB_2 tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor dağılımı, (c) titanyum dağılımı, (d) tungsten dağılımı, (e) tüm elementlerin toplu dağılımı.

WC-Co kesici uç yüzeyinde biriktirilmiş TiB_2 tabakalarının farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 5.42’de verilmiştir. Farklı bölgelerden alınan kalınlık değerlerinin ortalaması alınmış ve 18,47 µm kaplama elde edildiği görülmüştür. Borür tabakasına yapılan EDS analizi neticesinde tabakanın %atomik olarak %67,43 B ve %32,57 Ti içeriği ile TiB_2 stokiometrisine uygun bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Kesit alana uygulanan çizgisel elementel analiz ile de oldukça kararlı WC-Co yapısına herhangi bir atom difüzyonunun olmadığı görülmektedir (Şekil 5.43) .



Şekil 5.42 : WC-Co kesici uç üzerinde biriktirilmiş TiB₂ tabakasının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri [850 °C, 120 dakika, 70 mA/cm², %7 Na₁₆Ti₁₀O₂₈ + %1 CaF₂ + %92 Na₂B₄O₇].



Şekil 5.43 : WC-Co üzerinde biriktirilmiş TiB₂ tabakası kesit alanına yapılan çizgisel elementel analiz: (a) borür tabakası üzerinde elementlerin genel dağılımı, (b) bor, (c) titanyum, (d) tungsten, (e) karbon, (f) kobalt, (g) tüm elementlerin toplu dağılımı.

Literatürde, farklı taban malzemeler üzerinde borür biriktirilmesi işleminde borür tabakası ile taban malzeme arasında oluşan/oluşmayan fazlara ilişkin çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi Pierson ve arkadaşları [20], KBB yöntemi ile farklı taban malzemeler üzerinde TiB₂ kaplamayı amaçlamışlardır. Kullandıkları 1018 düşük karbonlu çelik ile TiB₂ tabakası arasında

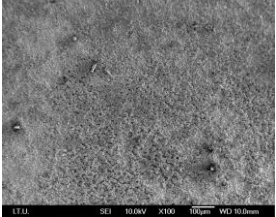
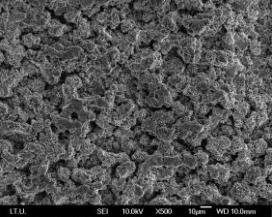
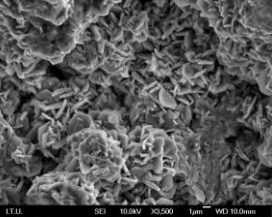
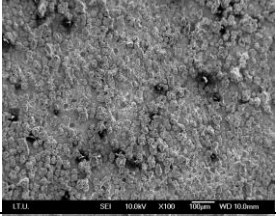
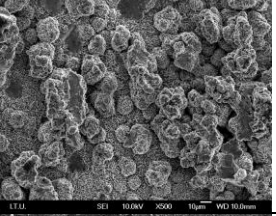
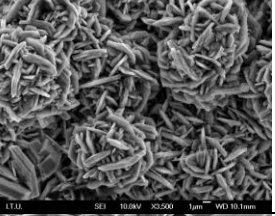
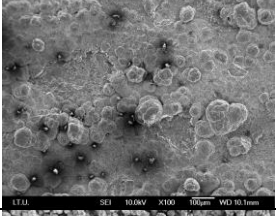
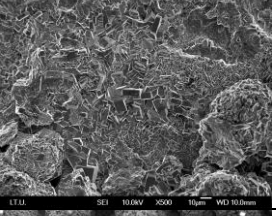
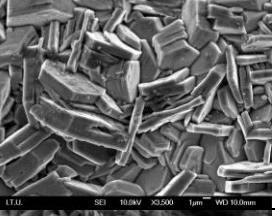
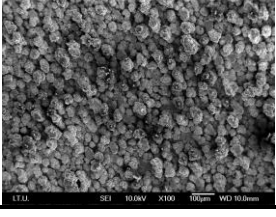
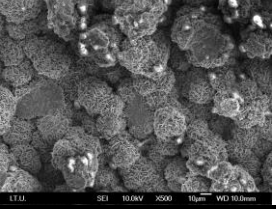
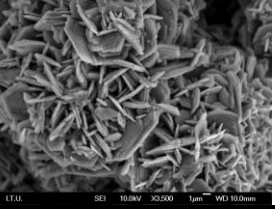
$Fe_{1,8}B$ yapısında (Fe_2B) bir ara bölge oluştuğunu ve bu oluşan ara borür bölgesinin kaplama ve taban malzeme arasındaki bağlanmayı güçlendirdiğini savunmuşlardır. Çelik malzemenin tersine kullandıkları tungsten ve WC taban malzemelerde bu tez çalışmasında da olduğu gibi herhangi bir ara borür bölgesi oluşmadığını belirtmişlerdir. G. Kaptay ve arkadaşları ise [77], deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların aksine W katot kullanılması durumunda öncelikli olarak ara bölgede W_2B fazının oluşacağını açıklamışlardır. J. R. A. Godinho [82] da çok kararlı WC yapısı içine Ti veya B atomlarının difüze olmasının zor olduğunu belirtmiştir.

Farklı taban malzemeler üzerinde gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilen borür tabakalarının açık gri renkte olduğu gözükmetedir (Şekil 5.44).

Taban Malzeme	Çelik	Tungsten	WC-Co
Temizlenmiş Katot Görüntüsü			

Şekil 5.44 : Farklı taban malzemeler üzerinde biriktiren TiB_2 tabakası görüntüleri [70 mA/cm², 120 dakika, %5 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$].

Farklı taban malzemeler yüzeyinden ikincil elektronlarla alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde (Şekil 5.45) önceki bölümlerdekine benzer olarak hegzagonal TiB_2 tane yapısı belirgin şekilde gözükmetedir. Çelik ve tungsten katot malzemesinin yüzeyinde tungsten karbür-kobalta göre daha az miktarda görülen topaklanma bu katotların daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. 3500X büyütmeden ikincil elektronlarla alınan elektron mikroskobu görüntülerde ise, TiB_2 yapısı rahatlıkla ayırt edilebilmekte ve tanelerin oldukça ince olduğu, yumrular şeklinde birleşerek büyüdüğü görülmektedir. Tungsten katodun büyük parça olması sebebiyle anoda yakın yerlerinde oluşmuş çok kalın kaplamanın yüzeyinin, ikincil elektronlarla alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde ise beklenildiği gibi daha kalın TiB_2 taneleri tespit edilmiştir.

Taban Malzeme	100X	500X	3500X
Çelik			
W			
W (Yakın anot-katot)			
WC-Co			

Şekil 5.45 : Farklı taban malzemeler üzerinde biriktiren TiB_2 tabakasının farklı büyütme ölçeklerindeki yüzey SEM görüntüleri [70 mA/cm², 120 dakika, %7 Na₁₆Ti₁₀O₂₈].

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu yüksek lisans tezinde, elektrokimyasal ortak-redüksiyon yöntemi ile nikel taban malzemeler üzerinde TiB_2 biriktirilmesinde akım yoğunluğu, süre, sıcaklık ve elektrolit bileşiminin etkisi incelenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki verilmiştir:

1. Uygulanan farklı akım yoğunluklarında her zaman stokiometriye uygun bileşimde TiB_2 tabakası elde edilmiştir. En kalın, sürekli ve homojen kaplama 70 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilmiştir.
2. Düşük akım yoğunluklarında ince kaplamalar elde edilmiş, akım yoğunluğunun artmasıyla kaplama süreksiz ve iyi yapışmayan bir yapıya yönelmiştir. Akım yoğunluğunun (akım miktarının) artmasıyla, Faraday Yasası gereğince orantısal olarak kaplama kalınlığında artma gözlemlenmemiştir. Sürekli ve kalın bir kaplama elde edilmesi için oluşumun dengeli bir hızda gerçekleşmesi gerekliliği ortaya konmuştur.
3. Elde edilen TiB_2 tabakası ile nikel taban malzeme arasında farklı bir geçiş/difüzyon bölgesi olduğu tespit edilmiş olup bu bölgenin ortalama kalınlıklarının $9\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$ arasında değiştiği ve incelenen her parametrede yaklaşık %10-12 oranında Ti içerdiği görülmüştür.
4. Borür tabakası ile nikel arasında oluşan difüzyon bölgesi herhangi bir çatlak, kopma ya da gerilime sebep olmamaktadır.
5. Seçilen elektroliz koşullarında bor ve titanyumun ayrı ayrı reaksiyonlar üzerinden ancak paralel olarak redüklendiğini söylemek mümkündür ve bu ortak redüksiyon sonucu yüzeyde TiB_2 stokiometrik bileşimini oluşturdıkları tespit edilmiştir.
6. Elektroliz süresindeki artış, kaplama kalınlığını da aynı oranda artırmış; ancak çok uzun elektroliz süreleri tabaka kalınlığını olumsuz etkilemiştir. Biriktirme prosesi için optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

7. Bu tez kapsamında, kullanılan çevresel ve ekonomik bir yöntem olan elektrokimyasal sentez yöntemi ile diğer kaplama yöntemlerinden KBB ve FBB'ye göre yaklaşık 2-12 kat daha hızlı TiB_2 biriktirilmesi sağlanmıştır.
8. Nikel taban malzeme üzerine biriktirilmiş borür tabakasının kesit alan sertlik analizinde; en üst bölgede oluşan TiB_2 tabakasının 3000 ± 200 HV, kaplamanın hemen altındaki yaklaşık $10 \mu m$ 'lik difüzyon bölgesinin 900 ± 100 HV sertlik değerlerine sahip olduğu ölçülmüştür.
9. Elektrolitin ergime sıcaklık aralığına yakın sıcaklıklarda, elektrolit viskozitesinin fazla olmasından dolayı kaplama prosesi olumsuz etkilenmiştir.
10. Seçilen elektrolit bileşenine göre en kalın, sürekli ve homojen kaplamanın elde edildiği sıcaklık $850^\circ C$ 'dir. Artan sıcaklıkla öncelikle kaplama kalınlığı artmış, ancak $900^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklar kaplama kalınlığını düşürerek kaplama içerisindeki Ti ve B'un homojen dağılımını olumsuz etkilemiştir.
11. Sıcaklığın artması ile hegzagonal TiB_2 tanelerinin boyutu da artmıştır.
12. Elektrolit içindeki titanyum miktarının çok az veya çok fazla olmasına bağlı olarak kaplama kalınlığı ve morfolojisi olumsuz etkilenmiştir. En iyi yüzey özelliklerine sahip TiB_2 tabakası, ince olmasına rağmen %7 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ bileşiminde elde edilmiştir.
13. Elektrolitteki titanyum miktarının artması TiB_2 tane boyutlarını inceltmiş ve yüzey pürüzlülüğünü olumlu yönde etkilemiştir.
14. Aktivatör olarak kullanılan CaF_2 'nin az miktarlarının proseste etkili olduğu, yüksek oranların proseste bir avantajının olmadığı ve hatta kaplama prosesini kötü etkilediği belirlenmiştir.
15. Optimum koşul olarak, , %7 $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$, %1 CaF_2 , % 94 $Na_2B_4O_7$ 'dan oluşan elektrolit, $850^\circ C$, 120 dakika ve $70 mA/cm^2$ akım yoğunluğu belirlenmiştir.
16. Farklı parametre gruplarında ölçülen hücre potansiyeli değerleri ile ergimiş tuz elektrolizi kullanılarak ve tahmin edildiğinin aksine fazla enerji kullanılmasına ihtiyaç doğmadan TiB_2 sentezi gerçekleştirilebildiği ortaya konmuştur.
17. Optimum koşullar uygulanarak, titanyum ve bor iyonlarının ortak redüksiyonu ve katot yüzeyinde borür oluşturma prensibine dayalı bu yöntem ile hiçbir zararlı katı/gaz atık olmadan, ucuz kimyasallar kullanılarak

TiB₂'nin düşük karbonlu elik, tungsten ve WC-Co kesici uç üzerinde biriktirilebildiği görülmüştür.

neriler:

Bu tez çalışma kapsamında deney sisteminde gerekli donanım oluşturulamaması nedeni ile çevrimsel voltametrik ölçümler gerçekleştirilememiş ve oluşum mekanizmaları incelenememiştir. İlerleyen süreçlerde bu konuda araştırma yapılması mekanizmanın açıklığa kavuşturulabilmesi açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Hab, A. I.**, 2007. High-temperature electrochemical synthesis of coatings of carbides, borides and silicides of metals the IV-VI B groups from ionic melts (review), *Materials Science*, **43**, 383-397.
- [2] **Malyshev, V. V., Hab, A. I.**, 2003. Galvanic powders of borides, carbides and silicides of metals of the IV-VI groups, *Materials Science*, **39**
- [3] **Williams, S. W.**, 1997. Transition metal carbides, nitrides and borides for electronic applications, *JOM Journal of the Minerals*, 38-42.
- [4] **Kartal, G.**, 2011. Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (KRTD-Bor) ve süreçlerin optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Aypar, A.**, 2010. Elektrokimyasal yöntemle titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Habashi, F.**, 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-WCH, 1985-2026.
- [7] **Shveikin, G.P., Ivanovskii, A.L.**, 1994. The chemical bonding and electronic properties of metal borides, *Russian Chemical Reviews*, **63**, 711-734.
- [8] **Riedel, R.**, 2000. *Handbook of Ceramic Hard Materials*, WILEY-VCH Germany, 802-888.
- [9] **Kiessling, R.**, 1950. The borides of some transition elements, *Acta Chemica Scandinavica*, **4**, 209-227.
- [10] **Matuschka, A.G.**, 1980. *Boronizing*, München, Wien: Hanser.
- [11] **Minyaev, R. M., Hoffmann, R.**, 1991. Transition-metal borides with the Ta₃B₄ crystal structure: their electronic and bonding properties, *Chemistry of Materials*, **3**, 547-557.
- [12] **Rybakova, N.**, 2011. Production of titanium diboride coatings by electrolysis of high-temperature molten salts, *Ph. D Thesis*, Wien Universität.
- [13] **Sinha, A.K.**, 1990. *ASM Handbook; Heat Treating, Boriding (Boronizing)*, 437-447, ASM International, OH, USA.
- [14] **Şen, U.**, 1997. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Doktora Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Han, Y., Dai, Y., Shu, D., Wang, J., Sun, B.**, 2007. Electronic and bonding properties of TiB₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 327-331.
- [16] **Munro, R. G.**, 2000. Material properties of titanium diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **105**, 709-720.

- [17] **Devyatkin, S. V., Kaptay, G.**, 2000. Chemical and electrochemical behavior of titanium diboride in cryolite-alumina melt and in molten aluminum, *Journal of Solid State Chemistry*, **154**, 107-109.
- [18] **Martin, P. M.**, 2010. Handbook of Deposition Technologies For Films And Coatings Science, Applications and Technology, Elsevier, 3rd Edition.
- [19] **Holmberg, K., Matthews, A.**, 2009. Coatings Tribology Properties, Mechanism, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, 2nd Edition.
- [20] **Pierson, H. O., Randich, E.**, 1978. Titanium diboride coatings and their interaction with the substrates, *Thin Solid Films*, **54**, 119-128.
- [21] **Campbell, I. E., Powell, C. F., Nowicki, D. H., Gonser, B. W.**, 1949. The vapor-phase deposition of refractory materials, Ohio.
- [22] **Seshan, K.**, 2002. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes Publications, 2nd Edition, USA.
- [23] **Takahashi, T., Kamiya, H.**, 1974. Chemical vapor deposition of titanium diboride, *Journal of Crystal Growth*, **26**, 203-209.
- [24] **Wallgram, W.**, 2013. Coated article, *United States Patent*, No: 8388709B2 dated 03.05.2013.
- [25] **Van der Walk, H. J. L., Grondel, J. H. F.**, 1985. Chemical vapour deposition of titanium diboride on metallic substrates, *Solid State Ionics*, **16**, 99-104.
- [26] **Pfohl, C., Bulak, A., Rie, K. T.**, 2000. Development of titanium diboride coatings deposited by PACVD, *Surface and Coatings Technology*, **131**, 141-146.
- [27] **Elders, J., Voorst, J. D. W.**, 1992. Laser-induced chemical vapor deposition of titanium diboride, *Applied Surface Science*, **54**, 135-140.
- [28] **Sanchez, C. M. T., Rebollo, B., Maia da Costa, M. E. H., Freire, F. L.**, 2011. Titanium diboride thin films produced by dc-magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, **205**, 3698-3702.
- [29] **Hrubá, L., Valcuha, S., Grancic, B., Mikula, M., Kus, P.**, Evolution of magnetron sputtered TiB₂, *Annals of the Oradea University*.
- [30] **Grancic, B., Mikula, M., Hrubá, L., Gregor, M.**, 2005. The influence of deposition parameters on TiB₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, **80**, 174-177.
- [31] **Rupa, P. K. P., Chakraborti, P. C., Mishra, S. K.**, 2009. Mechanical and deformation behaviour of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **517**, 2912-2919.
- [32] **Berger, M., Karlsson, L., Larsson, M., Hogmark, S.**, 2001. Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties, *Thin Solid Films*, **401**, 179-186.
- [33] **Mitterer, C.**, 1997. Borides in thin film technology, *Journal of Solid State Chemistry*, **133**, 279-291.

- [34] Sue, J. A., 1984. Transition metal boride coatings, *United States Patent*, No: 5981081 dated 11.09.1999.
- [35] Sadoway, D., 1990. The synthesis of refractory-metal compounds by electrochemical processing in nonaqueous media, Massachusetts Institute of Technology.
- [36] Thonstad, J., 1992. Some recent advances in molten salt electrolysis, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **10**, 41-55.
- [37] Minh, N. Q., 1985. Extraction of metals by molten salt electrolysis: chemical fundamentals and design factors, *Journal of Metals*.
- [38] Fastner, U., Steck, T., Pascual, A., Fafilek, G., Nauer, G. E., 2008, Electrochemical deposition of TiB₂ in high temperature molten salts, *Journal of Alloys and Compounds*, **452**, 32-35.
- [39] Sethi, R. S., 1979. Electrocoating from molten salts, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9**, 411-426.
- [40] Kaptay, G., Kuznetsov, S. A., 1999, Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts, *Plasmas & Ions*, **2**, 45-56.
- [41] Shavopal, V. I., Malyshev, V. V., Novoselova, I. A., Kushkhov, K. B., 1995. Modern problems in the high-temperature electrochemical synthesis of the compounds of Group IV-VI transition metals, *Russian Chemical Reviews*, **64**, 125-132.
- [42] Malyshev, V. V., 2004, Protective coatings of high-melting compounds IV-VIA group metals plated from ionic melts, *Protection of Metals*, **40**, 525-540.
- [43] Matiasovsky, K., Chrenkova-Paucirova, M., Fellner, P., Makyta, M., 1988. Electrochemical and thermochemical boriding in molten Salts, *Surface and Coatings Technology*, **35**, 133-149.
- [44] Tkachev, V.N., Grigorov, P.K., Katkhanov, B.B., 1975. Bath for electrolytic boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, **17**, 348-350.
- [45] Makyta, M., Matiasovsky, K., Fellner, P., 1984. Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts, *Electrochimica Acta.*, **29**, 1653-1657.
- [46] Épik, A.P., 1963. The boronization of refractory transition metals, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **5**, 21-27.
- [47] Segers, L., Fontana, A., Winand, R., 1991. Electrochemical boriding of iron in molten salts, *Electrochimica Acta*, **36**, 41-47.
- [48] Malyshev, V. V., Kushkov, Kh. B., 2004. Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts by the onset of XXI century, *Russian Journal of General Chemistry*, **74**, 1233-1240.
- [49] Malyshev, V. V., 2007. Electrochemical synthesis of protective coatings of refractory compounds of group IV-VIa metals from ionic melts, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **48**, 177-183.
- [50] Shapoval, V. I., Zarutskii, V. V., Malyshev, V. V., Uskova, N. N., 1999. Current problems of the electrochemistry of titanium and boron-

Synthesis of titanium diboride and titanium intermetallic compounds in ionic melts, *Russian Chemical Reviews*, **68**, 925-936.

- [51] **Malyshev, V. V.**, 2002. Theoretical foundations and implementation of the high-temperature electrosynthesis of chromium, molybdenum and tungsten silicides and borides in ionic melts, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **36**, 67-69.
- [52] **Devyatkin, S. V., Kaptay, G., Shapoval, V. I., Bercez, E.**, Electrochemical synthesis of transition metal diborides from molten salts.
- [53] **Malyshev, V. V., Kushkhov, K. B., Shapoval, V. I.**, 2002. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts, *Journal of Applied Chemistry*, **32**, 573-579.
- [54] **Kaptay, G., Buzinkay, E.**, 1998. Calculation of electrochemical synthesis diagrams on an example of the titanium-boron system, *Molten Salts Forum*, **5-6**, 359-362.
- [55] **Stern, D. R.**, 1960. Preparation of metal borides and silicides, *United States Patent*, No: 2936268 tarih: 05.10.1960.
- [56] **Gomes, J. M., Uchida, K.**, 1973. Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides using a molten sodium salt electrolyte, *United States Patent*, No: 3775271 tarih: 11.27.1973.
- [57] **Gomes, J. M., Uchida, K., Wong, M. M.**, 1975. Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides from their oxides and mineral concentrates, *Washington U. S. Dept. of the In., Bureau of Mines*.
- [58] **Schlain, D., McCawley, F. X., Smith, G. R.**, 1976. Electrodeposition of titanium diboride coatings, *U. S. Dept. of the In., Bureau of Mines*.
- [59] **Schlain, D., McCawley, F. X., Wyche, C.**, 1969. Electrodeposition of titanium diboride coatings, *Journal of Electrochemical Society*, **116**, 1227-1228.
- [60] **McCawley, F. X., Wyche, C., Schlain, D.**, 1969. Electrodeposition of metallic boride coatings, *United States Patent*, No: 3697390 tarih: 10.10.1972.
- [61] **McCawley, F. X., Wyche, C., Schlain, D.**, 1972. Electrodeposition of metallic boride coatings, *United States Patent*, No: 3827954 tarih: 06.08.1974.
- [62] **Kellner, J. D.**, 1973. Process for electrodeposition titanium diboride from fused salts, *United States Patent*, No: 3880729 tarih: 29.04.1975.
- [63] **Makyta, M., Matiašovský, K., Taranenko, V.I.**, 1989. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in Molten Salts—I. The Synthesis in an All-Fluoride Electrolyte, *Electrochimica Acta*, **34**, 861-866.
- [64] **Taranenko, V. I., Zarutskii, I. V., Shapoval, V. I., Makyta, M., Matiašovský, K.**, 1992. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in Molten Salts—II. Chloride-Fluoride Electrolyte, *Electrochimica Acta*, **37**, 263-268.
- [65] **Wendt, H., Reuhl, K., Schwarz, V.**, 1992. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from FLINAK-melts—I. Voltammetric investigation of Ti, Zr, B, TiB_2 and ZrB_2 , **37**, 237-244.

- [66] **Wendt, H., Reuhl, K., Schwarz, V.**, 1992. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from FLINAK-melts—II. Preparative cathodic deposition of TiB₂ and ZrB₂ and coatings thereof, **22**, 161-165.
- [67] **Makyta, M., Danék, V.**, 1996. Electrodeposition of titanium diboride from fused salts, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 319-324.
- [68] **Devyatkin, S. V., Kaptay, G., Poignet, J. C., Bouteillon, J.**, 1998. Electrochemical synthesis of titanium diboride coatings from cryolite melts, *Molten Salts Forum*, **5-6**, 331-334.
- [69] **Kaptay, G., Devyatkin, S. V.**, On possibility of preparation of titanium diboride cathode coating in situ in the aluminum electrolysis cell by electrochemical synthesis, *University of Miskolc Department of Physical chemistry*.
- [70] **Devyatkin, S. V., Kaptay, G.**, 1998. Deposition of titanium, zirconium and hafnium diboride coatings by high-temperature electrochemical synthesis from chloro-fluoride melts, *Refractory Metals in Molten Salts*, 73-80.
- [71] **Danek, V., Chrenková, M., Silný A.**, 1997. Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts, *Coordination Chemistry Reviews*, **167**, 1-48.
- [72] **Malyshev, V., Gab. A., Bruskova, D. M., Astrelin, I.**, 2009. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts, *Revue Roumaine de Chimie*, **54**, 5-25.
- [73] **Lantelme, F., Barhoun, A., Zahidi, E.M., Von Barner, J.H.**, 1999. Titanium, boron, and titanium diboride deposition in alkali fluorochloride melts, *Plasmas&Ions*, **2**, 3-4, 133-143.
- [74] **Simakov, D., Vassiliev, S., Tursunov, P., Khasanova, N.**, 2008. Electrodeposition of TiB₂ from cryolite-alumina melts, *Light Metals*, 1019-1022.
- [75] **Shapoval, V. I., Malyshev, V. V.**, 1999. Electrochemical synthesis of titanium diboride in the dispersed state from halide melts, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **38**, 556-559.
- [76] **Ett, G., Pessine, E. J.**, 1999. Pulse current plating of TiB₂ in molten fluoride, *Electrochimica Acta*, **44**, 2859-2870.
- [77] **Tury, B., Sytchev, J. I., Kaptay, G.**, Morphology of titanium diboride obtained by electrochemical synthesis from molten chloro-fluoride melt, *Molten Salts: from structural aspects to waste processing*, 260-269.
- [78] **Krendelsberger, R., Souto, M. F., Sytchev, J., Besenhard, J. O., Fafilek, G., Kronberger, H., Nauer, G. E.**, 2003. Texture effects in TiB₂ coatings electrodeposited from a NaCl-KCl-K₂TiF₆-NaF-NaBF₄ melt at 700°C, *Journal of Mining and Metallurgy*, **39 (1-2) B**, 269-274.
- [79] **Krendelsberger, R., Pascual, A., Souto, M. F., Sytchev, J., Nauer, G. E., Kaptay, G.**, 2003. Textures of TiB₂ coatings electrodeposited from molten salts, *International Symposium on Ionic Liquids*

- [80] **Li, J., Li, B., Dong, Z.** 2005, Electrodeposition of [001] oriented TiB₂ coatings, *Materials Letters*, **59**, 3234-3237.
- [81] **Li, J., Li, B.**, 2007, Preparation of the TiB₂ coatings by electroplating in molten salts, *Materials Letters*, **61**, 1274-1278.
- [82] **Godinho, J. R. A.**, 2008. Optimization of TiB₂ coatings electrodeposited from halide melts, *Yüksek Lisans Tezi*, Universidade Técnica de Lisboa.
- [83] **Rybakova, N., Souto, M., Martinz, H. P., Andriyko, Y., Artner, W., Godinho, J., Nauer, G. E.**, 2009. Stability of electroplated titanium diboride coatings in high-temperature corrosive media, *Corrosion Science*, **51**, 1315-1321.
- [84] **Lahiri, A., Jha, A.**, 2007. Kinetics and reaction mechanism of soda ash roasting of ilmenite ore for the extraction of titanium dioxide, *Metallurgical And Materials Transactions B*, **38B**, 939-948
- [85] **Shapoval, V. I., Kaptay, G., Devyatkin, S. V.**, High temperature electrochemical synthesis of intermetallides of titanium in molten salts.
- [86] **Robin, A.**, 1998. Behavior of titanium electrocoatings on nickel in fluoride melts, *Materials Letters*, **34**, 196-201.
- [87] **Gale, W.F.; Totemeier, T.C.**, 2004, General Physical Properties, *Smithells Metal Reference Book*, 8th Edition, USA.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Perim ÖZKALAFAT

Doğum Yeri ve Tarihi : Bornova / 29.01.1989

Adres : İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469,
Maslak, İSTANBUL

Lisans : İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2012.