

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NANOPARTİKÜLLERİN**  
**METALLERLE BİRLİKTE ELEKTROLİTİK**  
**KAPLANMASI, KOROZİF VE MEKANİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Orkut SANCAKOĞLU**

**Haziran, 2013**

**İZMİR**

**KARBON NANOPARTİKÜLLERİN  
METALLERLE BİRLİKTE ELEKTROLİTİK  
KAPLANMASI, KOROZİF VE MEKANİK  
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

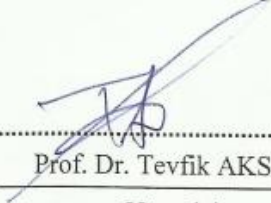

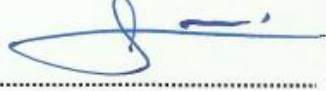

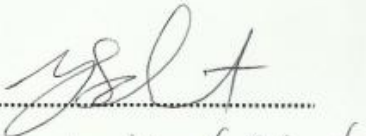

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Doktora Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Orkut SANCAKOĞLU**

**Haziran, 2013  
İZMİR**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**ORKUT SANCAKOĞLU**, tarafından **PROF. DR. TEVFİK AKSOY** yönetiminde hazırlanan “**KARBON NANOPARTİKÜLLERİN METALLERLE BİRLİKTE ELEKTROLİTİK KAPLANMASI, KOROZİF VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

 Prof. Dr. Tefvik AKSOY Yönetici	
 Prof. Dr. Erdal ÇELİK Tez İzleme Komitesi Üyesi	 Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN Tez İzleme Komitesi Üyesi
 Prof. Dr. Enver ATİK Jüri Üyesi	 Doc. Dr. Yusuf Selamet Jüri Üyesi
 Prof. Dr. Ayşe OKUR Müdür Fen Bilimleri Enstitüsü	

## TEŞEKKÜR

Araştırmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, yardım ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Tevfik AKSOY'a, yüksek lisans süreci de dâhil olmak üzere lisansüstü çalışmalarında desteğini hissettiren Sayın Prof. Dr. Erdal ÇELİK'e ve bu süreçte teşvik edici tutumlarıyla beni destekleyen ve yol gösteren Sayın Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sayısı bir elin parmaklarını geçmeyecek derecede azaldığı dönemde bile teknik ve manevi desteğini esirgemeyen meslektaşlarım başta olmak üzere, tüm bölüm akademik ve teknik personeline teşekkürü bir borç bilir, korozyon çalışmalarında bilgi ve emeklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'a ve değerli arkadaşım Yük. Müh. Güler Gülizar UNGAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmamda kalıntı gerilmelerin ölçülmesi konusunda yardımcı olan ve analizleri tamamlayan Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi araştırmacılarından Sayın Doç. Dr. Caner ŞİMŞİR'e, Müh. Emin TAMER'e ve Müh. Zeynep ÖZTÜRK'e, üniversite hayatım süresince bana destek olan tüm arkadaşlarıma ve özellikle Sayın Arş. Gör. Mustafa EROL'a bilgi, tecrübe ve cesaretlendirici teşviklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2011.KB.FEN.001 kodlu proje ile desteklenen araştırmam süresince TÜBİTAK BİDEB-2211 yurt içi doktora burs programıyla araştırma sürecimi destekleyen Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu'na, genç araştırmacılara sundukları imkan ve desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve yaşantımı anlamlı kılan özel insanlara sonsuz teşekkür ederim.

Orkut SANCAKOĞLU

# KARBON NANOPARTİKÜLLERİN METALLERLE BİRLİKTE ELEKTROLİTİK KAPLANMASI, KOROZİF VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZ

Bu çalışmanın ana fikri elektrolitik birlikte kaplama sistemi ile krom-karbon siyahı kompozit kaplamaların üretilmesi ve ilave ısıl işlemler ile metal-seramik kompozit yapıların elde edilmesidir. Burada ilave ısıl işlemler, yerinde faz dönüşümlerinin gerçekleştirilmesi için amaçlanmıştır. Sözü edilen kompozit yapılar, nano/mikron altı boyutta karbon siyahı partiküller içeren sülfürik asit bazlı çözeltilerde kaplanmıştır. Krom matris kompozit kaplamalarda karbür faz dönüşümü üzerine ısıl işlemin etkisi ile bunların korozyon ve mekanik davranışları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; krom-karbon kompozit kaplamalar bu teknikte başarılı bir şekilde üretilmektedir ve ilave ısıl işlemlerle krom-krom karbür ve/veya krom nitrür kompozit yapıların çelik altlıklar üzerinde oluşturulması mümkündür. Kaplamalar, geleneksel sert krom kaplamalarla karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal davranışları göz önünde bulundurulduğunda; bir anlamda onarılmış, çatlaksız mikro yapıya sahip olan, azot atmosferinde 800 santigrat derecede ısıl işlem görmüş krom-karbon siyahı kompozit kaplamaların geleneksel sert krom yapılarına nazaran daha iyi bir korozyon direnç gösterdikleri belirlenmiştir. Burada; korozyon direncinin artmasına karşılık gelen korozyon potansiyelindeki yükseliş, krom karbür/krom nitrür oluşumu ile açıklanmıştır. Karbür ve nitrür fazlar oluşturulan kompozit kaplamalarda sertlik ve elastisite modülü gibi karakteristik özellikler belirlenmiş, sözü edilen faz dönüşümlerinin malzemeye ait sürtünme-aşınma karakteristiğinde ve altlık-kaplama ara yüzey uyumunda önemli derecede iyileşmeyi tetiklediği gözlemlenmiştir. Detaylı incelemelerle, bu nihai sonuçların temelde yapıdaki kalıntı gerilmelerin büyüklüğü ve yönü ile doğrudan ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm mükemmel sonuçlar, krom matris-karbür ve/veya nitrür takviyeli kompozit kaplamaların endüstriyel alanda birçok açıdan potansiyel uygulamalar bulacağına göstergesidir.

**Anahtar sözcükler:** Sert krom, nanokompozitler, korozyon, mekanik özellik

# **ELECTROLYTIC CO-DEPOSITION OF CARBON NANOPARTICLES WITH METALS, IMPROVEMENT OF CORROSIVE AND MECHANICAL PORPERTIES**

## **ABSTRACT**

Main idea of this study is to fabricate chromium-carbon black composite coatings by electro-codeposition system and to obtain metal-ceramic composite structures with additional heat-treatments. These heat-treatments were aimed to realize in-situ phase transformations. The composite structures referred were electro-codeposited in sulfuric acid based solutions containing nano/submicron sized carbon black particles. The effect of heat-treatment conditions on the in-situ carbide phase formation in the chromium matrix composite coatings, and their corrosion and mechanical behaviors were investigated. The obtained results showed that the chromium-carbon composite coatings can be fabricated successfully by this technique and with an additional heat-treatment; it is possible to obtain a chromium-chromium carbide and/or chromium nitride composite structure on steel substrates. The coatings were compared with respect to the conventional hard chromium coatings. In regard to the electrochemical behavior, the chromium-carbon black composite coatings heat-treated under nitrogen atmosphere at 800 degree Celsius showing a rehabilitated crack-free microstructure, exhibited better corrosion resistance than the conventional hard chromium structures. Therefore, the increase in corrosion potential suggests improvement of corrosion resistance due to the formation of chromium carbide/chromium nitride. Characteristic properties such as hardness and modulus of elasticity were determined for carbide and nitride formed composite coatings. It was observed that the following phase transformations support the recovery of friction-wear characteristics and accordance of substrate-coating interface belonging to the material. According to the detailed inspections, it was assigned that the definite results are directly correlate with both the magnitude and the direction of the residual stresses. All the excellent results obtained implies that the chromium matrix-carbide and/or nitride reinforced composite coatings have potential application to industrial fields in many respects.

**Keywords:** Hard chromium, nanocomposites, corrosion, mechanical property

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜRLER .....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ - TEORİK ALTYAPI.....</b>	<b>8</b>
2.1 Elektrolitik Metal Kaplama .....	8
2.2 Sert Krom Kaplama.....	12
2.3 Elektrolitik Birlikte Kaplama ( <i>electro-codeposition</i> ) Tekniği .....	14
2.3.1 Tekniğin Temel Prensipler .....	18
2.3.2 Etki Eden Faktörler .....	19
2.4 Isıl İşlem ve Oksit Büyüme Mekanizmaları .....	28
2.5 Metalik Kaplamalarda Mekanik Özellikler ve Korozyon Davranışı.....	33
<b>BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
3.1 Malzeme ve Ekipman .....	37
3.2 Üretim Tekniği .....	38
3.2.1 Altlık ve Anot Hazırlama .....	38
3.2.2 Çözelti Hazırlama.....	39
3.2.3 Kaplama Tekniği.....	40
3.3.3 Isıl İşlem.....	41
3.3 Çözelti ve Takviye Malzeme Karakterizasyonu .....	41

3.3.1 Zeta Potansiyeli Ölçümü .....	41
3.3.2 Partikül Boyut Analizi .....	42
3.4 Kaplama Karakterizasyonu .....	43
3.4.1 X-Işınları Kırınımı (XRD) .....	43
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM/EDS).....	44
3.4.3 İki Boyutlu Yüzey Profilometresi .....	45
3.5 Korozyon Testleri.....	46
3.6 Mekanik Testler.....	49
3.6.1 Sertlik-Elastisite Modülü Hesaplaması (DUH).....	49
3.6.2 Sürtünme-Aşınma Testi .....	52
3.6.3 Kazıma Testi .....	55
3.6.4 Kalıntı Gerilme Analizi.....	57

## **BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR ..... 60**

4.1 Süreç Optimizasyonu .....	60
4.2 Kaplama Özellikleri .....	68
4.2.1 Faz Analizi .....	68
4.2.2 Mikroyapı Analizi .....	70
4.3 Korozyon Davranışı .....	73
4.4 Mekanik Özellikler.....	78
4.4.1 Yükleme-Yük Boşaltma Karakteristiği.....	78
4.4.2 Yapışma Dayanımı.....	83
4.4.3 Sürtünme-Aşınma Karakteristiği .....	95
4.4.4 Kalıntı Gerilmeler ve Etkileri.....	100

## **BÖLÜM BEŞ - GENEL SONUÇLAR VE İLERİYE DÖNÜK ÇALIŞMA PLANI ..... 106**

5.1 Çalışma Genel Sonuçları .....	106
5.2 Çevresel ve Ekonomik Etkiler.....	109
5.3 İleriye Dönük Çalışma Planı .....	110



<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>111</b>
------------------------	------------

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1 Elektrokimyasal kaplamanın şematik gösterimi .....	9
Şekil 2.2 Kaplamalı malzemelerde tabakalar ve ilişkili oldukları özellikler .....	12
Şekil 2.3 Metal matriks içindeki partiküllerin birlikte kaplanma mekanizması .....	19
Şekil 2.4 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 2.5 Zeta potansiyelinin pH değerine bağlılığını gösterir şematik .....	23
Şekil 2.6 Bazı karbürler için oluşum Gibbs serbest enerjisi .....	29
Şekil 2.7 Bazı oksitler için oluşum Gibbs serbest enerjisi .....	30
Şekil 2.8 Bazı nitrürler için oluşum Gibbs serbest enerjisi .....	31
Şekil 2.9 Oksit-gaz ara yüzeyinde büyümenin şematik gösterimi .....	32
Şekil 2.10 Metal-oksit ara yüzeyinde büyümenin şematik gösterimi .....	32
Şekil 3.1 Zetametre – MATEC ZA500 Zeta Acoustic Analyzer .....	42
Şekil 3.2 Partikül boyut analiz cihazı – MALVERN Zetasizer Nano ZS .....	42
Şekil 3.3 X-ışınları kırınım cihazı - RIGAKU D/Max-2200/PC .....	44
Şekil 3.4 Taramalı elektron mikroskobu - JEOL JSM-6060.....	45
Şekil 3.5 İki boyutlu yüzey profilometresi - MITUTOYO SurfTest-S.....	46
Şekil 3.6 Özel tasarım üç elemanlı korozyon hücresi .....	47
Şekil 3.7 Potansiyostat/Galvanostat – GAMRY .....	48
Şekil 3.8 DUH ile elde edilen (a) tipik kesit görüntüsü ve (b) yük-deplasman eğrisi	49
Şekil 3.9 Ultra mikro sertlik test cihazı - SHIMADZU DUH-W201 .....	51
Şekil 3.10 Tribolojik sistemin şematik gösterimi .....	52
Şekil 3.11 Aşınma test cihazı - CSM Tribometer .....	54
Şekil 3.12 Test metodunun ve artan normal yüke karşı gelişen hasarın şematik gösterimi.....	55
Şekil 3.13 Kazıma testi neticesinde $Lc_1$ ve $Lc_2$ değerlerinin tespiti.....	56
Şekil 3.14 Kazıma test cihazı - CSM Micro Scratch Tester .....	57
Şekil 3.15 X-ışınları kırınım faz ve doku analizi sistemi - GE-SEIFERT .....	59
Şekil 4.1 Yüzey aktif madde (SDS) miktarı optimizasyon SEM sonuçları .....	62
Şekil 4.2 Y2 kodlu örneğin $N_2$ atmosferinde farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası XRD sonuçları.....	63

Şekil 4.3 A-N <sub>2</sub> ve A-Ar kodlu örneklerin ısıtılma sonrası XRD sonuçları .....	65
Şekil 4.4 A-N <sub>2</sub> ve A-Ar kodlu örneklerin Ar ve N <sub>2</sub> atmosferlerinde ısıtılma sonrası kesit görüntüleri .....	65
Şekil 4.5 Cr-Ref., Cr-N <sub>2</sub> , Cr-Ar, Cr-nanoN <sub>2</sub> ve Cr-nanoAr kodlu örneklerin XRD sonuçları .....	68
Şekil 4.6 (a) Geleneksel metotlarla üretilmiş sert krom kaplamanın (referans örnek, Cr-Ref.) yüzey ve kesit SEM görüntüleri .....	71
Şekil 4.6 (b) Mikro karbon takviyeli, N <sub>2</sub> atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-N <sub>2</sub> ) yüzey ve kesit SEM görüntüleri .....	71
Şekil 4.6 (c) Mikro karbon takviyeli, Ar atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-Ar) yüzey ve kesit SEM görüntüleri .....	71
Şekil 4.6 (d) Nano karbon takviyeli, N <sub>2</sub> atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-nanoN <sub>2</sub> ) yüzey ve kesit SEM görüntüleri .....	72
Şekil 4.6 (e) Nano karbon takviyeli, Ar atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-nanoAr) yüzey ve kesit SEM görüntüleri .....	73
Şekil 4.7 (a) Cr-Referans, Cr-Ar ve Cr-N <sub>2</sub> kodlu örneklerin, 1040 çeliğiyle karşılaştırmalı çevrimsel polarizasyon eğrileri .....	74
Şekil 4.7 (b) Cr-Referans, Cr-nanoAr ve Cr-nanoN <sub>2</sub> kodlu örneklerin, 1040 çeliğiyle karşılaştırmalı çevrimsel polarizasyon eğrileri .....	76
Şekil 4.8 (a) Ar serisi kaplamaların çevrimsel polarizasyon eğrileri .....	77
Şekil 4.8 (b) N <sub>2</sub> serisi kaplamaların çevrimsel polarizasyon eğrileri .....	77
Şekil 4.9 Tipik kademeli yükleme-boşaltma testi diyagramı .....	79
Şekil 4.10 Tipik yükleme-boşaltma testi diyagramı .....	81
Şekil 4.11 Kaplamalı örneklere ait mekanik özellik değerleri .....	82
Şekil 4.12 Yukarıdan aşağıya sırasıyla; Cr-Ref, Cr-Ar, Cr-nanoAr, Cr-N <sub>2</sub> ve Cr-nanoN <sub>2</sub> kodlu örneklere ait 6mm'lik tüm hat boyunca kazıma izi görüntüleri .....	85
Şekil 4.13 (a) Kazıma testi neticesinde karşılaşılabılır muhtemel hasar tipleri (I. Kısım) .....	87
Şekil 4.13 (b) Kazıma testi neticesinde karşılaşılabılır muhtemel hasar tipleri (II. Kısım) .....	88
Şekil 4.14 (a) Cr-Ref için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim .....	90

Şekil 4.14 (b) Cr-Ar için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim.....	91
Şekil 4.14 (c) Cr-nanoAr için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim.....	92
Şekil 4.14 (d) Cr-N <sub>2</sub> için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim.....	93
Şekil 4.14 (e) Cr-nanoN <sub>2</sub> için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim.....	94
Şekil 4.15 (a) 1Hz sabit frekans için 2, 4 ve 6N'luk yüklerde kıyaslamalı aşınma miktarları.....	95
Şekil 4.15 (b) 4N sabit yük için 1, 3 ve 5Hz frekanslarda kıyaslamalı aşınma miktarları.....	97
Şekil 4.16 4N sabit yük için 1, 3 ve 5Hz frekanslarda kıyaslamalı sürtünme katsayısı değerleri.....	98
Şekil 4.17 (a) 3Hz sabit frekans için nano ve mikro karbon takviyeli kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısı değeri değişimi ( <i>Ar atmosferinde işlem görmüş kaplamalar</i> ).....	99
Şekil 4.17 (b) 3Hz sabit frekans için nano ve mikro karbon takviyeli kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısı değeri değişimi ( <i>N<sub>2</sub> atmosferinde işlem görmüş kaplamalar</i> ).....	100
Şekil 4.18 (a) Cr-Ref. kodlu örneğe ait metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin <sup>2</sup> (Psi) fit eğrisi .....	102
Şekil 4.18 (b) Cr-Ar kodlu örneğe ait metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin <sup>2</sup> (Psi) fit eğrisi .....	102
Şekil 4.18 (c) Cr-nanoAr kodlu örneğe ait metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin <sup>2</sup> (Psi) fit eğrisi .....	102
Şekil 4.18 (d) Cr-N <sub>2</sub> kodlu örneğe ait metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin <sup>2</sup> (Psi) fit eğrisi .....	102
Şekil 4.18 (e) Cr-nanoN <sub>2</sub> kodlu örneğe ait metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin <sup>2</sup> (Psi) fit eğrisi .....	103

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 1.1 Kaplamaların sınıflandırılması .....	2
Tablo 1.2 Farklı takviye ve matriks tipleri için kompozit kaplama çalışmaları.....	4
Tablo 2.1 Kaplama yapısına etki eden faktörler .....	10
Tablo 2.2 Elektrokaplamanın disiplinler arası doğası.....	11
Tablo 3.1 Krom banyo bileşimi ve elektrolitik kaplama koşulları.....	39
Tablo 3.2 Numune kodları ve örneklerin üretim detayları.....	40
Tablo 4.1 Azalan pH değerine bağlı olarak zeta potansiyeli değerleri .....	61
Tablo 4.2 Birinci çalışma grubu sistem değişkenleri .....	61
Tablo 4.3 İkinci çalışma grubu sistem değişkenleri.....	64
Tablo 4.4 Kaplamalı örneklere ait mekanik özellik değerleri.....	80
Tablo 4.5 Üretilen tüm kaplama grupları için ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.	98
Tablo 4.6 $\Phi=0^\circ$ ve $90^\circ$ için ölçülen kalıntı gerilme büyüklükleri.....	103

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Teknolojinin günümüzde bütün sahalarda hızla ilerlemesi sonucu makine yapı elemanları ve malzemeleri alanında devamlı artan, değişken nitelikteki talepler karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu teknolojik gelişmeler, özellikle son yıllarda fonksiyonel malzeme gereksinimlerini doğurmuş ve disiplinler arası çalışma alanına sahip malzeme bilimi araştırmacıları için çözülmesi gereken yeni sorunlar, geliştirilmesi gereken yeni ürünler ortaya çıkmıştır. Sözü edilen gereksinimleri karşılamak adına yüksek sıcaklık, korozyon ve aşınmanın mevcut olduğu ağır çalışma şartlarında klasik metal ve metal alaşımlarının arzu edilen özellikleri sağlayamadığı noktalarda bu yeni malzeme grupları devreye girmiştir. Kompozitler, süper alaşımlar ve ileri teknoloji seramikler bu malzeme gruplarına örnek olarak verilebilir.

Malzeme üretiminde kullanılan hammadde rezervlerinin azalması, mühendislik malzemelerinde korozyonun sebep olduğu ekonomik kayıplar ve aşınma gibi fiziksel deformasyonlar, fonksiyonel yüzey kaplama tekniklerine daha fazla ilgi gösterilmesine neden olmuştur. Bu bağlamda arzu edilen özellikleri sağlayan temel malzemenin kullanılmasından çok, kolay üretilebilir, şekillendirilebilirliği yüksek, çoğu zaman daha ucuz olan altlık malzemelerin çeşitli yüzey işlemleri ile optimum özelliklere getirilmesi tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Bu noktada yüzey kaplama teknolojileri devreye girmektedir.

Kaplama teknolojisi ile sadece bir malzemedен elde edilemeyecek özellikleri altlık ve kaplama malzemesinin bileşimi ile elde etmek mümkündür. Aynı zamanda, gerek üretim zorlukları, gerek malzemenin işlenmesinde karşılaşılabilecek sorunlar veya ekonomik faktörler göz önünde bulundurulduğunda, tasarımda kütleli (*bulk*) olarak bir malzemenin kullanılması yerine, daha düşük maliyetler ve işlenebilirlik gibi özellikleriyle çeşitli altlıkların kaplanması ile servis şartlarında arzu edilen işlevsellikte malzemelerin elde edilmesi bu yöntemlerle mümkün hale gelmiştir. Kaplamalar genellikle metalleri doğal atmosferik korozyondan korumak amacıyla

malzemelerin dış yüzeylerine uygulanmaktadır. Uygulanışları ve kullanım alanları yönünden farklılık gösteren bu teknikleri birçok şekilde sınıflandırmak mümkündür ancak yapısal olarak sınıflandırmak gerekirse organik, inorganik, dönüşüm (*conversion*) ve metalik kaplamalar olarak gruplandırılabilirler. Tablo 1.1’de bu temel grupların bazı alt işlem tipleri verilmiştir.

Tablo 1.1 Kaplamaların sınıflandırılması (Philip and Schweitzer, 2006)

<b>Organik</b>	<b>İnorganik</b>	<b>Dönüşüm</b>	<b>Metalik*</b>
Katran		Anotlama	Galvanizleme
Fenolik	Silikat	Fosfatlama	Vakum buhar biriktirme
Vinil	Seramik	Kromat	Elektrokaplama
Akrilik	Cam	Molibdat	Difüzyon
Epoksi			

\* Özel kaplama grupları içermeyen, birçok metalin kaplanabildiği işlemlerdir.

Metalik kaplamalar, metal altlıklar üzerine çeşitli amaçlar için uygulanabilmektedir. Bu tip kaplamalarda birincil amaç korozyon direncini arttırmaktır ancak bazı uygulamalarda aşınma direnci gibi kaplamaya ait mekanik özellikler ön plana çıkarken, birçoğunda yalnızca dekoratif amaçla metalik kaplamalar tercih edilmektedir (Philip and Schweitzer, 2006).

Bu teknikler arasından elektrokaplama (*elektrokimyasal kaplama, elektrolitik kaplama*) tekniği bazı avantajlarından dolayı öne çıkmakta ve endüstriyel anlamda sıklıkla kullanılmaktadır. Burada elektrokimyasal kaplamanın yalnızca düşük maliyetli olması değil, aynı zamanda düzensiz geometriye sahip altlıklar üzerine veya çokça girinti çıkıntılara sahip karmaşık yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmesi, özellikle son yıllarda nanoteknoloji alanında (mikroelektronik, nanobiyosistemler) (Schwarzacher, 2006) uygulanabilir bir teknik olması, metodu buhar kaplama tekniklerine nazaran daha çok tercih edilebilir kılmaktadır.

Son yıllarda kaplama teknolojisindeki gelişmelerle beraber fonksiyonel yüzeylere duyulan ihtiyaçla, ileri teknoloji seramiklerin ( $Al_2O_3$ , SiC, WC,  $ZrO_2$ , TiC) (Qu ve diğer., 2004, Zheng ve An, 2008, Sohrabi ve diğer., 2010, Surrender ve diğer., 2004,

Vathsala ve diğ er., 2011, Zhong ve diğ er., 2012), polimerlerin (PTFE, PMMA) (Pena-Munoz ve diğ er., 1998, Mafi ve Dehghanian, 2011, Vasilakopoulos ve Bouroushian, 2010), hatta yakın dönemlerde karbon esaslı yapıların (grafit, DLC, karbon nanotüp) (Singh ve diğ er., 2005, Zeng ve diğ er., 2006, Praveen ve diğ er., 2007, Guo ve diğ er., 2007, Huang ve diğ er., 2011, Afshar ve diğ er., 2004, Ghorbani ve diğ er., 2001), çoğunlukla metalik malzeme yüzeylerine metallere beraber elektrolitik birlikte kaplama tekniğıyle (*electro-codeposition*) başarılı bir şekilde uygulanabildiğı görülmüştür. Tablo 1.2’de farklı takviye ve matriks tipleri için çeşitli kompozit kaplama çalışmaları listelenmiş, çalışmaların genel içerikleri belirtilmiştir.

Yaygın trend, takviye malzemesinin doğrudan metallere birlikte kaplanması yönündedir ve kaplanacak seramikler (sert karbürler, nitrürler, oksitler) elektrolit içinde süspansiyon edilerek metal iyon bulutu ile birlikte katot yönünde hareket ettirilerek, katot yüzeyinde tutunarak (adsorbsiyon) matriks metalin çekirdeklenmesi ve çekirdeklerin büyümesi ile oluşan film tabakada hapsolür (Vathsala ve diğ er., 2011). Birlikte kaplama üretim şeklinde çıkış noktasından itibaren bu sistemde benzer çalışmalar çokça irdelenmiştir (Sohrabi ve diğ er., 2010, Mafi ve Dehghanian, 2011, Sancakoğlu ve diğ er., 2013). Ancak onlarca yıldır diğ er kaplama tekniklerinde de gelenekselleşmiş olarak kabul edeceğimiz bu metodun yerini yakın geçmişte, bazı avantajlarından dolayı yerinde faz dönüşümü ile metal matriksli nanokompozitlerin üretimi (*in-situ phase transformation*) (faz dönüşümünün ana yapıda gerçekleştiğini ifade eder) olarak adlandırabileceğimiz bir yöntem almıştır (Zeng ve diğ er., 2006, Huang ve diğ er., 2011, Zhong ve diğ er., 2012).



Tablo 1.2 Farklı takviye ve matris tipleri için kompozit kaplama çalışmaları

<b>Matriks Metal</b>	<b>Takviye Tipi</b>	<b>Üretim Tekniği*</b>	<b>İncelenen Özellik</b>	<b>Referans</b>
Cu	SiC	Doğrudan	Mekanik	Zhu ve diğer., 2004
Cu	SiC	Doğrudan	Korozyon	Lekka ve diğer., 2009
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Doğrudan	Mekanik	Qu ve diğer., 2004
Ni	HAP	Doğrudan	Morfoloji	He ve diğer., 2002
Ni	SiC	Doğrudan	Korozyon Aşınma	Lekka ve diğer., 2005
Ni	SiC	Doğrudan	Mekanik	Sohrabi ve diğer., 2010
Ni	PTFE	Doğrudan	Aşınma	Pena-Munoz ve diğer., 1998
Ni	PTFE	Doğrudan	Korozyon	Mafi ve Dehghanian, 2011
Ni	WC	Doğrudan	Aşınma	Surender ve diğer., 2004
Ni	CNT	Doğrudan	Korozyon Mekanik	Guo ve diğer., 2007
Ni-Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Doğrudan	Korozyon Aşınma	Wu ve diğer., 2004
Zn-Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Doğrudan	Korozyon Mekanik	Zheng ve An, 2008
Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Doğrudan	Mekanik	Sancakoğlu ve diğer., 2011
Zn	ZrO <sub>2</sub>	Doğrudan	Korozyon	Vathsala ve diğer., 2011
Zn	CNT	Doğrudan	Morfoloji	Praveen ve diğer., 2007
Zn	PMMA	Doğrudan	Korozyon	Vasilakopoulos ve Bouroushian, 2010
Fe	TiC	Yerinde	Aşınma Mekanik	Zhong ve diğer., 2011
Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC	Doğrudan	Mekanik	Lubnin ve diğer., 2007
Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC	Doğrudan	Morfoloji	Gao ve Suo, 2011
Cr	Elmas	Doğrudan	Aşınma	Mandich ve Dennis, 2001
Cr	SiC	Doğrudan	Mekanik	Sancakoğlu ve diğer., 2013
Cr	DLC	Doğrudan	Morfoloji	Singh ve diğer., 2005
Cr	C	Yerinde	Korozyon Aşınma	Zeng ve diğer., 2006
Cr	C	Yerinde	Mekanik	Huang ve diğer., 2011
Cu-Sn	Grafit	Doğrudan	Morfoloji	Afshar ve diğer., 2004
Cu-Zn	Grafit	Doğrudan	Aşınma	Ghorbani ve diğer., 2001

\* Teknik, takviye malzemenin doğrudan süspansiyon içerisinde yapıya katılıp katılmadığını ifade etmektedir ve doğrudan katkı (*ex-situ*) ile yerinde faz dönüşümlü işlem (*in-situ*) olarak sınıflandırılmıştır.

Yerinde faz dönüşümlü tekniğin avantajlarını özetlemek gerekirse;

- her üretim şekli için geçerli olmamakla beraber, matriks içerisinde termodinamik olarak kararlı takviyelerin oluşumu yüksek servis sıcaklıklarında karşılaşılabilecek bozunmaları minimize eder.
- takviye/matriks ara yüzeyi daha temizdir ve bu ara yüzey bağlanmasını daha güçlü ve etkin kılar,
- matriks içerisinde homojen olarak dağılmış, daha ufak boyutlu takviye malzemelerinin oluşumu tetiklenir ki bu daha üstün mekanik özelliklerin elde edilmesine imkan sağlar,
- göreceli olarak büyük boyutlu seramik malzemelerin çoğunlukla yüzey özelliklerinden dolayı katot yönünde hareket ettirilebilirlikleri zor iken, daha kolay kaplanabilir yapılarla (karbon grubu partiküler malzemeler gibi) kompozit tabakaların elde edilmesi ve ilave ısıl işlemlerle faz dönüşümünün sağlanması (karbür oluşumu gibi) ancak bu teknikle mümkündür.

Bu açıdan bakıldığında işlem aynı zamanda termodinamik boyut kazanmaktadır. Metal matriks içinde yaratmaya çalışılacak yeni faz yapısı karbür grubu malzemeler olacaksa, hem karbür yapıcı eğilimi yüksek olmalıdır, hem de endüstriyel anlamda sıklıkla kullanılan ve özellikleri itibariyle üstün performans sergileyen bir kaplama metali seçilmesi gerekmektedir. Bu çerçevede krom metali çalışma grubumuz tarafından en uygun metalik kaplama malzemesi olarak kararlaştırılmış ve araştırmaya değer bulunmuştur.

Yukarıda bahsedilen gereksinimlerden yola çıkılarak bu çalışmada, henüz bakir bir alan olarak göze çarpan karbon esaslı malzemelerin endüstriyel yaygın metalik kaplama malzemesi olan krom ile birlikte kaplanması ve nanokompozit kaplama üretimi ele alınmıştır.

Özetle, çalışmanın temel hedeflerini;

- karbon nanopartiküllerin krom metali ile birlikte elektrolitik yöntemle çelik altlıklar üzerine kaplanması ile krom-karbon nanokompozit kaplamaların eldesi,

- inert gaz atmosferinde (N<sub>2</sub> ve Ar) ilave ısıl işlemler ile metal matriks içerisinde krom nitrür ve/veya krom karbür faz dönüşümlerinin sağlanması,
- elde edilen kaplamaların korozyon davranışı ve mekanik özelliklerinin tespiti,
- malzemenin mekanik özellikleri, altlık-kaplama ara yüzey uyumu ve kalıntı gerilmeler (*residual stresses*) arasındaki ilişkinin incelenmesi şeklinde sıralamak mümkündür.

Birlikte kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin tayini ve işlemin yalnızca fiziksel boyutta olduğunun, kimyasal bir değişimin olmadığını saptanması ve ilave ısıl işlemler neticesinde varsa faz dönüşümlerinin hangi yönde olduğunun belirlenmesi için X-ışınları kırınım cihazında (XRD) çeşitli karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların korozyon, aşınma, kazıma gibi muhtelif testler öncesi ve sonrası yüzey morfolojileri ile yapıdaki farklı faz bölgelerinin elementel dağılım haritaları enerji saçınım spektroskopisi ilaveli taramalı elektron mikroskopunda (SEM/EDS) karakterize edilmiştir. Bunun yanında iki boyutlu yüzey profilometresi kullanılarak kaplamalı yüzeylerin genel yüzey profilleri incelenmiştir.

Genel karakterizasyon işlemlerine ilave olarak, üretilen kaplamaların endüstriyel kullanım alanı bulacakları şartlardaki korozyon davranışlarının incelenmesi için Tafel ekstrapolasyon ve çevrimsel polarizasyon eğrileri oluşturulmuş, geleneksel krom kaplamalı yüzeylerin benzer şartlardaki korozyon özellikleri ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

Kaplamalı malzemeler için önemli bir özellik olan kaplama-altlık ara yüzey kalitesinin saptanması, yapışma mukavemetinin sayısal olarak hesaplanması için her örnek grubuna kazıma testleri (*scratch tests*) uygulanmış, tribolojik şartlardaki davranışlarının belirlenebilmesi için yine bu örnekler üzerinde çeşitli test parametrelerinde aşınma testleri gerçekleştirilmiştir.

Özellikle kaplamalı yüzeylerde mikromekanik özelliklerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak dinamik sertlik testi (*dynamic ultra micro*

*hardness test, DUH*) ile üretilen kaplamalarda ulaşılan sertlik değerleri ölçülmüş, bahsedilen yöntemin avantajlarından faydalanılarak malzemeye ait elastisite modülü değerleri (*elastic modulus, E*) de hesaplanmıştır.

Son olarak; yapılan literatür incelemelerinde benzer çalışmalara rastlanmamakla beraber aşınma, altlık-kaplama uyumu, sertlik gibi malzemeye ait birçok özellikle doğrudan ilişkili olan ve çoğunlukla üretim şartlarının neden olduğu kalıntı gerilmeler konusunda X-ışınları kırınımı yöntemiyle detaylı incelemeler ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu sayede kalıntı gerilmelerin büyüklüğü ve yönü ile kaplamalı yüzeylerin mekanik performansları arasında ilişki kurulmuş, deneysel anlamda elde edilen tüm sonuçlar genel çerçevede değerlendirilmiştir.

Bölüm İki'de, elektrolitik metal kaplama, sert krom kaplama ve çalışmanın temelini oluşturan elektrolitik birlikte kaplama tekniklerinin teorik detaylarına yer verilmiştir. Tekniğin temel prensipleri ve işleme etki eden faktörler irdelenmiş, ısıtma işlem ve oksit büyüme mekanizmaları ile metalik kaplamalarda mekanik özellikler ve korozyon davranışı genel çerçevede açıklanmıştır. Bölüm Üç, tüm deneysel çalışma prosedürünü aktarmaktadır. Bu bölümde; kullanılan malzeme ve donanımlar, kaplama üretim şartları ve ön hazırlık aşamaları tanımlanmış, karakterizasyon üniteleri, mekanik testler ve korozyon testleri ile kalıntı gerilme ölçümleri özetlenmiştir. Dördüncü bölümde, deneysel sonuçlar belirli bir düzen içerisinde verilmiştir. Kaplamaların faz ve morfolojik yapıları, korozyon davranışları ve mekanik özellikleri, yapıdaki kalıntı gerilmeler ve etkileri de göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Mevcut çalışmaya paralel yeterli araştırma olmamakla beraber deneysel sonuçlar literatür eksenli olarak değerlendirilmiş, son bölümde bir özet niteliğinde sunulmuştur.

## **BÖLÜM İKİ**

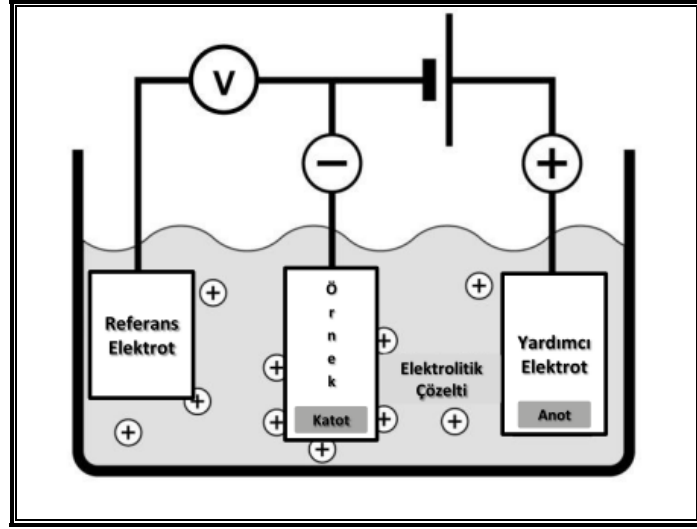
### **TEORİK ALTYAPI**

#### **2.1 Elektrolitik Metal Kaplama**

Konuyu etraflıca incelemeden önce elektrokimyasal kaplamanın ne olduğunun tespit edilmesi gerekmektedir. Bir metalik tuz, su içerisinde çözündüğü zaman ortama pozitif yüklü iyon salınımı gerçekleşir. Bu yüklü iyonları içeren çözelti elektrolit veya kaplama çözeltisi olarak adlandırılmaktadır. Elektrolitten yeterli miktarda akım geçirilmesi ile metal iyonları katotta metalik katı olarak biriktirilir ki bu işleme elektrolitik kaplama (elektrokimyasal kaplama, elektrokaplama) işlemi denmektedir (Schlesinger, 2000).

Pratikte, elektrokaplama işlemi şu şekilde gerçekleştirilir. Negatif kutba (katot) kaplanacak metal, pozitif kutba (anot) ise işlemine göre ya çözünmeyen tipte (krom kaplamadaki gibi Pb-Sn alaşımı) ya da çözünür nitelikte metal levha (çinko kaplamada Zn külçe gibi) yerleştirilir. Her iki kutupta mümkünse kaplanacak yüzey ve anot yüzeyi birbirlerini görecek şekilde metal iyonlarınca zengin elektrolit içerisine daldırılır. Sistemden işlem şartları göz önünde bulundurularak yeterli miktarda akım geçirilerek metal iyonlarının katot yüzeyine hareketi sağlanarak burada elektronlarca indirgenmeleri ile yüzeyde metalik kaplama tabakası oluşturulur. Şekil 2.1, bir metalin elektrokimyasal yöntemle bir elektrolit (metal tuzu çözeltisi) içerisinde kaplanmasını şematize etmektedir.

İşleme etki eden faktörler ve buna bağlı işlem parametreleri ile ilgili bilgiye ilerleyen kısımlarda yer verilecektir ancak yöntemin elektrokimyasal bir metot olduğu düşünülürse kısmen teorisinden, yani Faraday Yasası'ndan bahsetmekte fayda vardır.



Şekil 2.1 Elektrokimyasal kaplamanın şematik gösterimi.

Faraday Yasası kısaca şunu ifade etmektedir:

- i) Bir elektrotta oluşan madde miktarı, sistemden yani elektrokimyasal hücreden geçen akım miktarıyla doğru orantılıdır.
- ii) Sistem üzerinden aynı akım miktarı geçirildiğinde bir elektrot tarafından üretilen maddelerin miktarları bu maddelerin eşdeğer ağırlıklarıyla (*equivalent weight*) doğru orantılıdır.

Bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunda eşdeğer ağırlık bileşiğin molar ağırlığının, indirgenen veya yükseltgenen atomun oksidasyon numarasındaki cebirsel değişme oranıdır. Buna göre; eşdeğer ağırlıkta madde açığa çıkaran elektrik miktarı 1 Faraday olarak ifade edilmektedir.

$$1 \text{ Faraday} \sim 96500 \text{ Coulomb} / \text{mol}, 1 \text{ amper} \times 1 \text{ saat} = 3600 \text{ Coulomb} \dots\dots\dots 2.1$$

$$1 \text{ Faraday} = 96500 / 3600 = 26,8 \text{ (amper} \times \text{ saat)} / \text{mol} \dots\dots\dots 2.2$$

Matematiksel olarak Faraday Yasası şöyle ifade edilir;

$$m = (A \times I \times t) / (96500 \times n) \dots\dots\dots 2.3$$

Burada; m: elektrotlarda oluşan madde miktarı (gram), A: atomik ağırlık (gram/mol), n: valans değeri, I: akım (amper) ve t: zaman (saniye)'ı ifade etmektedir. Tüm bu

ifadelerden pratikte de sıklıkla faydalanılan bir sonuç, yani yüzey alanı bilinen bir iş parçası (katot) yüzeyinde birim zamanda oluşturulabilecek kaplama kalınlığı;

$$\text{kaplanan kütle} = \text{metalin yoğunluğu} \times \text{yüzey alanı} \times \text{kalınlık} \dots \dots \dots 2.4$$

eşitliğinden hesaplanabilir.

Yukarıdaki detaylı eşitlikler üzerine temellendirilmiş bir yöntem olarak elektrokimyasal kaplama, birçok açıdan son derece önemli bir yüzey modifikasyon tekniği olarak karşımıza çıkmaktadır. Öyle ki; çoğunlukla metal olan, kolaylıkla tedarik edilebilir, işlenebilir ve görece olarak daha ucuz birçok altlık malzemeye, yüzeyleri farklı metallerle kaplanmak suretiyle mükemmel yüzey özellikleri kazandırılabilir. Endüstriyel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilmesi ve kritik uygulama alanlarındaki çoğunlukla pahalı malzemelere alternatif olarak tercih edilen bir yüzey modifikasyon tekniği olması, metodu, araştırmacıların halen yoğunluklu olarak üzerinde çalıştığı konulardan biri olarak karşımıza çıkarmaktadır.

Teknik, her ne kadar basit gibi görünse de tüm işlemi ve nihai sonuçları etkileyen sayısız kritik işlem basamağı içermesinden dolayı bir o kadar karmaşıktır. Tablo 2.1, kaplama yapısına etki eden faktörleri şema halinde göstermektedir (Rudzki, 1983). Ayrıca teknik, bir yandan işlemin sıvı ortamda gerçekleşmesi, bir yandan da katı hal işlemi olması ve öte taraftan mutlak bir yüzey özellikleri olgusu içermesi itibariyle disiplinler arası bir yöntemdir (bkz: Tablo 2.2).

Tablo 2.1 Kaplama yapısına etki eden faktörler (Rudzki, 1983).

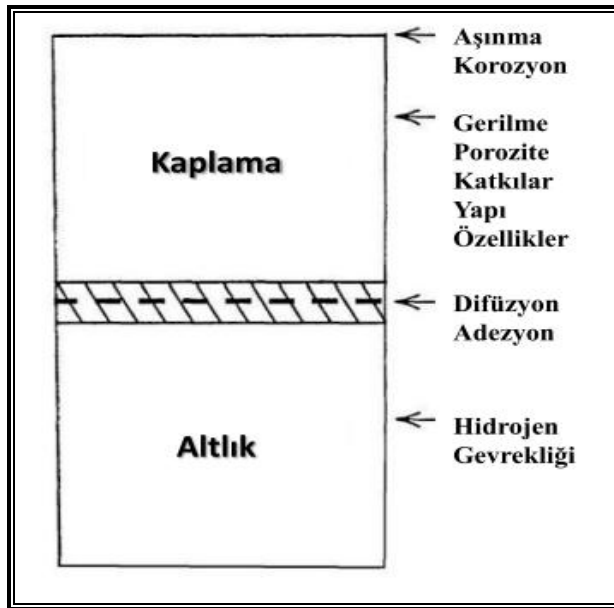
Sistem bileşenleri	Metal dağılımını etkileyen faktörler	Elektrokaplama
Tank		Metal dağılımı
Elektrotlar	Geometrik	Kompozisyon
Çözelti bileşimi	Elektrokimyasal	Kaplamanın yapısı
İşlem parametreleri	Diğer minör etkenler	Kaplamanın özellikleri
Akım		

Tablo 2.2 Elektrokaplamanın disiplinler arası doğası (Özkan, 2006).

<b>Disiplin</b>	<b>Gereksinim</b>
Elektrokimya	Elektrot işlemleri
Elektrokimya mühendisliği	Taşınım olayı
Yüzey bilimi	Analitik araçlar
Katı hal fiziği	Kuantum mekaniği katı hal uygulamaları elektrot işlemleri
Metalurji ve malzeme bilimi	Kaplamalı yapıların özellik-uygulama ilişkileri
Elektronik	Modern cihaz ve donanımlar

Daha önceki kısımlarda bahsedildiği gibi elektrokimyasal kaplamaya etki eden birçok faktör bulunmaktadır ve bu yöntemle elde edilen kaplamalı yapılarda özelliklerin yapıdaki bazı bölgelere doğrudan bağlı olduğunu söylemek mümkündür. Konu ile ilgili detaylı bilgilere sırasıyla “metalik kaplamalarda mekanik özellikler” ve “endüstriyel kaplamalarda korozyon davranışı” başlıkları altında başlık 2.5 ve 2.6’da yer verilmiştir. Mevcut başlık altında Şekil 2.2’de de görüleceği gibi basit bir gösterimle kaplamanın genel yapısı ve burada belirtilen tabakaların (bölgelerin) son üründe hangi özellikler veya davranış ile ilişkili olduğunu vurgulamakta fayda vardır.

Sözü edilen yapılarda birbirinden ayrı dört farklı bölgenin olduğu kabul edilmektedir. Bunlar aşağıdan yukarıya doğru; i) altlık, ii)altlık-kaplama arayüzeyi, iii) kaplama ve iv) kaplama-çevre arayüzeyidir.



Şekil 2.2 Kaplamalı malzemelerde tabakalar ve ilişkili oldukları özellikler (Holleck, 1986)



## 2.2 Sert Krom Kaplama

Krom, sert gri bir metal olup, yoğunluğu yaklaşık  $7,1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Genellikle 3 veya 6 bağ yapar. Sertliği 750-1250 Vickers arasında değişir. Mıknatıslanmaz, paslanmaz, koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu için, normal şartlarda atmosfer koşullarında korozyona uğramaz. Elektrolitik kaplamada kullanılan diğer metallere göre görünüşünün iyi olması, parlak olması ve yüksek sertliği tercih edilen kaplama metali olmasının temel nedenlerindedir.

Krom kaplama atmosfere, asit-alkali ve tuzlara karşı çok direnç göstermektedir. Yine bazı elementleri (pratikte metalik kaplamaları) kromla pasifleştirmek suretiyle üzerinde krom tabakası meydana getirerek, korozyona karşı koruyucu tabaka elde edilmiş olur.

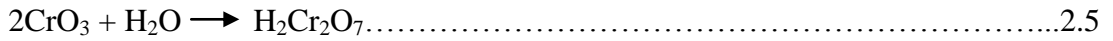
Krom kaplama temelde iki farklı amaçla yapılır. Bunlar;

- i) Dekoratif krom kaplama ve
- ii) Sert krom kaplamadır.

Dekoratif krom kaplama çoğunlukla nikel kaplamanın üzerine, nikel tabakasını korozyona karşı koruma amacıyla uygulanır ki bu tipteki kaplamalar çift katmanlı (*dublex*) kaplamalar olarak da anılmaktadır. Kalınlığı en fazla 0,25-0,8 mikron civarındadır. Çeşitli ev eşyaları, kapı kolları, otomobil tamponları ve jant kapakları gibi nesnelerin üzerine süsleme ve koruma amacıyla yapılan kaplamalar endüstriyel alanda uygulamalar olarak gösterilebilir. Burada temel amaç çoğunlukla dekoratiftir ve kaplamanın parlak olması istenir, ilave olarak korozif dayanım da bu tip uygulamalarda aranan diğer bir özelliktir.

Sert krom kaplama ise çoğunlukla; iş aletlerinin, kalıpların, silindirlerin vb. makine parçalarının aşınma dirençlerini arttırmak ve yüzeyi korozyona karşı dirençli hale getirmek için uygulanmaktadır. Dekoratif kaplamaya kıyasla daha kalın bir tabaka elde edilirken kaplama kalınlığı 0,02-0,4 mm (20-40 $\mu\text{m}$ ) arasında değişmektedir.

Yukarıda bahsi geçen kaplamaların üretildiği elektrolitler krom kaplama banyoları olarak ifade edilmektedir. Bu banyolar, iki temel bileşeni olan, en basit kaplama banyolarındandır. Bu iki temel bileşen; i) suda çözünebilir krom tuzu, ii) suda çözülebilir, kromun kaplanmasını sağlayan katalizördür. Pratikte, ticari boyutta kullanılan tek krom tuzu kromik asit (kromik asit anhidrür, formülü:  $\text{CrO}_3$ )'tir. Suda çözündüğünde asit oluşturur;



En sık kullanılan, ticari boyuttaki katalizör ise sülfürik asittir ve çok az miktarda kullanılır (gerçekte, katalizör olan  $(\text{SO}_4)^{2-}$  sülfat iyonudur). Diğer tipteki katalizör ise, flor içeren fluosilikattır.

Sert krom ve dekoratif krom kaplamada kullanılan banyo içerikleri (kromik asit, sülfürik asit vb. miktarları), uygulanan sıcaklık ve akım farklılık gösterebilir ancak aralarındaki temel farklılardan biri de elde edilen kaplama kalınlıklarıdır.

Elektrolitik dekoratif ve sert krom kaplamada çözünmeyen kurşun anot kullanılır. İçeriği ağırlıkça  $\text{Pb-}\%7\text{Sn}$  olmalıdır. Bu tip kaplamalarda çözünmeyen anot kullanılmalıdır çünkü krom metali  $\%100$  verimde çözünür ve çok daha düşük katot verimi ile kaplanır. Eğer çözünebilir anot kullanılırsa, banyoda 6-7 kat fazla krom çözünecek bu da banyonun krom tuzuna aşırı doymasına yol açarak, krom tuzlarının çökmesine ve daha başka problemlere neden olacaktır.

Dekoratif ve sert krom kaplamada kullanılan kimyasallardan bahsetmek gerekirse;

- **Krom-VI-oksit:**  $\text{CrO}_3$  mol ağırlığı 100,01 g'dır.  $\%52$  metalik Cr içerir.
- **Krom-III-oksit:**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mol ağırlığı 152,02 g'dır.  $\%68$  metalik Cr içerir.
- **Sülfürik asit:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mol ağırlığı 98,08 g, yoğunluğu  $1,84 \text{ gr/cm}^3$ 'tür.
- **Katalist:** Faydalanılabilen akım verimini ve takriben kaplama hızını  $\%50-60$  oranında artıran bir tür üçlü bileşendir. Kullanım oranı ilk hazırlama ve takviyelerde kromik asidin  $\%3$ 'ü oranındadır.

- Gaz kesici: %25 aktif madde içeren gaz kesici, ısı ve kimyasal kararlılığı ile krom banyosu çalışırken yüzeyde bir köpük tabakası oluşturarak öncelikle hijyenik koruyuculuk sağlar. Kullanılmadığı takdirde burun iç mukozasında geçmeyen yaralar oluşur. Burun nezleli gibi devamlı akar ve burun kemiğini eritir. Akut derecede, solunum yolu ile ciğerlere ulaşır. Bütün bu olumsuzlukları gideren sıvı gaz kesicinin bir önemli faydası da kaplama sürecinde reaksiyonda oluşan  $\text{CrO}_3$  zerreciklerinin havaya karışmasını önlemektir. Kullanılmaması durumunda, çalışma ortamında tavan ve duvarlar sarıya boyanır ve civarındaki makine aksamı, aparat ve aletler  $\text{CrO}_3$  etkisiyle korozyona uğrar.
- Baryum karbonat:  $\text{BaCO}_3$  mol ağırlığı 197,37g/mol'dür. Çok zehirli beyaz bir tozdur. Kullanımında burun maskesi takılmalıdır. Banyoda oluşan fazla  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'i çöktürmek için kullanılır. 1 gr fazla  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'i çöktürmek için 2 gr  $\text{BaCO}_3$ 'a ihtiyaç vardır.

### 2.3 Elektrolitik Birlikte Kaplama (*electro-codeposition*) Tekniği

İki veya daha fazla malzemenin, eşzamanlı olarak kaplanacak malzeme üzerine birleştirilmesi işlemi “*elektrolitik birlikte kaplama*” veya “*elektrolitik kompozit kaplama*” tekniği olarak ifade edilmektedir. Bu işlemde, kaplanacak malzeme üzerine birden fazla maddenin aynı anda gönderilmesiyle, tek işlemle istenilen özellikler kazandırılır. Örneğin Cr ve SiC'ün birlikte kaplandığı düşünülürse; Cr kaplama parçanın sertliğini ve aşınma dayanımını arttırırken, SiC buna ek olarak korozyon dayanımında iyileşme, sertlikte ve aşınma dayanımında daha da artış sağlamaktadır.

Elektrokimyasal kompozit kaplama; elektrolitik yolla, çeşitli malzemelerin üstün özelliklerini kompozit malzeme tekniğiyle bir araya getiren yöntemdir. Gerekli olan tek şey kanıtlanmış ve ekonomik olarak uygulanabilen teknikte sadece küçük ayarlamalar yapmaktır. Kompozit kaplama teknolojisinde birçok teknik yaygın olarak kullanılmakla beraber toz metalurjisi, metal püskürtme, oksitleme ve nitrürleme en yaygın kullanılanlar arasında sayılabilir. Bu tekniklerin pahalı donanımlar gerektirmeleri ve birçok endüstriyel uygulama için uygun olmamaları dezavantajlarını oluşturmaktadır (Hovestad, 1994).

Elektrokimyasal olarak kaplanmış ilk kompozitlerin yapımı bu yüzyılın başına dayanmaktadır. Nikel matriks içinde tutunmuş kum tanecikleri gemi merdivenlerine, kaymayı önleyici kaplama olarak uygulanmıştır. 1928 yılında Fink ve Prince, elektrokaplama yöntemiyle üretilen Cu-grafit kompozitlerin araba motorlarında kendinden yağlayıcı kompozit olma özelliğini araştırmışlardır. Altmışların başında bu yeni tekniğe ilgi artmış ve elektrolitik yolla elde edilmiş kompozitlerin uygulamaları araştırılmıştır. Bilhassa son 15-20 yılda Ni-SiC ve Ni-PTFE kaplamaların otomotiv endüstrisindeki kullanımı üzerindeki araştırmalar artmıştır.

Teknolojinin tüm sahalarda gelişmesiyle yeni malzemelere artan gereksinim, araştırmacıların elektrokimyasal kompozitlerin ilerideki uygulamalarına umut veren bir bakış açısıyla bakmalarını sağlamıştır (Hovestad, 1994).

Elektrolitik kompozitlerin uygulamaları genellikle partiküller tarafından gösterilen özellikler ile belirlenir. Metal matriks çoğu zaman yalnızca partiküllerin içinde dağılması için bir ortam teşkil eder. SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve elmas gibi sık kullanılan partiküller, vakum kaplama tekniği ile metal altlıklar üzerine tek bileşenli kaplamalar olarak uygulanabilir ancak, karmaşık geometrik şekillerdeki altlıkların kaplanması, homojen bir kaplama eldesi ve metal yüzeyinde güçlü bir yapışma direnci yakalamak oldukça güçtür. Seramik ve metaller arasındaki termal genişleme katsayısı gibi bu iki malzeme grubunun fiziksel özelliklerindeki farklar, metal yüzeye iyi bir tutunma için bir veya birden fazla ara katman gereksinimini doğurmaktadır. Metal matriksli kompozitlerde metal, altlık üzerine tutunmayı sağlar ve partikülleri de bir arada tutar. Elektrokimyasal olarak kaplanmış kompozitlerin uygulamaları bu bağlamda üç ana başlık altında toplanabilir. Bunlar; dispersiyon sertleşmesi, aşınma dayanımı ve elektrokimyasal aktivite olarak belirtilebilir (Hovestad, (1994).

Oksitler, nitrürler, karbürler ve borürler gibi refrakter bileşik partiküller içeren elektrokimyasal olarak kaplanmış kompozitler yalın metalle karşılaştırıldığında, bu kompozitlerde mekanik özelliklerin iyileşmesine kanıt niteliğinde dispersiyon sertleşmesi görülür. Mikro sertlik, yüksek çekme mukavemeti ve akma mukavemeti kayda değer şekilde artarken uzama yüzdesi ise azalır.

Bir malzemedeki dispersiyon sertleşmesi veya mukavimleşmesi, deformasyona karşı dayanımın artması mânâsına gelir. Metallerdeki dislokasyonların hareketleri metalin deformasyonunu kolaylaştırır. Katılmış partiküller (takviye seramik faz) dislokasyon hareketlerini bloke eder ve böylece metal daha mukavim bir hâl alır. Çoğu zaman partiküllerin birlikte kaplanmasından dolayı metaldeki tane incelmesinin, artan sertlik etkisini desteklediği düşünülür fakat şimdiye kadar ayrı bir çalışma olarak deneysel kanıtlarla desteklenmemiştir. Çalışmalarda, tane incelmesi ve partikül takviyesinin sinerjik etkisi üzerinden yaklaşımlarda bulunulmuştur (Hovestad, 1994).

Birçok araştırmada sertlikteki artış, partikül boyutu ve aglomerasyonundaki azalma ile katkı partiküllerin hacimce yüzde miktarının artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde, dislokasyon hareketinin etkili bir şekilde kesilmesi, partikülleri arası mesafenin azalmasıyla açıklanmıştır. Metal matriks içerisinde çok iyi bir şekilde dağılmış küçük partiküllerin yüksek hacimsel oranı bu yüzden optimal sertleşme sağlar. Fakat katılmış partiküllerin hacim oranı ile limitsiz bir dispersiyon sertleşmesi sağlanamayacağı bilinmelidir (Hovestad, 1994).

Kompozit kaplamaların avantajları, özellikle aşınmaya dayanıklı kaplamalar alanında ortaya çıkmaktadır ve çoğunlukla bu sahada endüstriyel uygulanma imkanı bulunmaktadır. Yüksek veya düşük sürtünmeli malzemelere seramik partikül ilavesi, metalik kaplamanın aşınma dayanımını yüksek oranda artırmaktadır. Aletlerin yüzeylerine, motor parçalarına ve hareketli parçaların temas yüzeylerine elektrolitik kompozit kaplamaların uygulamaları, bu malzemelerin kullanım ömürlerini yüksek oranda arttıracaktır (Hovestad, 1994).

BN, elmas, WC, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi sert partikülleri içeren kompozit kaplamalar, tek fazlı metalik kaplamalara göre çok daha fazla abrazyon aşınma direnci göstermektedir. Ramesh Babu tarafından (Babu, 1994), hacimce %3 TiC içeren Ni kompozit kaplama ile yaptığı Taber aşınma testi sonucunda yalnızca metalik nikel kaplamaya göre 4 kat daha düşük aşınma kaybı elde etmiştir. Dispersiyon sertleşmesi görülen kompozitlere benzer bir şekilde aşınma dayanımlı kaplamalar, yüksek konsantrasyonda küçük

partiküllere gereksinim duymaktadır. Kompozit içerisindeki partiküllerin boyutunun azalması, abrazyon aşınması esnasında partikülün kompozit içerisinden daha zor ayrılmasını sağlamaktadır. Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-seramik çifti ile yapılan bir çalışmada katılan partikül miktarının çok fazla olmasından kaçınılması, aksi takdirde kaplamanın gevrek karakter sergilemesi ve aşınma dayanımının azalması durumuna değinilmiştir (Ertan, 2010)

Birbirleriyle izafi hareket halinde bulunan metal yüzeylerindeki aşınmanın azaltılması için kullanılan diğer bir yol da tamamen artırılmış yağlamadır (düşük sürtünme katsayısı). Ni-SiC kaplamalarda, çıkıntılı SiC partiküllerinin kompozit yüzeyinde bir yağlama filmi meydana getirmesinden dolayı metalik nikel kaplamalara göre 2-3 kat daha fazla aşınma dayanımına sahip olduğu benzer çalışmalarla ispatlanmıştır (Ertan, 2010).

Buraya kadar tekniğin diğer geleneksel kaplama tekniklerine nazaran avantajlı yanları ve bir takım uygulamalardaki performans kriterleri üzerine değerlendirmelere yer verilmiştir. Öte yandan elektrolitik yolla metal-seramik çiftlerinin birkaç on yıldır uygulanan bir metot olduğunu varsayarsak, bu süreçte araştırmacıların çoğunlukla seramikleri metallerle birlikte doğrudan kaplama eğiliminde oldukları açıkça öne çıkmaktadır. Yani kaplamada metal matriks içerisinde dağılması beklenen muhtelif boyutlardaki seramik partiküller, elektrolit içerisinde çeşitli yöntemlerle süspanse edilerek katot tarafında ana metal ile birlikte kaplanmaktadır. Tabi ki bu yöntem, partiküllerin mevcut elektrolit içerisindeki yüzey özelliklerinden dolayı bazı dezavantajları beraberinde getirmektedir. Son zamanlarda bazı gruplar yöntem üzerinde bir takım modifikasyonlarla bu çalışmada da ele alınan ve bahsedilen dezavantajlı durumu bertaraf edebilecek yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Bu teknik yerinde faz dönüşümlü metot olarak anılmakta ve kompozit kaplamalardaki takviye yapının (seramik fazlar) çoğunlukla ilave işlemlerle (elementler ve/veya bileşikler arasındaki ekzotermal reaksiyonlar) kaplama metali içerisinde dönüşümünü ifade etmektedir. Bu yaklaşımla, geniş bir aralıkta matriks metaller (alüminyum, titanyum, demir, nikel, krom ve bakır gibi) ve ikincil faz partikülleri (borürler, nitrürler, karbürler, oksitler veya bunların karışımları) ile kompozit yapıların oluşturulması

mümkündür. Bu yöntemle üretilecek nano boyutta, kararlı seramik takviyeler malzemeye üstün mekanik davranış niteliği kazandıracaktır.

Yerinde faz dönüşümlü tekniğin avantajlarını diğer geleneksel tekniklerle karşılaştırmalı olarak incelemek gerekirse;

- doğrudan üretim metodunda takviye faz, kompozit üretimi öncesinde ayrı olarak elde edilmelidir. Bu durumda takviye fazın boyutu başlangıç partikül boyutundan dolayı sınırlandırılmıştır ve pratik uygulamalarda nadiren mikron altı ölçekte olup, çoğunlukla birkaç mikron civarındadır.
- doğrudan üretim tekniğindeki bir diğer dezavantaj da partikül-matriks ara yüzey reaksiyonlarıdır. Ayrıca takviye malzemenin yüzey yapısı ve kirlenici etkenlerden kaynaklanabilecek zayıf ıslatılabilirlik kabiliyeti de karşılaşılabilecek muhtemel bir başka olumsuzluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna karşılık yerinde faz dönüşümlü sistemlerde hem yüksek ara yüzey uyumu elde edilebilir, hem de yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık gösteren ince seramik partiküller yapıda homojen olarak dağılabilmektedirler ki bu durum üstün mekanik özellikleri beraberinde getirmektedir.

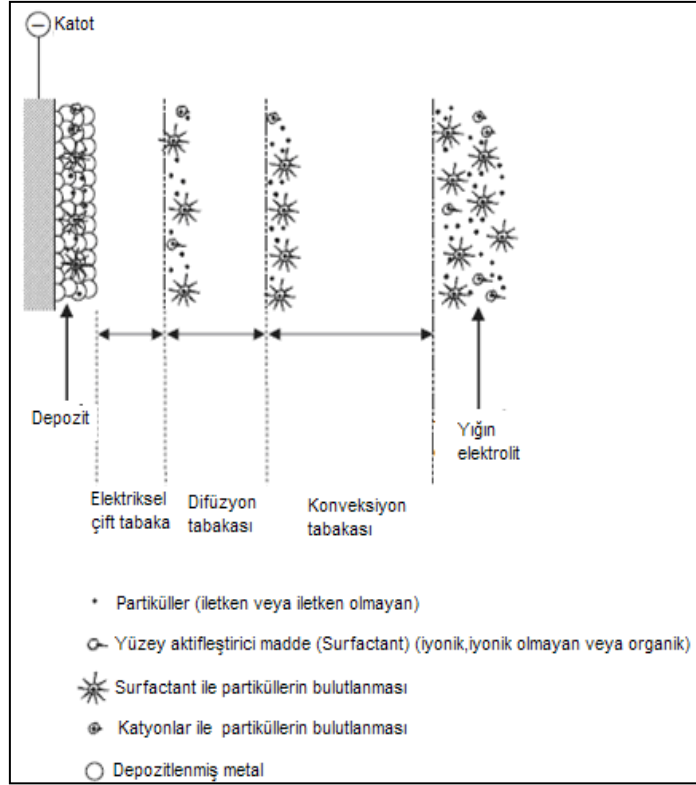
### ***2.3.1 Tekniğin Temel Prensipleri***

Partiküllerin metallere birlikte kaplanması üzerine birçok teori ortaya atılmıştır. Bu teoriler genelde iki grupta toplanmaktadır ve birincisi büyük partiküllerin diğeri ise daha ufak ve çoğunlukla nano boyuttaki partiküllerin hareketleri üzerine temellendirilmiştir (Gogotsi, 2006)

Şekil 2.3'te nanopartiküllerin elektrokimyasal metotla metallere birlikte kaplanmasına ait en yaygın teori şematize edilmektedir. Low ve ekibi araştırmalarında (Low ve diğ., 2005) bu teoriyi beş aşamada şu şekilde tanımlamışlardır.

- Partiküller üzerinde iyonik bulutların oluşması,
- Katoda doğru taşınım (konveksiyonel) hareketi,
- Hidrodinamik sınır tabakası içinden difüzyon,
- Konsantrasyon sınır tabakası içinden difüzyon ve

- Partiküllerin metale yapıştığı yerde (katotta) adsorpsiyon.



Şekil 2.3 Metal matriks içindeki partiküllerin birlikte kaplanma mekanizması (Low ve diğer., 2005)

### 2.3.2 Etki Eden Faktörler

Elektrolitik kaplamada akım şiddetinin yerine elektrotların birim yüzeyinden geçen akım şiddeti yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ifade akım yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır ve şu şekilde hesaplanır (Ertan, 2010):

$$d = i(\text{amper}) / s(\text{dm}^2) = [\text{amp} / \text{dm}^2] \dots \dots \dots 2.6$$

Akım yoğunluğu değeri bu işlemler için en etkin parametrelerden biri olarak belirtilebilir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişme arasında nicel bir ilişki vardır. Bu ilişki Faraday kanunlarında önceki bölümlerde açıklanmıştır.



Kaplamanın yapısı üzerindeki etkenlerden bir diğeri ise banyo bileşimi ve yapısıdır. Banyo bileşimi, kristallerin oluşum hızını doğrudan etkiler. Kristallerin oluşum hızı mümkün olduğunca büyük olduğunda ince yapılı ve temel metalle yüksek uyum gösteren, sağlam bir kaplama elde edilebilmektedir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyodaki kaplanacak malzemeye hareket verilebilmektedir. Bu işlem genellikle iş parçasının hareket ettirilmesiyle sağlanmaktadır. Ayrıca banyonun belirli aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Bazı banyolarda da elektrolite düşük basınçla hava tatbik edilerek elektrolitin hareketi sağlanır. Burada dipteki tortuların devamlı sirkülasyondan etkilenerek kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır (Ertan, 2010).

Çoğu kaplama banyosunda karıştırma aşağıdaki yöntemlerden biriyle yapılır:

- Katot hareketi, yatay, düşey veya dönerek olabilir,
- Çözeltinin içine gaz üfleme (en çok hava kullanılır),
- Pervaneyle karıştırma,
- Çözelti pompalama ve
- Ses veya ultrasonik (ses üstü) titreşimler.

Kaplama banyosunda karıştırma kullanmanın temelde üç amacı vardır. Bunlar;

- Banyonun her yerindeki sıcaklığın aynı olmasını sağlamak,
- Metal iyonlarını kaplanacak malzemenin yüzeyine getirmek ve
- Katot difüzyon filminde biraz değişiklik yapmak olarak sıralanabilir.

Qu ve takımı yaptıkları araştırmada (Qu, 2004) birlikte kaplama işlemini ultrasonik titreşim uygulayarak yapmışlar fakat titreşimin uygulanmasıyla kompozit kaplamada lifçik (*whisker*) oranının azaldığını görmüşlerdir çünkü ultrasonik titreşimin uygulanması elektrolit içindeki lifçiklerin çarpışmasına neden olmuş, bu nedenle de kaplama daha düşük lifçik oranı elde edilmiştir. Dolayısıyla ultrasonik titreşim frekansında optimum bir düzey olabileceği, elektrolitik kompozit kaplama teknolojisi için göz ardı edilmemesi gereken bir diğer parametredir.

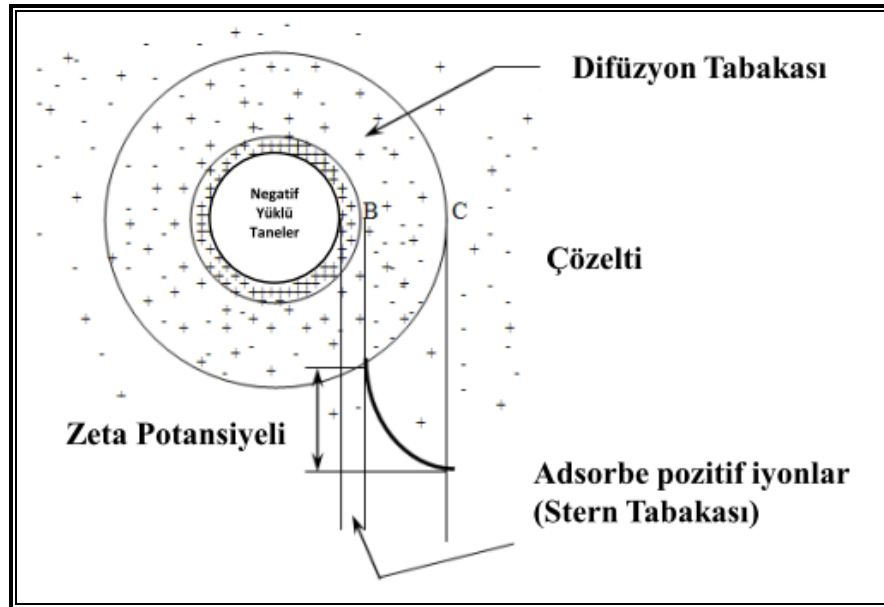
Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu arttırdığından kristallerin oluşum hızını arttırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilebilir fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda oluşacaktır. Bu nedenle optimum sıcaklık ayarlanmalı ve işlem süresince mutlaka sabit kalması sağlanmalıdır (Ertan, 2010).

Elektrolitler ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay banyoları) ya da alkali karakterde (çinko, kadmiyum, pirinç, altın ve gümüş banyoları) hazırlanırlar. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini etkileyecek ve kalitesini bozacaktır. pH'ın bilinmesi uzun süreli kullanımlarda banyo kontrolünün ve bozulan banyoların elektrolit dengelerinin sağlanması için önemlidir (Ertan, 2010).

Partiküllerin zeta ( $\zeta$ ) potansiyelleri özellikle elektrolitik kompozit kaplama teknolojisinde önemli parametrelerden biridir. Zeta potansiyeli basit bir ifadeyle taneler arasındaki itme veya çekme değeri olarak ifade edilebilir. Zeta potansiyeli ölçümü partiküllerin dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belirli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur.

Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısmı tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyeli değerleri belirler (Ertan, 2010).

Başka bir ifadeyle zeta potansiyeli kavramını açıklamak gerekirse; daha önce de belirtildiği gibi, kolloidal tanecikler dispersiyon ortamında iyon adsorbe ederek pozitif veya negatif olarak yüklenirler. Her tanecik pozitif ve negatif yüklü oluşuna göre aksi yöndeki iyonlarla çevrelenebilir. Tek tabakalı (monomoleküler) bir yapı oluşur. Bu tabakanın etrafında da taneciğe bağlı olmayan, hareketli ikinci iyon tabakası yer almaktadır. Bu tabakaya Helmholtz çift tabakası veya hareketli difüze çift tabaka denir. Tanecik yüzeyine yapışmış olan elektriksel tabakanın potansiyeline elektrotermodinamik potansiyel veya Nernst potansiyeli denir. Çift tabakanın dışında da pozitif iyonların negatif iyonlara eşit olduğu nötral bir alan vardır. Teknik olarak, taneciğin yüzeyi ile bu nötral bölge arasındaki potansiyel fark zeta potansiyeli olarak tanımlanmaktadır (bkz: Şekil 2.4).

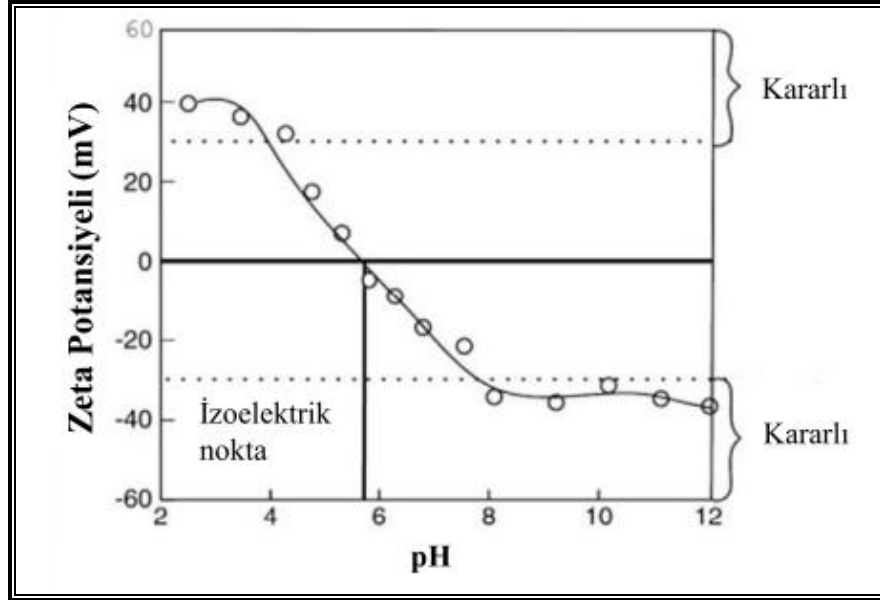


Şekil 2.4 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Çelebi, 2009)

Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok sistemde  $H^+$  iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH'ya bağlıdır. Şekil 2.5 bu ilişkiyi şematik olarak göstermektedir.

Zeta potansiyeli değeri zetametre ile ölçülür, birimi milivolttur ve kolloidal dağılımların kararlılığının (stabilitesinin) değerlendirilmesinde önemlidir. Bu değer

ne kadar yüksek olursa, kolloidal dağılımların kararlılığı da o kadar iyidir. Emülsiyonlarda genellikle  $\pm 30-50$  mV olması istenir.



Şekil 2.5 Zeta potansiyelinin pH değerine bağlılığını gösterir şematik (Evcin, 2011)

Yüklü bir yüzeyin sıvı faz içindeki hareketi dört elektrokinetik olayla ölçülebilir. Bunlar elektroforez, elektroozmoz, tek yönlü, düzenli akış (*streaming potential*) ve sedimentasyon potansiyelidir. Bunlardan elektroforez, bir kolloidal çözelti içindeki taneciklerin, uygulanan bir elektrik alanın etkisi altındaki hareketidir. Tanecikler zıt yüklü elektrotlara doğru (anot ve katot) göç ederler. Tanecik üzerindeki yükün bir fonksiyonu olarak, taneciğin göç etme hızı bir ultramikroskop ile gözlenir (Çelebi, 2009).

Burada kolloidal sistemlerin kararlılığından bahsetmek mümkündür. Kolloidal taneciğin üzerindeki yükün varlığı ve büyüklüğü sistemin kararlılığında önem taşımaktadır. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agrega (topaklaşma) oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılmaktadır (Evcin, 2011).

Kararlılık başlıca iki yolla sağlanır. Bunlar;

- Dağılan taneciklerin elektrik yüklü olmalarının sağlanması,

- Her dağılan taneciğin koruyucu bir madde ile kaplanması (koruyucu kolloid etkisi) olarak sıralanabilir.

Bu etki Brown hareketi nedeni ile çarpışan taneciklerin birleşmelerini önler ve yalnızca liyofilik kolloidler için önemlidir. (Bu tip kolloidler dispersiyon ortamını severler ve kolayca kolloidal dağılımlar veya solları oluştururlar. Eğer dispersiyon ortamı su ise, bu sistemlere hidrofilik kolloid-hidrosol denir). Liyofobik kolloidler termodinamik açıdan dayanıklı değildir (Dispersiyon ortamı ile dispers faz arasındaki etkileşme çok azdır veya hiç yoktur. Dispersiyon ortamını sevmezler. Liyofobik materyaller genellikle hidrofobiktirler. Yani suyu sevmezler). Liyofobik kolloidal dağılımlardaki tanecikler ancak yüzeylerindeki elektrik yüklerinin varlığı ile kararlı hale getirilirler. Benzer yükler, taneciklerin koagülasyonunu önler. Liyofobik kolloidlere ilave edilen az miktardaki yüzey aktifler (*surfactant*) taneciklerin yüklenmesine neden olur ve böylece kararlılık sağlanır. Tanecik yüzeyine adsorbe olabilecek miktarın üzerinde yüzey aktif ilavesi zıt yüklü iyonların birikimi ile sonuçlanır. Bu da zeta potansiyelini kritik değerinin altına düşürür. Elektrolitler taneciklerin elektrik yüklerini azaltarak, zeta potansiyellerini düşürür ve çökmelerine neden olur. Ayrıca kolloidal dağılımların koalesans (yığılma) ve koagülasyonlarına da etki ederler.

Zeta potansiyeli ile çözeltinin iyonik kuvveti arasındaki ilişki Schutze-Hardy kuralı ile açıklanır. Bu kurala göre zeta potansiyeli, iyonik kuvvetin karekökü ile orantılıdır. Çöktürme kabiliyeti iyonların değerlikleri ile birlikte artmaktadır. Hidrofilik kolloidler çöktürme yeteneğine göre anyon ve katyonların sıralanması Hofmeister Serisi olarak bilinir. Sıralama şu şekildedir:

- Katyonlar:  $Mg^{+} > Ca^{+} > Sr^{+} > Ba^{+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$
- Anyonlar:  $Sitrat^{-} > Tartarat^{-} > Sülfat^{-} > Asetat^{-} > Klorür^{-}$

Meguno ve grubu önceki araştırmacılar tarafından da önerilen partikül yüzey şarjı için kantitatif bir değer olan zeta ölçümünü etkin bir parametre olarak kabul etmişlerdir. Yüksek pH değerlerinde  $\alpha$ -SiC ve  $\gamma$ -SiC'ün zeta potansiyeli değerleri

negatif durumdadır fakat pH'ın düşmesiyle potansiyel artmakta ve düşük pH değerlerinde pozitifeye yaklaşmaktadır (Hovestad, 1994).

Lee ve Wan, seyreltilmiş bakır sülfat banyosu içerisindeki  $Al_2O_3$  partiküllerinin  $\zeta$ 'sını araştırmıştır. Bakır sülfat banyosunun konsantrasyonu arttıkça ve banyonun pH değeri düştükçe  $\alpha-Al_2O_3$  ün  $\zeta$  değeri pozitif olmuş, buna rağmen  $\gamma-Al_2O_3$ 'ün  $\zeta$  değeri ise negatif olmuştur. Bu durum,  $\alpha-Al_2O_3$  partiküllerinin  $\gamma-Al_2O_3$  partiküllerine göre neden daha fazla kaplanabildiğini açıklamaktadır (Hovestad, 1994).

Kaplamanın kalitesi üzerine yine bir başka parametre olarak bahsedebileceğimiz temel metalin etkisi büyüktür. Örneğin döküm bir parçanın kalitesi çok önemlidir, soğuk ve itinasız bir dökümde yapı gözenekli ve süngerimsi olduğundan kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu durum kaplamanın kötü olmasından değil, temel metalin bozuk oluşundan kaynaklanmaktadır. Elektrolitlerin yapısına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu bilinmektedir (Ertan, 2010).

Ayrıca kaplanan metalin tane büyüklüğü çok önemlidir çünkü kaplamanın çoğu özelliğini etkiler. Sertlik, pürüzlülük, parlaklık, deforme edilebilirlik, kuvvet-gerilme, korozyon ve aşınma gibi fiziksel özellikler tane boyutuna göre değişir. Dekoratif kaplama için en önemli özellik kuşkusuz parlaklıktır. Endüstriyel veya mühendisliğe yönelik kaplamalarda ise diğer özellikler daha önemlidir. Metali oluşturan kristal taneleri büyük olursa genellikle metal hem daha yumuşak olacak, hem de donuk ve pürüzlü görünüme sahip olacaktır. Eğer taneler daha ince olursa metal daha sert, pürüzsüz ve parlak olacaktır. Gözeneklilik de endüstriyel kaplamada önemlidir. İnce tane yapıları kaplamaların, kaba yapıları göre daha az gözenekli olması beklenmektedir (Ertan, 2010).

Elektrolitik olarak elde edilen bir metal tabakasının biçim ve yapısı yalnız metal cinsine değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Bununla beraber işleme etki eden çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilir. Buna göre işlem katotta bir metalin çökmesi, bir tür kristalleşme olarak düşünülebilir, dolayısıyla çöküntünün özellikleri kristalin

yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Eğer kristal tanelerinin büyüme hızları bunların oluşum hızından çok daha büyük ise kaplama büyük taneler halinde, aksi halde küçük taneler halinde oluşur. Demek oluyor ki, tanelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda, küçük taneler meydana gelir, küçük taneli yapı gayet düzgün ve ince bir tabaka sağlar (Ertan, 2010).

Elektrokaplama işlemi esnasında kristal oluşumu iki adımda meydana gelir. Bunlar;

- i) Temel metalin üzerinde kristal çekirdeklerinin oluşumu ve
- ii) Çekirdeklerin büyümesidir (Verhoeven, 1975).

Çekirdekleşme teorisi temelde Volmer ve Weber'in çalışmalarına dayanmaktadır. Teoriyi anlamak için homojen çekirdekleşme olayını incelersek, burada oluşacak çekirdeğin yüzey/hacim oranının öneminden bahsetmek mümkündür. İlk küçük çekirdekçiklerin olduğu durumda hacmine göre büyük yüzey alanına sahip yapılarda yüzey enerjisi bir bariyer vazifesi görmektedir. Yüzey enerjisi ve hacim serbest enerjisinin çekirdek yarıçapının fonksiyonu olarak değişimi irdelenirse, burada kritik bir yarıçapta toplam serbest enerjinin maksimum olduğu görülür. Bu kritik yarıçapın altındaki çekirdekler diğerlerinin büyümesi pahasına zamanla yok olurken, kritik yarıçapın üzerindeki çekirdekler net toplam serbest enerjilerini hacimsel büyüme göstererek düşürürler ve çekirdek oluşumunu takiben çekirdek büyümesi gerçekleşmiş olur. Bahsi geçen teori çalışmanın temel yapısını oluşturmadığı için detaylarına yer verilmemiş olup, literatürde fazlasıyla ayrıntılı bilgi olduğunu söylemek mümkündür (Verhoeven, 1975).

Bir başka özellik olarak elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde homojen kalınlıkta olması gerekmektedir. Düzgün olmayan, dekoratif amaçlı şekillendirilmiş bir malzeme üzerinde oldukça düzgün bir kaplama elde edilebilmesi için elektrolitin gösterdiği özelliğe dağılma gücü denmektedir.

Dağılma gücü, son yıllarda kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş malzeme ya da objenin çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu iki deyim pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan, dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde, anoda daha yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Zira, Ohm Kanunu'na göre, anoda yakın olan noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda, bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir elektromotor kuvveti meydana gelir ki bu, sözü edilen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılık gelir. Bunun sonucu olarak, anoda uzak olan nokta hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olursa, anoda yakın noktalar kaplama aldıkça elektroda daha çok yaklaşmış olacağından kaplama saçaklı olur.

Çözelti iletkenliğinin yüksek olması sonucunda polarizasyon artmaktadır. O halde, iletkenliği fazla olan elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırırsa da, polarizasyonu daha fazla arttıracağından kaplama gücünü azaltmış olur. Mandich ve Dennis çalışmalarında (Mandich ve Dennis, 2001) polarizasyonun öneminden bahsetmişlerdir, yüksek polarizasyonda metallerin süspanse partiküllerle birlikte kaplanmasının mümkün olduğunu ve böylece parlak ve kalın kaplamaların elde edilebileceğini belirtmişlerdir (Ertan, 2010).

Son bir etken parametre olarak akım tipinden bahsetmek yerinde olacaktır. Elektrolitik kaplama tekniğinde birden fazla akım tipi kullanılabilir. Bunlar doğru akım (DC), basamaklı akım (PC, *pulse current*) ve ters basamaklı akım (PRC)'dir. Huang, Lin ve Liao çalışmalarında (Huang ve diğer., 2006) doğru ve basamaklı akım tipinde elde ettikleri krom kaplamalı malzemelerini özellikleri yönünden karşılaştırmışlardır, PC akım ile yapılan kaplamaların DC akımla yapılanlara göre daha düşük yüzey çatlağı yoğunluğu olduğunu ve PC ile yapılan kaplamaların korozyon dayanımının DC ile yapılanlara göre daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Bunun yanında PC ile yapılan kaplamaların DC ile yapılan kaplamalara

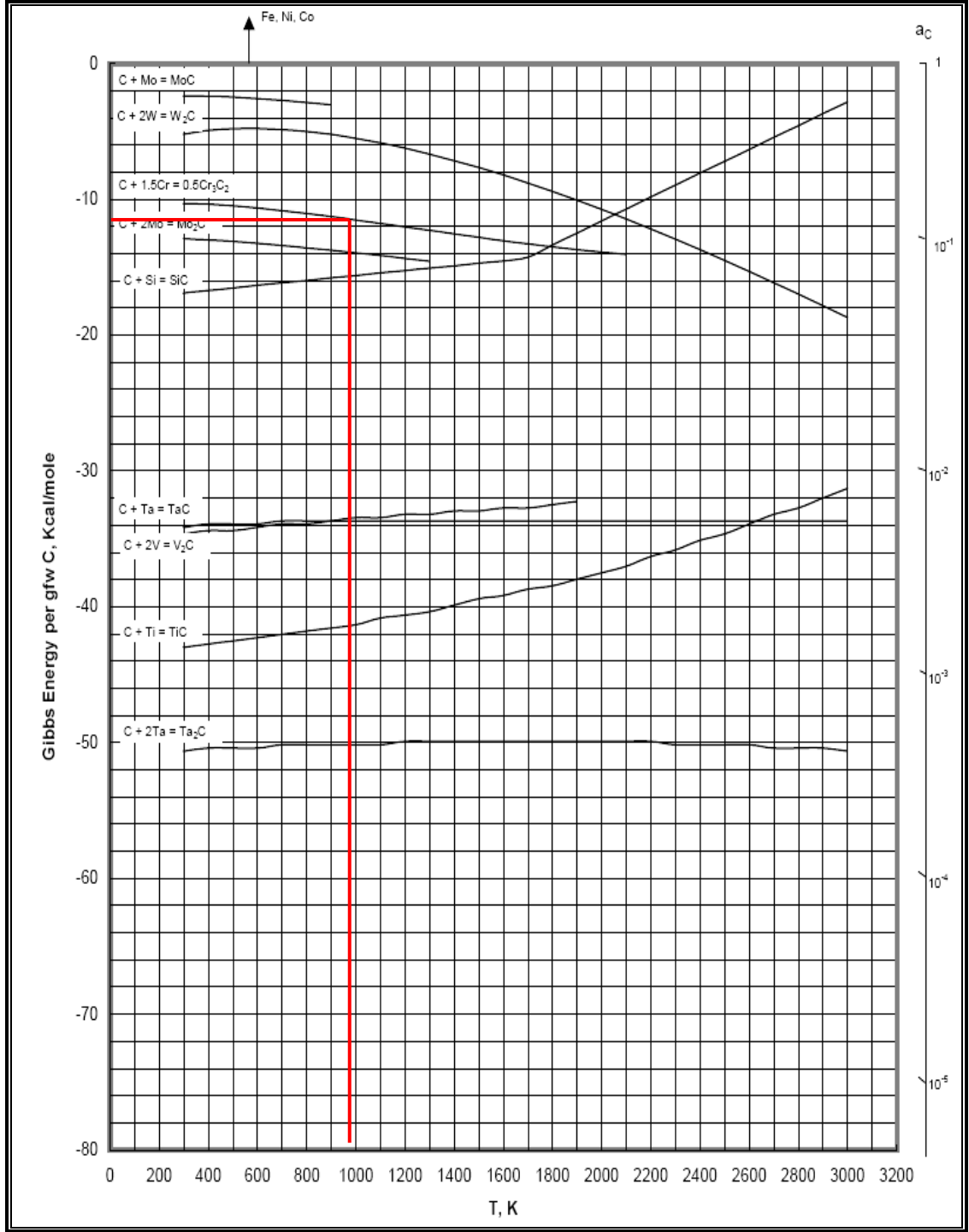


göre daha kolay pasifize olabildiğini görmüşlerdir ancak pratikte basamaklı akım tipinde kaplama yapmak günümüz koşullarında ilave yatırım maliyetleri getireceğinden çokça tercih edilmemektedir.

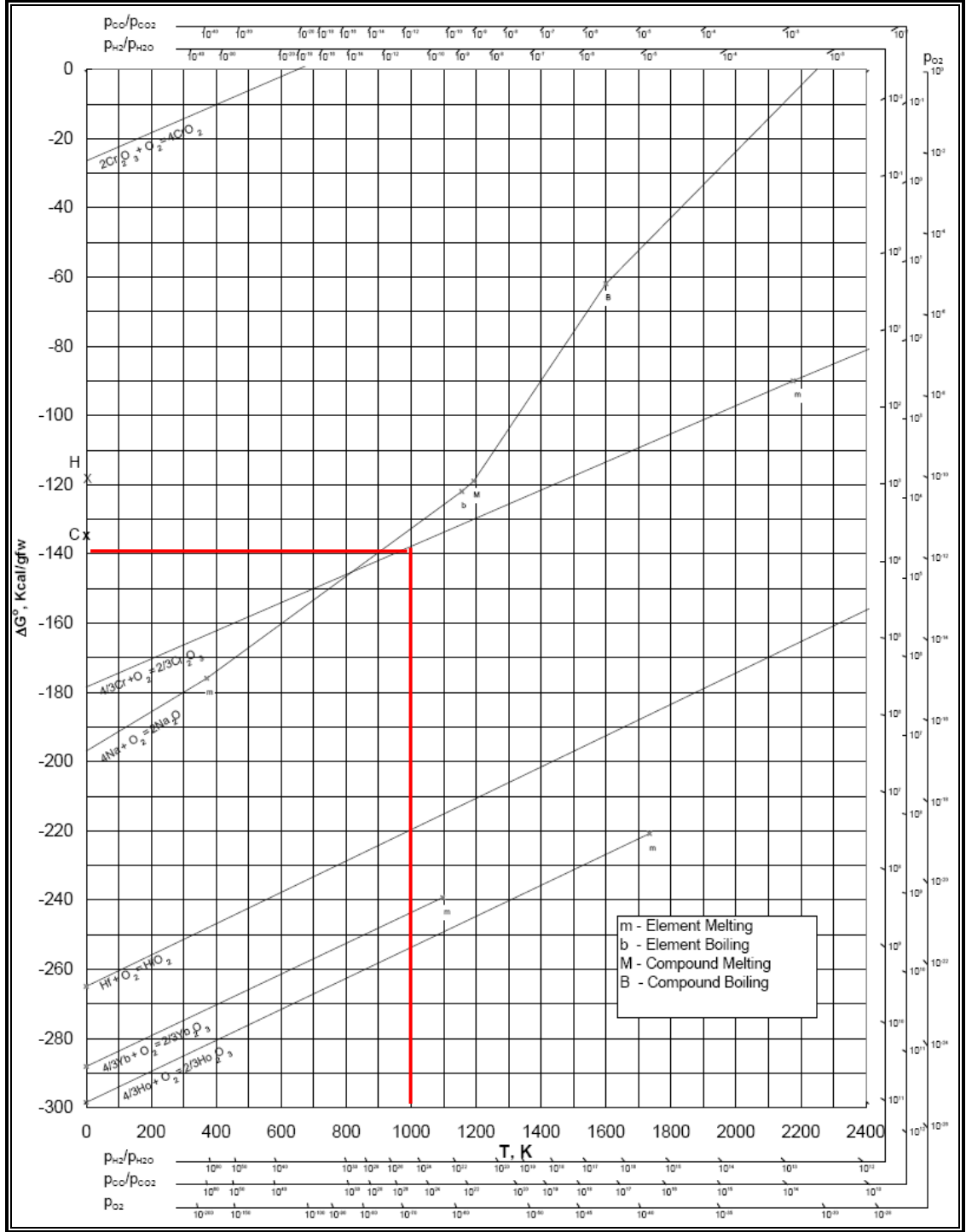
## 2.4 Isıl İşlem ve Oksit Büyüme Mekanizmaları

Bu çalışmanın amaçlarından biri de metal matriks ile uyumlu karbür fazlar yaratarak son ürünün sertlik, aşınma direnci gibi özellikleri başta olmak üzere kompozit kaplamalı malzemelerin mekanik özelliklerinin artırılmasıdır. Bu kapsamda çeşitli karbon kaynakları kullanılarak birlikte kaplama yöntemiyle metal-karbon kompozit yapıların oluşturulması ve ilave ısıl işlemler ile metal-metal karbür (krom-krom karbür,  $Cr-Cr_xC_y$ ) ikili sistemlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Ancak ısıl işlem çalışmalarında bilinmesi gereken birkaç temel nokta vardır. Bunlar da ısıl işleme tabi tutulan malzemenin ya da sistemdeki tüm diğer bileşenlerin oksit, nitrür, karbür gibi yapılarının farklı sıcaklık ve ortam şartlarındaki kararlılıklarıdır. Bahsi geçen işlemler için çıkış noktası, bu bileşenlerin değişen sıcaklıkla beraber serbest enerjilerindeki azalış veya artışlarıdır. Bu eğilim, ısıl işlem neticesinde elde edilecek yeni faz yapılarının hangi yönde oluşacağını önceden kestirilmesi için önemlidir ve “Ellingham Diyagramları” olarak ifade edilen, her sistem için sıcaklığın fonksiyonu olarak bu sistemin serbest enerjideki değişimini gösteren özel eğriler ile gösterilmektedir. Şekil 2.6, Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 sırasıyla bazı karbürler, oksitler ve nitrürler için sıcaklığın fonksiyonu olarak oluşum Gibbs serbest enerjisini vermektedir. Bu eğrilerin pratik uygulamaları ile ilgili bilgilere deneysel çalışmalar kısmında detaylı olarak yer verilmiştir.

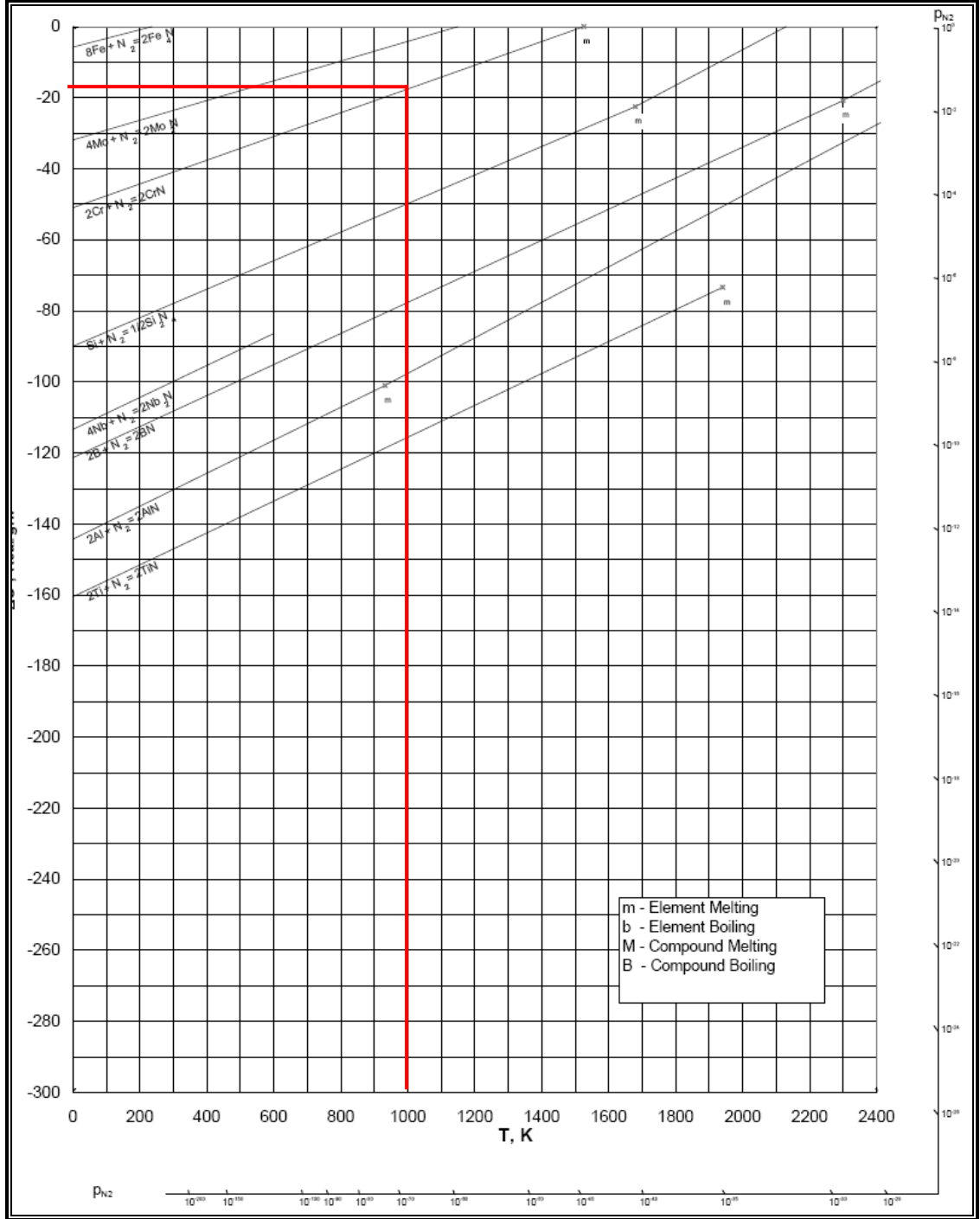
Çalışmalarımız azot atmosferinde yapılan testlerde karbür fazların yanında nitrür fazların da elde edildiğini göstermiştir. Burada önemli bir etki kompozit kaplamaların yüzeyinde nitrür veya karbür fazların büyüme mekanizmalarıdır. Şekil 2.9 ve Şekil 2.10, oksit büyüme mekanizmalarını göstermektedir (Roberge, 2000).



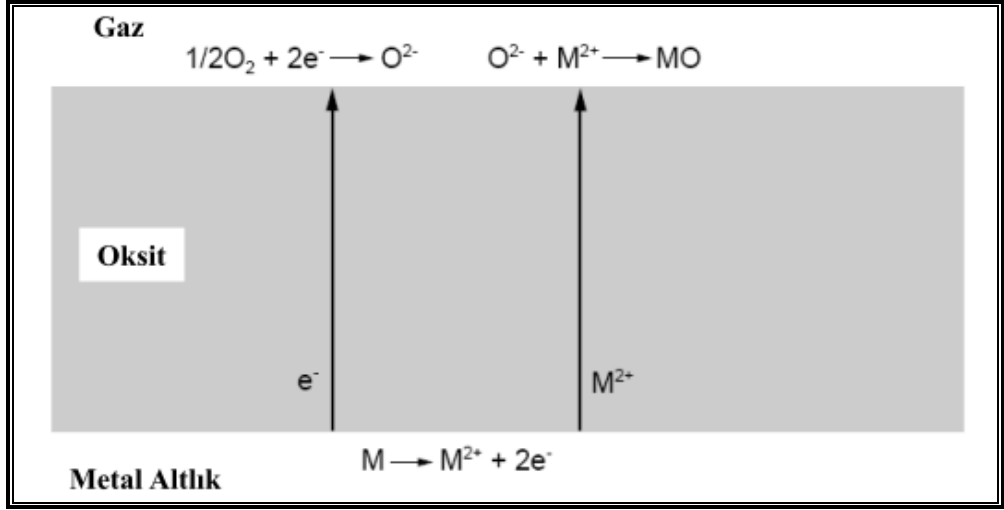
Şekil 2.6 Bazı karbürler için oluşum Gibbs serbest enerjisi



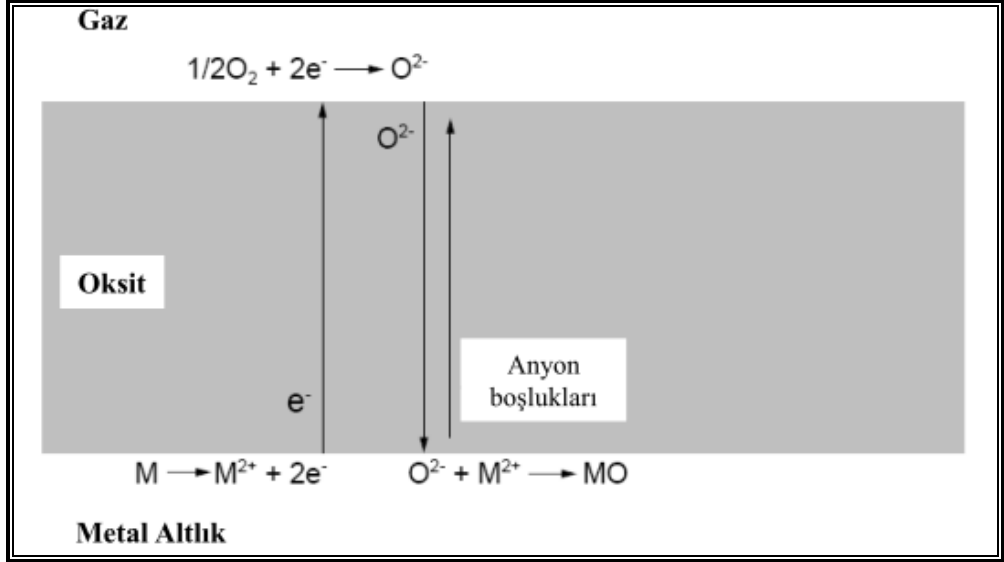
Şekil 2.7 Bazı oksitler için oluşum Gibbs serbest enerjisi



Şekil 2.8 Bazı nitürler için oluşum Gibbs serbest enerjisi



Şekil 2.9 Oksit-gaz ara yüzeyinde büyümenin şematik gösterimi (Roberge, 2000)



Şekil 2.10 Metal-oksit ara yüzeyinde büyümenin şematik gösterimi (Roberge, 2000)

Yukarıdaki şekillerden de görüleceği gibi büyüme mekanizması iki tipte gerçekleşebilmektedir. Çalışmamızda bu büyüme mekanizmasının yüzey nitrür fazları için ilk tiptekine benzer şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Mekanizmanın ayrıntılarına ve görsel sonuçlarına ilgili deneysel kısımda detaylıca yer verilmiştir.

## 2.5 Metalik Kaplamalarda Mekanik Özellikler ve Korozyon Davranışı

Elektrolitik metal kaplama başlığı altında dört tabaka olarak basitçe tanımlanan ve Şekil 2.2’de şematize edilen bölgelerin kaplama yapısında hangi özellikler üzerinde etkin olduklarını incelemek deneysel çalışmaların amacının daha etkin bir şekilde anlaşılması açısından yerinde olacaktır.

İlk tabaka altlık olarak tanımlanmıştır ki burada hidrojen gevrekliği etkisi görülebilir. İkinci bölge altlık-kaplama arayüzeyi olarak tanımlanmıştır. Bu bölgede kaplama-altlık ara yüzeyindeki adezyon (tutunma) ön plana çıkmaktadır. Üçüncü tabaka kompozisyon ve mikro yapının özelliklerini belirlediği kaplamanın kendisidir ve gerilmeler, faz dönüşümleri, tane büyümesi gibi etkenler bu bölgedeki özellikleri dorudan ilgilendirmektedir. Dördüncü ve son bölge ise korozyon ve aşınma gibi dış ortam etkilerine maruz kalan kaplama-çevre ara yüzeyidir. Açıkçası, bir çok etken tek bir bölgenin özelliklerinden çok daha etkilidir denilebilir. Örneğin; altlık malzemedeki gözeneklilik ve/veya gerilmeler kaplama özelliklerine etki edebilmekteyken (korozyon direnci gibi), alaşım elementlerinin yüzey difüzyonu malzemenin aşınma ya da korozyon davranışını beklenmedik şekilde değiştirebilir. Bu durum tıpkı mevcut çalışmada da olduğu gibi bazen istenilen bir özellik olabilirken, bazen de özellikleri olumsuz yönde etkileyebilecek bir dezavantaja dönüşebilmektedir.

Bir takım özellikleri ve etkilerini kısaca incelemek gerekirse, bunlardan hidrojen gevrekliği en sık rastlanılan ve etkin etkilerden biridir. Bu etki çoğunlukla hidrojen kaynaklı hasara duyarlı oldukları için çelik altlıklar üzerinde gözlemlenmektedir. Hidrojen gevrekliği genel ifadesi atmosferde gaz olarak bulunan veya alaşım içerisinde katı eriyik element halinde bulunan hidrojenden kaynaklanan geniş ölçekli bir hasar tipidir. Nikel, titanyum, alüminyum ve hatta akımsız bakır kaplamalarda bu etki gözlemlenebilmektedir (Özkan, 2006).

Adezyon, birleşik iki malzeme arasındaki kimyasal veya fiziksel tutunmayı ifade etmektedir ve bu iki yüzeyin tamamen ayrılması için gerekli kuvvetle ilişkilidir.

Kohezif kuvvetler ise bu iki malzemeden herhangi birinde kendi içinde tutunmaları kapsamaktadır. Standart, adezyonu iki yüzeyi bir arada tutan ya valans kuvvetleri, ya mekanik kuvvetler ya da her ikisinin birlikte olduğu etki olarak tanımlar (ASTM D907-12a). Bu etki, üç temel faktöre bağlı makroskobik bir özelliktir. Bunlar;

- ara yüzey bölgesindeki bağlanma,
- bu bölgenin tipi (kalıntı gerilmelerin büyüklüğü ve dağılımlarını da içermektedir),
- bu tabakada hasara neden olan kırılma mekanizmasıdır (Özkan, 2006).

Adezyona eşdeğer başka bir büyük etki çoğu zaman göz ardı edilen ara yüzey temizliğidir. Adezyon hasarında bağlanma, bazen kırılma mekanizmasından daha önemlidir. Bu filmlerde kimyasal bağlanma çok kuvvetli olmasına rağmen iç gerilmeler adezif hasara neden olabilmektedir. Hatta ara yüzey morfolojisi kuvvetli bir tutunmaya rağmen kolay hasar sebebi olabilmektedir.

İyi bir ara yüzey tutunması;

- ara yüzey bölgesinde kuvvetli bir bağlanma ve
- hem içsel, hem de uygulanan gerilmeler bakımından düşük gerilme dağılımları gibi etkenlere doğrudan bağlıdır.

Yine bu bölgedeki difüzyon olayı, esasında sistemin konsantrasyon gradyanını elimine edip bir denge durumuna gelme eğilimidir ancak bazen yapısal özelliklerin değişmesine ve bozulmasına neden olabilir. Difüzyon kaynaklı potansiyel sorunların minimize edilmesi veya önlenmesinde bariyer kaplamaların kullanılması etkin yöntemlerden biridir. Ancak bazı durumlarda difüzyon, kaplamaya uygulamada bazı avantajlar sağlayabilmektedir. Örneğin alaşım kaplamaların eldesinde veya difüzyon kaynağında benzer ya da benzer olmayan metallerin uyumlu bağlanmalarına yardımcı olmaktadır.

Elektrolitik kaplamaların özellikleri geniş bir uygulama aralığında önem arz etmektedir. Malzeme biliminin temel konsepti malzemelerde yapı-özellik arasındaki ilişkidir. Bu durum hem kütleli hem de kaplamalı malzemeler için geçerlilik göstermektedir (Rickerby ve diğer., 1989). Burada ince filmlerin süneklik, dayanım

gibi özelliklerinin ölçülmesi, mukavemet ve tane boyutu arasındaki ilgiyi açıklayan Hall-Petch ilişkisi veya çeşitli safsızlıkların özellikler üzerindeki etkileri akla gelmektedir.

Bilindiği üzere tüm malzemelerin özellikleri onların yapıları ile açıklanmaktadır. Küçük yapısal farklılıklar diğer malzemelerde olduğu gibi elektrolitik kaplanmış metallerin özelliklerinde de büyük etkilere neden olabilmektedir. Kaplamalarda yönlenme önemli bir yapısal parametre olduğu gibi şekil alabilirlik, korozyon direnci, aşınma dayanımı, gözeneklilik ve diğer fonksiyonel özelliklerin çeşitli uygulamalar için nasıl en uygun seviyeye getirilebileceği esas konudur.

Gözeneklilik elektrolitik kaplamalarda süreksizliklerin temel kaynağıdır denilebilir. Aksi yapılar kaplamalarda korozyon direncini, mekanik özellikleri, elektriksel özellikleri ve difüzyon karakteristiklerini gözle görülür seviyede etkileyecektir. Bu yapının temel etkenleri incelendiğinde sorunun altlık, kaplama çözültisi, operasyon şartları veya kaplama ön işlemleri kaynaklığı olduğu karşımıza çıkmaktadır. Gözenekliliği minimize etmenin en etkin yolu esas kaplamadan önce bir alt kaplama tabakası yaratmak olabilirken tıpkı mevcut çalışmada olduğu gibi altlık-kaplama ara yüzeyinde bir geçiş bölgesi oluşturulması da tercih edilebilir yöntemlerdendir.

Bir başka etken olarak kaplamalarda kalıntı gerilmeler özellikleri olumsuz yönde değiştirebilmektedir. Kaplamalı yapıdaki gerilmeleri minimal seviyeye çekmek için tercih edilebilecek birkaç alternatif; uygun altlık seçimi, uygun kaplama çözültisi seçimi, çözültide çeşitli takviyelerin kullanılması veya yüksek operasyon sıcaklıklarında kaplamaların elde edilmesi olarak sıralanabilir. Gerilmeler konusunda bir takım teoriler ortaya atılmış ve halen savunulmaktadır, ancak bunlardan hiçbiri tüm durumu özetlememektedir. Özellikler üzerinde baskın bir etken olarak kalıntı gerilmelerin ölçülmesinde en basit bant tekniğinden daha karmaşık metotlara birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu çalışmada bahsi geçen yöntemlerden X-ışınları ile kalıntı gerilmelerin ölçülmesi ve özellikler üzerine etkileri deneysel çalışmalar kısmında yeterli seviyede incelenmiştir.



Metalik kaplamalarda korozyon hadisesi ise metalurjik, elektrokimyasal, fizikokimyasal ve termodinamik etkiler altında çok değişkenli bir durumdur. Özellikler bazında korozyonu diğer özelliklerden ayrı tutmak pratikte çok fazla mümkün olmamaktadır. Öyle ki; kullanılacağı yere uygun bir kaplama malzemesi seçerken, altlık malzemeye kıyasla kaplama metalinin galvanik serideki yerinin tam olarak bilinmesi önemlidir. Galvanik etkilerin gerisinde korozyon hadisesi yapı, tane boyutu, gözeneklilik, metalik safsızlıklar, varsa alt kaplama ile olan etkileşimler gibi birçok faktöre bağlı olduğundan kaplama-altlık ara yüzeyini ilgilendiren bu olgulara doğrudan bağlıdır. Otomotiv uygulamaları için geliştirilmiş olan dekoratif nikel-krom kaplamalar malzeme bilimi ve elektrokimya disiplinlerinin yüksek korozyon direncine sahip malzemeler uygulamalarına güzel bir örnektir.

Son olarak değinilmesi gereken bir diğer özellik olan aşınma ise tıpkı korozyon gibi geleneksel disiplinlerle sınırlandırılmayacak bir başka alandır. Fizik, kimya, metalurji ve makine mühendisliği bu konuyla direkt olarak ilgilenmektedir. Elektrolitik kaplamanın aşınmaya karşı uygulamalarda sıklıkla tercih edilmesinin en belirgin özelliklerinden biri, düşük sıcaklık uygulaması olması ve çarpılmaya eğilimli altlıklarda gerilmeleri arttırmadan uygulanabilir olmasıdır. Çeşitli aşınma uygulamalarında kullanılan kaplamalara krom, akımsız nikel, alüminyum anotlama ve bazı kıymetli metal kaplamalar örnek olarak gösterilebilir. Güncel çalışmalar ise krom kaplamaların iyon implantasyon yöntemiyle eldesi, aşınma direnci aranan uygulamalarda çeşitli metallerle seramik partiküllerin birlikte kaplanması gibi konular üzerinde odaklanmıştır. Bununla beraber metalik kaplamaların çoğu zaman 500°C gibi bir üst kullanım sıcaklık sınırları olmasına rağmen kompozit veya alaşım kaplamalar ile bu negatif etki bertaraf edilmeye çalışılmaktadır.

## BÖLÜM ÜÇ

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Malzeme ve Ekipman

Deneysel çalışmalarda kullanılan temel malzeme ve donanımları sırasıyla ele alınacak olursa:

- Altlık malzeme (katot) olarak, çeşitli mühendislik uygulamalarında sıklıkla kullanılan çelik malzeme seçilmiştir. 50x3x120 mm boyutlarındaki 1040 kalite (SAE/AISI 1040) orta karbonlu çelik levhalar çeşitli ön işlemlerden sonra farklı süreçler doğrultusunda kaplanmıştır.
- Kaplamalarda çözünmeyen anot malzeme olarak kütlece %7 kalay içeren kurşun plakalar kullanılmıştır. Alaşım plaka, katot/anot yüzey oranı 1/3 olacak şekilde döküm yoluyla elde edilmiştir. Ergitme ve katılaşma işlemi kutu fırında, belirtilen kompozisyonun sıvı fazda bulunduğu sıcaklığın yaklaşık 70°C üzerinde olan 300°C'de, çelik kalıplar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katılaşma sonrası anot plakalar çelik kalıplardan çıkarılarak bir dizi yüzey temizlik ve pasivasyon işlemine tabi tutulmuştur.
- Elektrolit bileşimi, daha önce üniversite-sanayi işbirliği ile proje çalışması içerisinde bulunulan bir firmanın banyo terkinbine uygun olarak hazırlanmıştır. Özellikle literatürde verilen muhtelif elektrolit içeriklerinin aksine pratikte kullanılan bir çözelti tercih edilmiştir. Bu sayede çalışmanın baştan sona endüstriyel uygulama içinde olması hedeflenmiştir. Elektrolit içeriği Tablo 3.1'de ayrıntıları ile verilmiştir.
- Güç kaynağı (redresör), 220 volt AC 50 Hz şebeke voltajında, 25 amper-20 volt maksimum çalışma kapasitesine sahip, zaman ve sıcaklık kontrollü özel yapım laboratuvar tipi bir cihazdır. Doğru akım ve basamaklı akım olmak üzere iki farklı akım türünde çalışma olanağı bulunmaktadır.

## 3.2 Üretim Tekniği

Bu başlıkta; kaplamalarda altlık olarak kullanılan çelik levhaların hazırlanış şekilleri, bileşimi belirli olan elektrolitlerin oluşturulması, kaplama genel şartları ve kaplama sonrası çelik levhalara uygulanan ilave ısıl işlemlerin detaylarına yer verilmiştir.

### 3.2.1 Altlık ve Anot Hazırlama

Tüm deneysel çalışmalarda altlıkların hazırlama işlemi sırasıyla;

- orta karbonlu çelik levhalardan belirtilen boyutlarda plakaların kesilmesi,
- kaplanacak yüzeylerin sırasıyla 80, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gritlik su zımparaları ile zımparalanması (*Mekanik zımparalama işleminden sonra ayrı bir parlatma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Burada amaç; hem yüzey pürüzlülüğünü çeşitli mekanik testler için makul seviyeye ulaştırmak, hem de gerçekçi uygulamalardaki yüzey profillerinin taklit edilmesidir*),
- alkol bazlı çözelti içerisinde 10 dakika boyunca ultrasonik temizleme yapılması,
- hacimce %60'lık sülfürik asit çözeltisinde, 1-2 dakika boyunca, 20-30 A/dm<sup>2</sup> doğru akım altında anodik olarak dağlanması (*pickling*) ve yüzeyin aktif hale getirilmesi basamaklarını içermektedir.

Öte yandan çalışmada kullanılan anot malzeme de çeşitli süreçlerden geçirilmiştir. Döküm yoluyla elde edilen anot malzemenin kaplama için hazırlanma işlemine peroksitleme işlemi denilebilir çünkü anot, her ne kadar çözünmeyen tipte olsa da deney sonucunda katot yüzeyinde oluşan kaplamada metalik kurşunun hiç bulunmaması durumu neredeyse imkânsızdır. Bu durumu minimuma indirmek için anoda peroksitleme işlemi uygulanmıştır. Peroksitleme için yapılan işlem;

- anot yüzeylerinin döküm sonrası oksitlerinden arındırılması için sert tel fırça ile temizlenmesi,
- hacimce % 5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanması,
- iki adet anodun DC akıma biri pozitif diğeri negatif kutupta olacak şekilde bağlanması,

- akım yoğunluğu  $5 \text{ A/dm}^2$  olacak şekilde ayarlanıp, 15 dk boyunca sistemden akım geçirilmesi,
- kutupların ters bağlanıp 15 dk boyunca  $5 \text{ A/dm}^2$  akımı sistemden geçirmenin yinelenmesi,
- kutupların tekrar tersine çevrilip bu kez 20 dk boyunca  $5 \text{ A/dm}^2$  akımın sistemden geçirilmesi basamaklarından ibarettir.

Bu işlem sonunda Pb anot yüzeyinde ince ve sürekli bir film tabakası meydana gelmektedir. Bu film tabakası  $\text{Pb}^+$  iyonlarının banyo bileşimine katılmasına ve dolayısıyla kaplama yüzeyinde birikmesine engel olmaktadır. Başka bir deyişle peroksitleme işlemi temelde pasivasyon işlemidir.

### 3.2.2 Çözelti Hazırlama

Elektrolitik kaplama işlemlerinde Tablo 3.1'de verilen içerikteki banyolar kullanılmıştır. Tablo 3.1, aynı zamanda sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi işlem parametrelerini de göstermektedir. Tüm kompozit kaplamalarda temel banyoya ilave olarak belirtilen miktarlarda karbon siyahı ve yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat-SDS) kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Krom banyo bileşimi ve elektrolitik kaplama koşulları

<b><u>Krom banyo bileşimi:</u></b>	
Krom oksit ( $\text{CrO}_3$ )	300 g/l
Katalist <sup>1</sup>	30 g/l
Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):	2.18 ml/l
Gaz indirgeyici katkı <sup>2</sup>	6.5 ml/l
Karbon siyahı <sup>3</sup> (APS $\approx$ 250nm veya 50nm)	1g/l
SDS <sup>4</sup>	2g/l
<b><u>Operasyon şartları:</u></b>	
Sıcaklık	45-50°C
Akım yoğunluğu	40A/dm <sup>2</sup>

- Katalist<sup>1</sup> (AK 3651 D AKROM), ve gaz indirgeyici katkı<sup>2</sup> (AK 3301 FS) ATILIM KİMYA şirketinin ticari ürünleridir. Karbon siyahı<sup>3</sup> (mikro boyuttaki – TÜPRAŞ - PETKARA ISAF N-220, nano boyuttaki – SIGMA-ALDRICH - CAS:7440-44-0) ve SDS<sup>4</sup> (SIGMA-ALDRICH - CAS:151-21-3) takviyeleri sadece kompozit kaplama üretim aşamalarında kullanılmıştır. Metalik krom kaplamada faydalanılan baz banyoda ise bulunmamaktadır.

Belirtilen terkipteki elektrolit şu şekilde hazırlanmaktadır. Öncelikle kaplama kabının veya çözelti hazırlanan haznenin 2/3'ü tercihen sıcak su ile doldurulup son hacme göre 300 g/lt kromik asit karıştırılarak çözülür. Üzerine 30 g/lt krom katalisti karıştırılarak ilave edilir. Ardından gerekli sülfürik asit miktarı hesaplanarak çözeltiye ilave edilir. Kaplama kabı, su ilave edilerek son hacmine tamamlanır ve homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Son olarak gaz kesici eklenir ve banyo, çalışma sıcaklığına ısıtılır.

### 3.2.3 Kaplama Tekniği

Bu çalışmada; takviye karbon siyahı ve yüzey aktif kimyasal miktarı, akım tipi ve akım yoğunluğu, karıştırma tipi ve süresi, ısı işlem sıcaklığı ve atmosferi gibi parametreler bazında optimizasyon amaçlı deneylerin dışında tüm deney şartları belirlendikten sonra kaplamalara ait özelliklerin ve nihai etkilerinin belirlenebilmesi için temelde beş farklı kaplama seti oluşturulmuştur. Her farklı kaplama seti için üretilen örneklerin kodları ve üretim detayları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Numune kodları ve örneklerin üretim detayları

<u>Numune Kodu</u>	<u>Üretim Detayı</u>
<i>Cr-Ref</i>	Geleneksel krom kaplama (referans örnek)
<i>Cr-Ar</i>	Mikro karbon takviyeli, Ar atmosferinde ısı işlem görmüş kompozit kaplama
<i>Cr-nanoAr</i>	Nano karbon takviyeli, Ar atmosferinde ısı işlem görmüş kompozit kaplama
<i>Cr-N<sub>2</sub></i>	Mikro karbon takviyeli, N <sub>2</sub> atmosferinde ısı işlem görmüş kompozit kaplama
<i>Cr-nanoN<sub>2</sub></i>	Nano karbon takviyeli, N <sub>2</sub> atmosferinde ısı işlem görmüş kompozit kaplama

Buna göre; optimizasyon çalışmaları sonrasında Tablo 3.2'de tanımlanan örneklerin üretim şartları sırasıyla;

- karbon siyahı miktarı: *1g/lt*,
- yüzey aktif kimyasal miktarı: *2g/lt*,
- karıştırma tipi ve süresi: *kaplama süresince ultrasonik karıştırma*,
- kaplama süresi: *mikro karbon takviyeli grup için 60dk, nano karbon takviyeli grup için 90 dk*,
- akım tipi ve yoğunluğu: *doğru akım altında, 40A/dm<sup>2</sup>*,

- ısıtım işlem sıcaklığı ve süresi:  $800^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat süre ile,
- ısıtım işlem atmosferi: elde edilmek istenen kompozit faz formuna göre  $\text{N}_2$  veya Ar olarak belirlenmiştir.

### 3.3.3 Isıtım İşlem

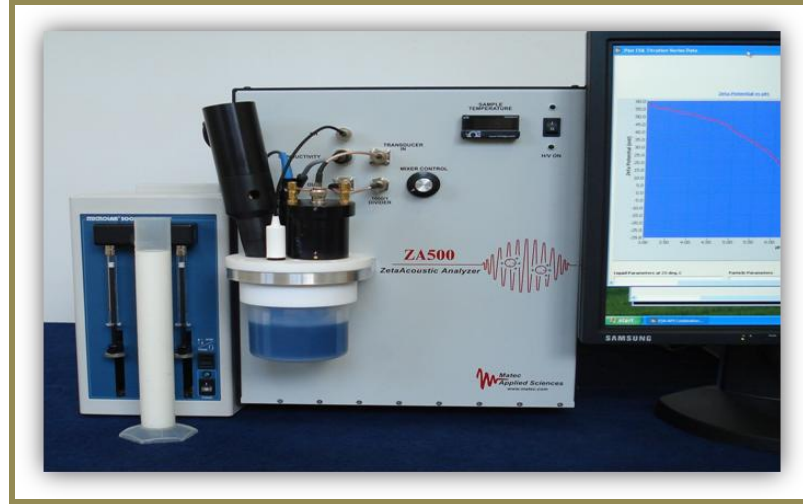
Elektrolitik kompozit (metalik krom-karbon siyahı) kaplama işleminin ardından, yerinde faz dönüşümlü kompozit tabakaların ( $\text{Cr-Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Cr}_2\text{N}$ ) eldesi için  $\text{N}_2$  kodlu örneklerde azot atmosferinde, Ar kodlu örnekler için argon gazı atmosferinde tüp fırınlarda ısıtım işlemler uygulanmıştır. Isıtım işlemler  $800^{\circ}\text{C}$ 'de belirtilen gaz atmosferinde, kuvarz tüplerde gerçekleştirilmiştir. Tüplerin giriş kısmından sabit debi ( $\approx 2$  litre/dk) ile tüm işlem boyunca gaz geçirilmiştir. Isıtım işlem rejimi; işlem sıcaklığına  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızda ısıtım, işlem sıcaklığında 3 saat süre ile bekleme ve belirtilen süre sonunda fırının serbest rejimde oda sıcaklığına kadar soğutulması şeklinde tanımlanabilir.

## 3.3 Çözelti ve Takviye Malzeme Karakterizasyonu

### 3.3.1 Zeta Potansiyeli Ölçümü

Çalışmanın çıkış noktasındaki hedefi, farklı karbon kaynaklarının metal matriksli kompozit kaplama eldesinde kullanılması ve grafit tipi karbon kaynaklarının doğrudan metallerle birlikte kaplanması ile katı yağlayıcı özellik gösteren yüzeylerin üretilmesi şeklinde belirlenmiştir. Bu açıdan bakıldığında uygun karbon kaynağının seçilmesi, elektrolitik birlikte kaplama koşullarının başında gelmektedir. Teknik bir ifade ile açıklamak gerekirse, süspansiyon edilmiş farklı maddelerin çözelti içerisindeki kararlılıkları onların zeta potansiyeli değerleriyle ilişkilidir.

Karbon kaynağı olarak kullanılan maddelerden grafit ve karbon siyahı takviyeli, hacmen %2,5'lik süspansiyonlar hazırlanmış, zeta potansiyeli değerlerinin pH değerine göre değişimleri araştırılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlardan oda sıcaklığında yapılan testlerde, pH'ın fonksiyonu olarak zeta potansiyeli değerleri Şekil 3.1'de görseli verilen MATEC-ZA500 model cihaz kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.1 Zetametre – MATEC ZA500 Zeta Acoustic Analyzer (Cev. Haz. ve Zen. Lab., DEÜ)

### 3.3.2 Partikül Boyut Analizi

Çalışmada kullanılan toz formundaki her iki tip karbon siyahı için partikül boyut analizleri Şekil 3.2’de verilen MALVERN-Zetasizer Nano ZS model cihazda gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki daha önce tanımlanan mikron altı boyuttaki ( $\approx 200-300\text{nm}$ ) TÜPRAŞ menşeli olandır ve boyutsal dağılımı başlangıçta bilinmediğinden ölçümler alınarak bu takviye malzeme için spesifikasyon belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.2 Partikül boyut analiz cihazı – MALVERN Zetasizer Nano ZS (EMUM Nanotek. Lab., DEÜ)

İkinci grup çalışmada kullanılan nano boyuttaki partiküler karbon siyahı malzemede ise, toz boyut dağılımının nano mertebeye inmesi ( $\approx 50\text{nm}$ ) neticesinde (spesifikasyonu tedarikçi tarafından bildirilmiştir) partiküller arası etkileşimin artması ve ölçümlerde engellenemeyen topaklaşma nedeni ile sağlıklı sonuçlar alınamamıştır. Yapılan araştırmada muhtemel benzer sebeplerden dolayı SIGMA-ALDRICH tedarikçisinden temin edilen nano mertebedeki karbon siyahı malzemenin toz boyut dağılımı ölçümünün geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ile belirlendiği tespit edilmiştir.

### **3.4 Kaplama Karakterizasyonu**

#### **3.4.1 X-Işınlari Kırınımı (XRD)**

Bilindiği üzere X-ışınları kırınım yöntemi toz, kütleli veya ince film türündeki kristalin tüm malzemelerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan temel yöntemlerden biridir. Birlikte kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin tayini ve işlemin yalnızca fiziksel boyutta olduğunun, kimyasal bir değişimin olmadığını saptanması ve ilave ısı işlemler neticesinde varsa faz dönüşümlerinin hangi yönde olduğunun belirlenmesi için çeşitli analizler yapılmıştır.

Analizler; RIGAKU marka, D/MAX-2200/PC model X-ışınları kırınım cihazında (bkz: Şekil 3.3) Cu-K $\alpha$  ışınması altında 40kV, 36mA ve 4 $^{\circ}$ /dk tarama hızında 3-90 $^{\circ}$  arasında gerçekleştirilmiştir.



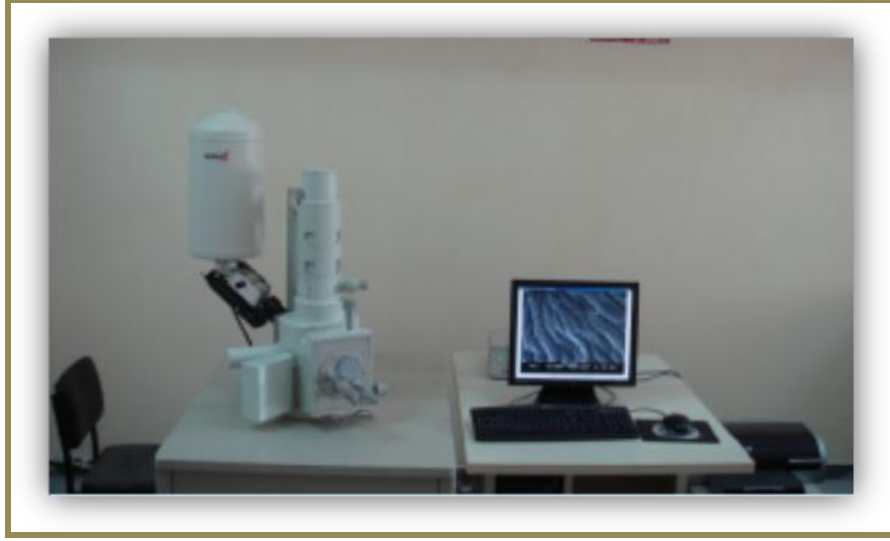


Şekil 3.3 X-ışınları kırınım cihazı - RIGAKU D/Max-2200/PC (X-ışınları Lab., DEÜ)

### **3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM/EDS)**

Elde edilen kaplamaların korozyon, aşınma, kazıma gibi muhtelif testler öncesi ve sonrası yüzey morfolojileri ile yapıdaki farklı faz bölgelerinin elementel dağılım haritaları Şekil 3.4'te gösterilen enerji saçınım spektroskopisi ilaveli JEOL marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskopunda (SEM/EDS) karakterize edilmiştir.

Kullanılan taramalı elektron mikroskobu tamamen dijital olup bilgisayar kontrolü ile çalışmaktadır. Elektron kaynağı olarak K-tipi tungsten filaman kullanılmaktadır. Akım değeri yaklaşık 1pA den 0,3µA'ye kadar değişmektedir. 30kV hızlandırıcı voltajı ve 8mm çalışma aralığı koşullarında 3,5nm çözünürlük elde edilebilmektedir. SEI ve BEI olmak üzere iki farklı modda görüntü alınabilmekte aynı zamanda EDS aparatı ile elementel analizler gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada ise 20kV voltaj altında, örneklerin yüzeylerine herhangi bir kaplama işlemi uygulanmadan (iletkenliği düşük malzemelerde Au-Pd kaplama yapılmaktadır), çeşitli büyütmelerde yüzey ve kesit görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.4 Taramalı elektron mikroskobu - JEOL JSM-6060 (Karakterizasyon Lab., DEÜ)

### ***3.4.3 İki Boyutlu Yüzey Profilometresi***

Kaplamalı malzemelerde yüzey topografyasının, yüzey pürüzlülük değerlerinin bilinmesi ve morfolojik kalitenin tespiti önemlidir. Bu bakışla, kaplamaların genel yüzey profilleri iki boyutlu yüzey profilometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu teknikte atomik kuvvet mikroskobundakine (AFM) benzer şekilde, yine bir batıcı uç yüzeyi taramakta iken farklı olarak daha büyük bir alandan veri toplaması ile yüzeylere ait daha gerçekçi sonuçların elde edilmesi mümkündür. Tekniği AFM'den ayıran bir diğer özellik ise batıcı uçların eğrilik yarıçaplarının birbirlerinden farklı olmasıdır. Belirtilen testte, 4 mm uzunluğunda beş farklı bölge (hat) Mitutoyo Marka cihaz (bkz: Şekil 3.5) ile incelenerek ortalama yüzey pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. İki boyutlu yüzey profilometresinde bu değer birkaç mikron olabilirken testte kullanılan batıcı eğrilik yarıçapı 2 mikrondur.



Şekil 3.5 İki boyutlu yüzey profilometresi - MITUTOYO SurfTest-S (Triboloji Lab., DEÜ)

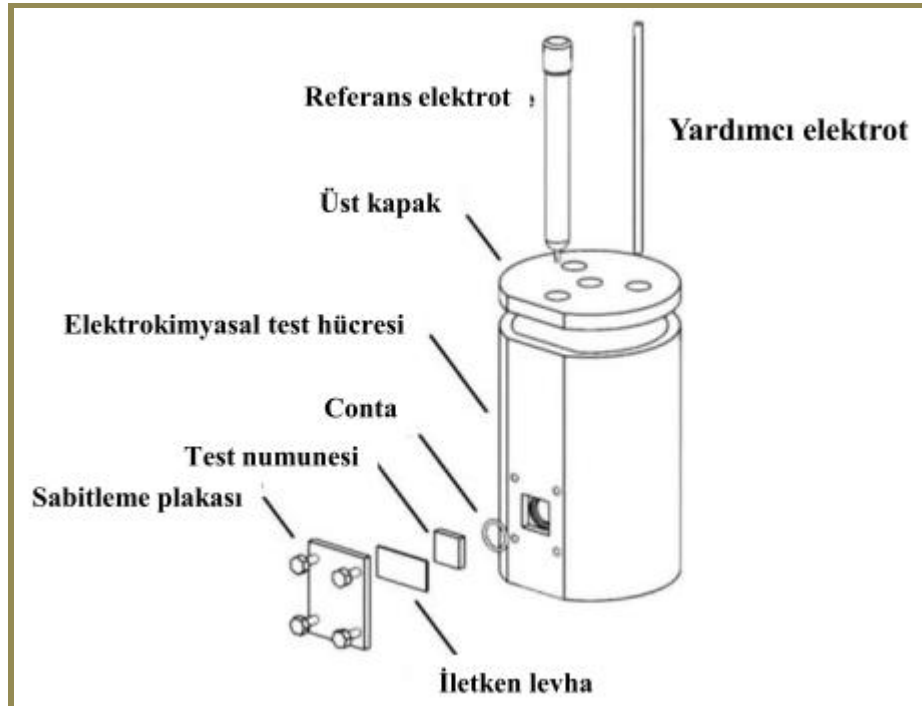
### 3.5 Korozyon Testleri

Geleneksel anlamda korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmalarını tanımlamak için kullanılan bir deyimdir. Bu nedenle, korozyon deyimini yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevrenin etkisi ile bozunmalarını kapsar biçimde kullanılmaktadır. Dilimizde kesinlikle yerleşmemiş olmakla birlikte, paslanma deyimini demir ve demir cinsinden olan malzemelerin (çelik ve dökme demirler) korozyonu, pas deyimini de aynı tür malzemelerden kaynaklanan korozyon ürünü anlamında kullanılmaktadır.

Yukarıda verilen tarife bakılınca, oluşumunu sağlayan reaksiyonun türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olmak üzere iki tür korozyon olayından söz etmek mümkündür. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımlarının gaz ortamlar içindeki oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak atmosferik koşullarda nemli havanın neden olduğu korozyon olayı bu tarifin dışındadır. Metal ve alaşımlarının sulu ortamlar içinde bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak adlandırılır (sulu korozyon). Gerçekte her iki korozyon türünün de elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir.

Teknolojik öneme sahip metallerin, birkaç istisna dışında, hemen hemen tümü tabiatta bileşik halinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle, metallerin tabiatın etkisine milyonlarca yıl dayanabilen şekli bileşik halidir. Dolayısıyla üretilen metal ve alaşımlarının tekrar kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu olarak metalik malzemeler, içinde buldukları ortamın elamanları ile reaksiyona girerek önce iyonik hale, ardından da ortamdaki başka elementlerle bileşik haline dönmeye çalışırlar, yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar.

Bu nedenle çeşitli mühendislik malzemeleri için değişken şartlarda (ortam, elektrolit vb.) korozyon testleri uygulanmaktadır. Mevcut çalışmada genel karakterizasyon işlemlerine ilave olarak, üretilen kaplamaların endüstriyel kullanım alanı bulacakları şartlardaki korozyon davranışlarının incelenmesi için Tafel ekstrapolasyon ve çevrimsel polarizasyon eğrileri oluşturulmuş, geleneksel krom kaplamalı yüzeylerin benzer şartlardaki korozyon özellikleri ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu testlerde tipik bir üç elemanlı korozyon hücresi kullanmak yerine, bazı avantajlarından dolayı Şekil 3.6'da gösterilen özel tasarım korozyon hücresi (Çakmak, 2010) kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Özel tasarım üç elemanlı korozyon hücresi

Korozyon testleri; oda sıcaklığında ağ.%3,5'lik NaCl çözeltisinde (simüle deniz suyu çözeltisi) yapılmıştır. Üç elemanlı hücrede referans elektrot olarak doymuş kalomel (*saturated calomel electrode-SCE*), yardımcı elektrot (*counter electrode*) olarak da grafit çubuk kullanılmıştır. Ölçümler; “Gamry Framework” veri toplama ve “Echem Analyst” veri işleme yazılımları destekli Şekil 3.7’de gösterilene benzer bir düzenekte GAMRY potansiyostat/galvanostat sisteminde gerçekleştirilmiştir.



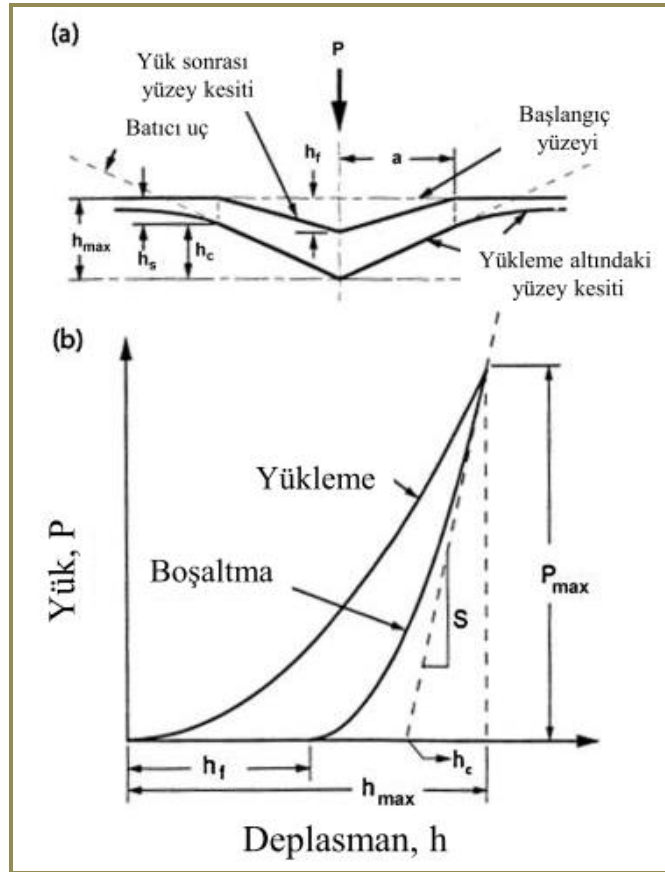
Şekil 3.7 Potansiyostat/Galvanostat – GAMRY (Korozyon Lab., DEÜ)

Açık devre potansiyeli ölçümleri oda sıcaklığında, belirtilen deney çözeltisinde kararlı durum şartı sağlanıncaya kadar 30dk süre ile sürdürülürken, polarizasyon eğrileri üzerinden korozyon akım yoğunluğu ( $i_{kor}$ ) ve korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) değerlerinin hesaplanabilmesi için açık devre potansiyeline göre  $\pm 30$  mV aralığında,  $0,17$  mV.dk<sup>-1</sup> tarama hızında Tafel analizleri tamamlanmıştır. Çevrimsel polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyeline göre -0,1V'tan +1,5V'a kadar olan aralıkta,  $1$  mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında, doymuş kalomel elektroda göre elde edilmiştir.

### 3.6 Mekanik Testler

#### 3.6.1 Sertlik-Elastisite Modülü Hesaplaması (DUH)

Özellikle kaplamalı yüzeylerde mikromekanik özelliklerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak uygulanan dinamik sertlik testi (*dynamic ultra micro hardness test, DUH*) veya bir başka ifadeyle indentasyon tekniği ile malzemeye ait elastik-plastik özelliklerin tayini Oliver ve Pharr'ın türettiği teoriye dayanmaktadır. Dinamik ultra-mikro sertlik testi ile elde edilen tipik bir kesit görüntüsü (a) ve yük-deplasman eğrisi (b) Şekil 3.8'de (Oliver ve Pharr, 1992) şematize edilmiştir. Şekil 3.9'da ise testlerin gerçekleştirildiği SHIMADZU DUH-W201 model cihaz gösterilmiştir.



Şekil 3.8 DUH ile elde edilen (a) tipik kesit görüntüsü ve (b) yük-deplasman eğrisi

Burada boşalma eğrisinin (*unloading*) uç kısmından (lineer olduğu bölgedir ki bazı kaynaklarda %20'lik kısım olarak tanımlanır) rijitlik (S) ve kontak derinliği ( $h_c$ ) diferansiyel eşitlik üzerinden maksimum yük noktasında ( $h=h_{max}$ ) hesaplanabilir (Eşitlik 3.1). Eşitlikteki  $E_r$ , indirgenmiş elastisite modülü,  $A_c$  ise kontak yüzey alanıdır.

$$S = \frac{d_p}{d_h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \dots\dots\dots 3.1$$

Oliver ve Pharr metoduna göre  $E_r$  ve  $A_c$  Eşitlik 3.2 ve 3.3'ten hesaplanır. Buradaki E ve  $\nu$  malzeme ait sırasıyla elastisite modülü ve Poisson oranını ifade ederken  $E_i$  ve  $\nu_i$  batıcı uç (*indenter*) için aynı parametrelerdir.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots 3.2$$

$$A_c = 24,5 h_c^2 \dots\dots\dots 3.3$$

Alışlageldik mikro sertlik testlerindeki benzer olarak sertlik değeri dinamik mikro sertlik yönteminde Eşitlik 3.4'teki gibi hesaplanır.

$$H = \frac{P_{maks}}{A_c} \dots\dots\dots 3.4$$

Tekniğin teorisine dair birçok detay, güncel yayınlarda mevcuttur (Çulha, 2011). Bu çalışmada üretilen kaplamalarda ulaşılan sertlik değerleri bahsedilen teknikle ölçülmüş, yöntemin statik tekniklere göre açıklanan avantajlarından faydalanılarak malzemeye ait elastisite modülü değerleri (*modulus of elasticity, E*) de hesaplanmıştır.

Dinamik ultra-mikro sertlik testinin uygulanış biçimi ve test parametrelerini vermeden önce teste dair bazı genel bilgilerin verilmesi uygun olacaktır. Sözü edilen test her türlü kaplamalı örnek veya kütleli (*bulk*) numuneler için yüzeyden

uygulanabildiği gibi malzemenin kesitinden de kolayca uygulanabilmektedir. Hatta kesit üzerinden malzemeye ait özelliklerin belirlenmesinin bazı avantajları bulunmaktadır.



Şekil 3.9 Ultra mikro sertlik test cihazı - SHIMADZU DUH-W201 (Metalografi Lab., DEÜ)

Özellikle yüzey pürüzlülüğü yüksek olan kaplamalarda minimum batma miktarının yüzey pürüzlülüğünün elimine edilebilmesi için ortalama pürüzlülük değerinin en az 1,5 katı olması gerekmektedir. Bunun yanında toplam batma miktarının ise kaplamalı örneklerde kaplama kalınlığının %10-15'ini geçmemesi istenmektedir ki bu sınır şart elde edilecek değerlerin altlık malzeme özelliklerinden etkilenmemiş olması içindir (*indentation size effect*).

Yukarıda belirtilen detaylar hesaba katılarak kaplamalı örnekler öncelikle epoksi kalıplara alınmış ve kesit hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Kaliteli bir son yüzey (1µm'luk elmas süspansiyon ile parlatma final işlemi) elde edildikten sonra kaplama kalınlığına bağlı olarak uygun yük değerlerinde testin gerçekleştirilebilmesi için belirli aralıkta yük taraması yapılarak uygulanabilir maksimum yük değeri belirlenmiştir. Bu bağlamda kademeli yükleme-boşaltma (step load-unload) modunda maksimum 1000mN yük için 200mN'luk artışlarda ön test gerçekleştirilmiştir. Ardından 800mN yük altında her bir örneğe ait yükleme-yük

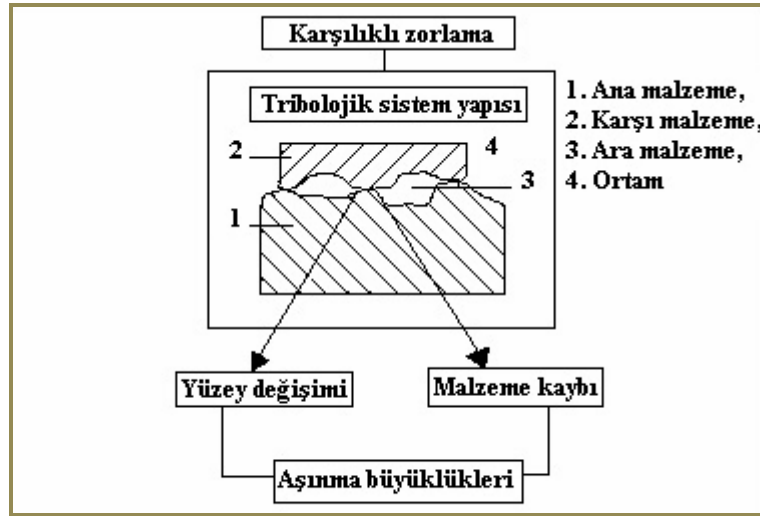


boşaltma eğrilerinden kaplamaların sertlik ve elastisite modülü değerleri belirlenmiştir.

### 3.6.2 Sürtünme-Aşınma Testi

Aşınma, tribolojinin ana bölümlerindedir. Triboloji, ilk defa İngilizcede; “birbiriyle izafi hareket halinde etkileşen yüzeylerin ve bununla ilgili uygulamaların bilim ve teknolojisi” şeklinde tarif edilerek kabul görmüştür. ASTM G4093 standartlarına göre aşınma, “kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı veya gaz) teması sonucu mekanik etkenlerle yüzeyden küçük parçaların ayrılmasıyla meydana gelen ve istenmeyen yüzey bozulması” şeklinde tanımlanmaktadır.

Aşınma sistemi (bkz: Şekil 3.10); ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme, yük, izafi hareket ve çevre unsurlarından meydana gelir. Bütün bu unsurların oluşturduğu sistem, teknikte tribolojik sistem olarak adlandırılır.



Şekil 3.10 Tribolojik sistemin şematik gösterimi

Sürtünen malzemelerin özelliklerinin yanı sıra, sürtünme koşulları, sınır yüzeyinin şekli, sıcaklık ve başka birçok etken aşınmayı etkilemektedir. Bununla beraber malzemelerde sertlik, tokluk, korozyona dayanıklılık ve yüksek ergime sıcaklığı çoğunlukla aşınma dayanımını artıran özellikler olarak bilinmektedir.

Aşınmayı etkileyen faktörler birçok değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu faktörler, aşağıda dört grup halinde verilmiştir:

- Ana malzemeye bağlı faktörler; malzemenin i) kristal yapısı, ii) sertliği, iii) elastisite modülü, iv) deformasyon davranışı, v) yüzey pürüzlülüğü ve vi) boyutu,
- Karşı malzemeye bağlı faktörler ve aşındırıcının etkisi,
- Ortamın etkisi; i) sıcaklık, ii) nem ve iii) atmosfer,
- Servis koşulları; i) basınç, ii) hız ve iii) kayma yolu

Tribolojik etkileşimler esnasında çeşitli değişken etkiler meydana gelebilir ve aşınan-aşındıran çiftin yüzey özelliklerinde önemli değişimler olabilmektedir. Bahsi edilen şartlarda aşınma, farklı mekanizmalarıyla ortaya çıkmaktadır. Aşınma deneyleri ile bu tribolojik etkinin nicel özelliklerini belirlemek mümkündür.

Tasarımcı gözüyle incelemek gerekirse, makine elemanlarında aranılan özelliklerden bir tanesi kullanım ömürleridir. Makine parçalarının çabuk aşınması makinenin ömrünü kısaltarak maliyeti artırdığı gibi, onarım için geçen sürede üretimin önemli ölçüde aksamasına neden olmaktadır. Bu nedenle, makine imalatında aşınmaya maruz kalabilecek yerlerde aşınma direnci yüksek malzemeler kullanılmalıdır. Bu malzemelerin tespiti için de mutlaka birçok laboratuvar deneyinin yapılması gerekmektedir. Laboratuvar şartlarında yapılan deneylerde ana malzemenin bir modeli ile çalışılmaktadır. Bu model basit bir geometrik şekle sahip olup, fazla bir masrafa gerek kalmadan üretilebilir ve daha sonra bir deney cihazına takılarak her türlü aşınma ölçüm işlemleri bunun üzerinde yapılabilir. Aşınma deneylerinde aşınma ölçüm deney yöntemleri olarak bilinen ağırlık değişimi, kalınlık farkı ve iz değişimi gibi metotlar mevcuttur. Malzeme kaybı olarak tanımlanan aşınmanın ölçümü, temas eden parçalardan birinde veya her ikisinde hacim ve ağırlık kaybı esas alınarak yapılır. Sürtünme, aşınma ve yağlamanın bir karakterizasyonunu veren birkaç teknik vardır. Tribolojik davranışların çalışılmasında basit geometrik yöntemler (deney modları) kullanılır. Bunlar; i) “Pin on disk”, ii) “Block on disk”, ii) “Ball on disc”, iv) “Ball on plate” gibi sürtünme elemanlarının tipi ve hareketine göre sınıflandırılabilir.

Elektrolitik kompozit kaplamaların tribolojik şartlardaki davranışlarının belirlenebilmesi ve geleneksel yöntemle üretilen tek fazlı metalik sert krom kaplamaya göre performans değerlendirmesinin yapılabilmesi için örnekler üzerinde çeşitli test parametrelerinde aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler Şekil 3.11’de belirtilen CSM Instruments firmasından temin edilen ve düşük yük kapasitelerinde “ball-on-plate” ve “ball-on-disc” modlarında çalışabilen hassas ölçüm özellikli CSM Tribometer model aşınma cihazında yapılmıştır. Testler öncelikli olarak 2, 4 ve 6N sabit yükler altında, 1, 3 ve 5Hz frekansta, 100m toplam mesafe için her kaplamalı örnek üzerinde uygulanmıştır.

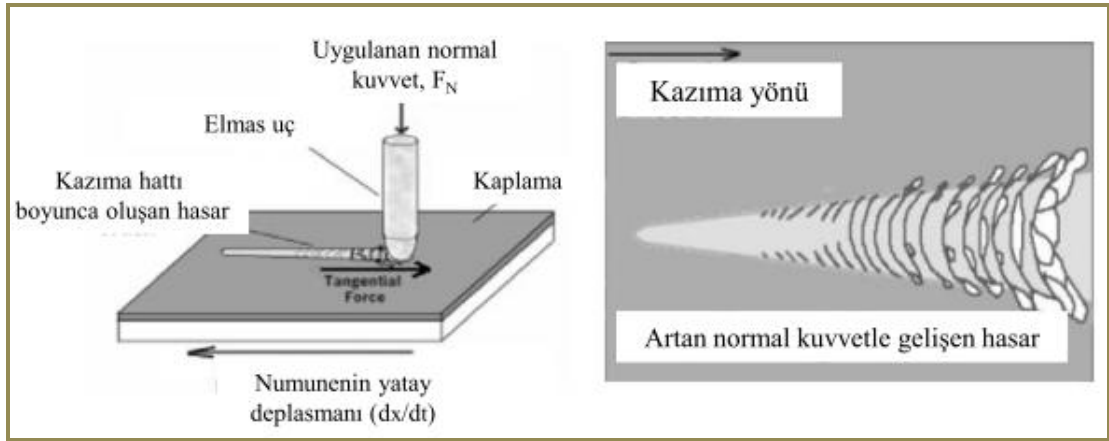


Şekil 3.11 Aşınma test cihazı - CSM Tribometer (Triboloji Lab., DEÜ)

Bu testlerin amacı artan yük ve frekans değerlerine bağlı olarak örneklerin aşınma kayıplarının tayini ve sürtünme katsayılarının belirlenmesi olarak belirlenmiştir. Örnekler için aşınma kaybı değerleri ASTM G133-05 standardında belirtildiği üzere altlık malzemede ve karşı sürtünme elemanında (100Cr6 rulman bilyası) gerçekleşen aşınma kayıplarının hesaplanması ile tespit edilebilmiştir. Sürtünme katsayısı değerleri ise cihaz üzerinde entegre yük ölçerler üzerinden anlık veri toplama ile kaydedilmiştir.

### 3.6.3 Kazıma Testi

Bu test, seramik kaplamaların mekanik hasar türleri ve adezyon dayanımının kantitatif tek nokta kazıma testi prosedürüne göre gerçekleştirilmektedir (ASTM-C1624). Test, esasen metal veya seramik altlıklar üzerindeki ince sert seramik kaplamaların pratikteki adezyon dayanımının tayininde ve muhtemel hasar modlarının tespitinde etkin olarak kullanılmakta olup, sert metal kaplamalı malzemelerde, gevrek karakterli hasar tiplerinde de uyum göstermektedir. Şekil 3.12’de test metodunun ve artan normal yüke karşı gelişen hasarın şematik gösterimi verilmiştir.



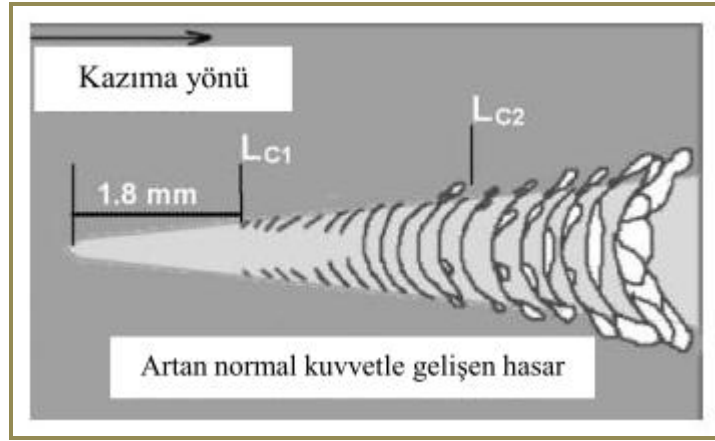
Şekil 3.12 Test metodunun ve artan normal yüke karşı gelişen hasarın şematik gösterimi

Bilindiği üzere; metalik krom kaplamalar yüksek sertlik ve göreceli olarak düşük plastik özelliklerinden dolayı bu test için uygun olup, çalışmada seramik takviyeli kompozit kaplamaların da yine test için uygun olduğu düşünülmüştür. Bu düşünceden yola çıkılarak kazıma testleri çalışma kapsamında üretilen tüm örnekler için gerçekleştirilmiştir.

Bu test altlık-kaplama arasındaki adezyon dayanımını karakteristik bir büyüklük olarak ölçmemekte, yalnızca altlık-kaplama sistemleri için pratik bir mühendislik yaklaşımı sunmaktadır çünkü teste dair sonuçlar birçok parametreye bağlı olarak elde edilmektedir. Bu değişkenler arasında; batıcı uç özelliği ve geometrisi, yükleme hızı, deplasman hızı (kazıma yönündeki hız), kaplama ve altlık malzemeye ait sertlik,

kırılma tokluğu, elastisite modülü, mikro yapı, yüzey pürüzlülüğü ve hatta artık gerilme büyüklüğü ve yönü (basma ya da çekme karakterli olması) sayılabilir.

Test sonunda elde edilen değer herhangi bir hasarın hangi kritik yük değerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değerler genel olarak;  $L_{C1}$  (kaplamada meydana gelen kohezif hasar) veya  $L_{C2}$  (kaplama-altlık arasındaki adeziv hasar) olarak gerek akustik emisyon problemleri ile gerekse kazıma hattının mikroskoplar yardımıyla görüntülenmesi ile tespit edilebilmektedir (bkz: Şekil 3.13). Standart, tipik hasar tipleri için bir atlas niteliğinde görseller sunmakta ve sözü edilen hasar tiplerinin muhtemel nedenlerini kısaca açıklamaktadır.



Şekil 3.13 Kazıma testi neticesinde  $L_{C1}$  ve  $L_{C2}$  değerlerinin tespiti

Kaplamalı malzemeler için önemli bir özellik olan kaplama-altlık ara yüzey kalitesinin saptanması, yapışma mukavemetinin sayısal olarak hesaplanması için her örnek grubuna kazıma testleri; 30mN - 30N yükleme aralığı, 25N maksimum sürtünme kuvveti, 12mm maksimum kazıma uzunluğu, 0,4 - 500 mm/dk kazıma hızı ve 1mm maksimum derinlik özelliklerine sahip, Şekil 3.14'te bir görseli bulunan CSM marka mikro çizik test cihazında uygulanmıştır. Bu test, kaplamaların homojen özellik gösteren yüzey kısımlarında, toplamda 6mm'lik iz için 6mm/dk tarama hızında maksimum 30N yükte gerçekleştirilmiştir. Testler sonunda kazıma hattı, elektron mikroskobu ile incelenerek hasar kritik yük değerleri ve hasar tipleri belirlenmiştir.



Şekil 3.14 Kazıma test cihazı - CSM Micro Scratch Tester (Mikro Mekanik Test Lab., ODTÜ)

### 3.6.4 Kalıntı Gerilme Analizi

Mekanik, termal ya da kimyasal kaynaklı olabilen kalıntı gerilmeler çeşitli yöntemlerle hesaplanabilmektedir. X-ışınları kırınımı ile kalıntı gerilme (*residual stresses*) ölçümünde kristal latisteki deformasyon (*strain*) ölçülmekte ve bu deformasyonun neden olduğu gerilme büyüklüğü hesaplanmaktadır. Gerilme, malzemeye ait içsel (*intrinsic*) bir özellik olmadığından doğrudan belirlenmemektedir. Dolayısıyla gerilme hesaplamasındaki X-ışınları kırınım yöntemi dâhil tüm yöntemler latis deformasyonu gibi bazı içsel özelliklerin belirlenmesini gerektirmektedir.

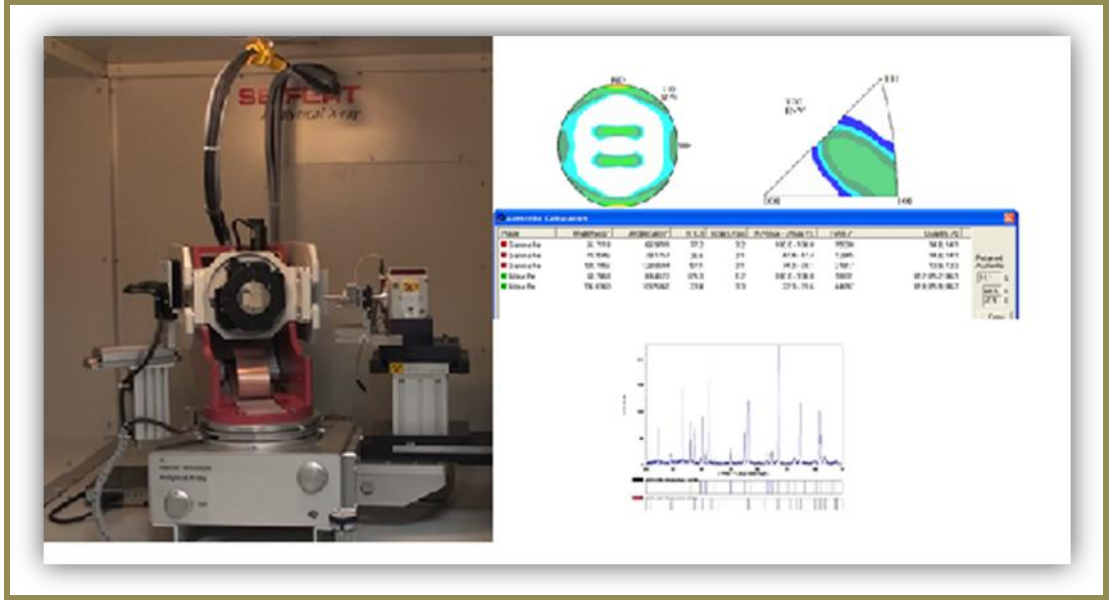
Makroskobik ve mikroskobik kalıntı gerilmelerin ölçümünde tahribatsız tek yöntem olan X-ışınları kırınım tekniğinde gerilme hesabı için kristal latisteki deformasyon miktarının numune yüzeyine göre kesin olarak bilinen en az iki yönde (oryantasyonda) ölçülmesi gerekmektedir. Bu yöntem; kristalin, göreceli olarak ince taneli, numune yüzeyinde herhangi bir yönde pik veya başka bir ifadeyle kırınım (*diffraction*) üretebilen tüm malzemeler için uygundur. Burada malzeme metalik ya da seramik bir yapıya sahip iken, herhangi bir açıda verdiği pik komşu piklerden uzak (*free of interference*) ve ölçüm için yeterli seviyede yüksek şiddette olmalıdır.

Gayet tabidir ki; bu yöntemin de bazı sınırlayıcı şartları veya dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar arasında yöntemin ilk kurulum maliyetinin yüksek olması ve yalnızca sığ (çok kalın olmayan) yüzeylere (yaklaşık 25µm ve altı derinlikler) uygulanabilir olması sayılabilir. Ayrıca yüzey altı katmanların kademeli olarak kalıntı gerilme ölçümlerinde, yüzeyin elektrolitik olarak parlatılması (yüzey katmanının giderilmesi) gerekmektedir. İşlem, elektrolitik tabaka kaldırma ve örneğin yeniden pozisyonlandırılması dâhil ölçümle beraber bir saati aşmamaktadır. Ancak ön çalışmalar, kontrollü ve geniş çapta işlem optimizasyonu gerektirmektedir.

Yapılan literatür incelemelerinde fonksiyonel sert krom kaplamalı örneklerde X-ışınları kırınımı yöntemi ile kalıntı gerilmelerin ölçümüne rastlanmamıştır. Mevcut çalışmada ise aşınma, altlık-kaplama uyumu, sertlik gibi malzemeye ait birçok özellikle doğrudan ilişkili olan ve çoğunlukla üretim şartlarının neden olduğu kalıntı gerilmeler konusunda X-ışınları kırınımı yöntemiyle detaylı incelemeler ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu sayede kalıntı gerilmelerin büyüklüğü ve yönü ile kaplamalı yüzeylerin mekanik performansları arasında ilişki kurulmuş, deneysel anlamda elde edilen tüm sonuçlar genel çerçevede değerlendirilmiştir.

Ölçümler, Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi bünyesindeki GE-SEIFERT model, 4 çember- 7 eksenli gonyometreli, hacimsel (*bulk*), toz ve kaplamalarda nitel ve nicel faz analizi, kalıntı östenit analizi ile nitel ve nicel doku (*texture*) analizi yapabilme kabiliyetine sahip X-ışınları kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir (bkz: Şekil 3.15).

Teorisinde de bahsedildiği gibi numune yüzeyine göre  $\Phi=0^\circ$  ve  $\Phi=90^\circ$  olan iki farklı açıda,  $\Psi=0-65^\circ$  arası değişen farklı örnek pozisyonlarında, matriks metal krom için en yüksek pik olan  $2\Theta=153^\circ$  civarında ölçümler alınmıştır. Ardından  $\sin^2(\Psi)-2\Theta$  noktalarına doğrusal bir eğri uydurularak (Pearson veya Pseudo Voigt Yöntemi) kalıntı gerilme değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.15 X-ışınları kırınım faz ve doku analizi sistemi - GE-SEIFERT (X-ray Lab., AÜ)



## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

#### 4.1 Süreç Optimizasyonu

Bu ön deney grubunda sırasıyla; takviye malzeme olarak kullanılacak karbon kaynağının tipi (grafit veya karbon siyahı) ve miktarı, yüzey aktif madde miktarı, banyonun karıştırılma yöntemi ve süresi, kullanılacak akım tipi (doğru veya basamaklı akım), yoğunluğu ve son olarak ısı işlem sıcaklığı, ortamı ve süresi optimize edilmiştir. Bu çalışmalardan bir kısmı görsel izlenimlerle neticelendirilirken, bir kısmında çeşitli testler veya analizler uygulanarak ideal şartlar belirlenmiştir. Bunun yanında elektrolitik kaplama işleminde birçok değişken olduğundan bazıları deneyimler doğrultusunda sabit kabul edilmiştir. Örneğin akım tipinde doğru akım kullanılabileceği gibi dalgalı akım da tercih edilebilirken, endüstriyel kullanımda daha çok tercih edildiğinden doğru akım altında kaplamaların elde edilmesine karar verilmiştir. “Süreç Optimizasyonu” başlığı altında belirli bir düzen içerisinde, genel deney şartlarının belirlenmesine yardımcı olan ön deney grubunun sonuçları aktarılmıştır.

İlk çalışma grubunda standart kaplama banyolarına ilave edilecek karbon kaynaklarından hangisinin daha etkin bir sonuç vereceği zeta potansiyeli ölçümleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında belirlenen karbon kaynağının yine katot yönünde metal iyonları ile hareket edebilirliğinin artırılması için yüzey aktif kimyasalların etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda elde edilen kompozit kaplamalara farklı sıcaklıklarda ısı işlemler uygulanarak metal karbür oluşturu optimum şartların tespiti amaçlanmıştır.

Bu bağlamda öncelikle karbon kaynağı olarak kullanılan maddelerden grafit ve karbon (karbon siyahı) takviyeli, hacmen %2,5’lik süspansiyonlar hazırlanmış, zeta potansiyeli değerlerinin pH değerine göre değişimleri araştırılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlardan oda sıcaklığında yapılan testlerde, artan pH değerine bağlı olarak elde edilen zeta potansiyeli değerleri Tablo 4.1’de grafit ve karbon için verilmiştir.

Tablo 4.1 Azalan pH değerine bağlı olarak zeta potansiyeli değerleri

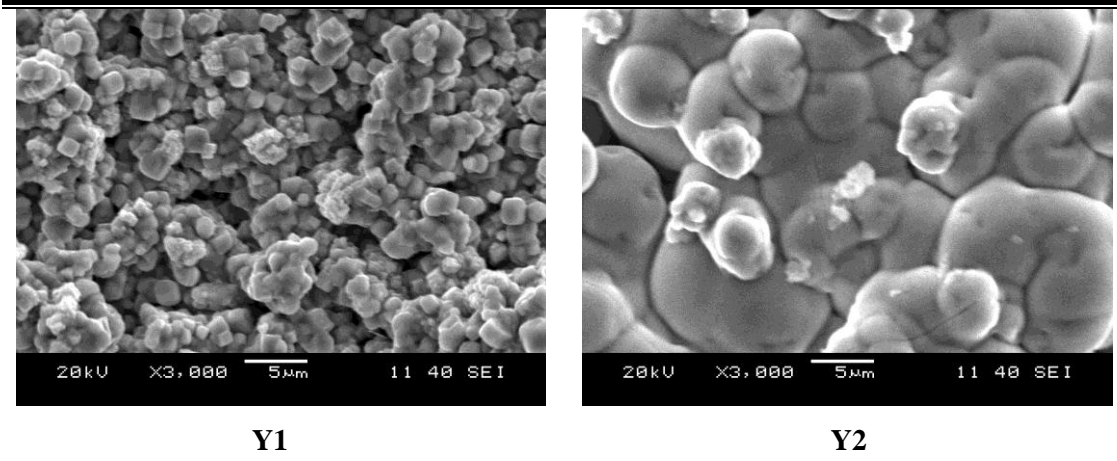
<b><i>Karbon Kaynağı</i></b>	<b><i>pH değeri</i></b> (-)	<b><i>Zeta Potansiyeli</i></b> (mV)	<b><i>İletkenlik</i></b> (mS/cm)
	6,90	-10,70	111
<b>Grafit</b>	3,02	+37,09	269
	2,36	+79,75	791
<b>Karbon Siyahı</b>	7,92	+33,81	232
	1,60	+605,90	4512

İlgili tablodaki değerlerden de görüleceği gibi karbon siyahı, azalan pH'ta daha yüksek zeta potansiyeli değerleri sergilemiştir. Mevcut çalışmada izoelektrik noktanın tespiti önemli olmadığından düşük pH'larda hangi karbon takviye tipinde, süspansiyonun zeta potansiyelinin daha yüksek pozitif büyüklükte olduğu değerlendirilmiştir. Dolayısıyla bileşimi belli olan kaplama çözeltisinde pH sabit olduğundan, optimum pH değeri değil, optimum takviye tipi yapılan ölçümlerle tespit edilmiştir. Araştırmanın temelini oluşturan teknik detaylara literatür taraması kısmında yer verilmiş olup, sonuçlar irdelendiğinde karbon siyahının grafit takviyesine nazaran daha etkin bir biçimde katot yönünde metal iyonlarıyla beraber hareket edebilir kabiliyette olduğu belirlenmiştir. Bir başka ifadeyle, karbon siyahı takviyesi ile hazırlanan süspansiyon, grafit takviyeli olana göre azalan pH'larda daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak deney alt gruplarından ilkinde karbon siyahının karbon kaynağı olarak kullanılması uygun bulunmuştur.

Ayrıca bu ilk seride önceki deneysel çalışmalardan farklı olarak kaplama banyolarına anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ilavesi yapılmıştır. Burada amaç, yüzey aktif maddenin birlikte kaplamaya olan etkisinin gözlenmesi olmuştur ve kaplamalar Tablo 4.2'de detayları verilen parametreler için üretilmiştir.

Tablo 4.2 Birinci çalışma grubu sistem değişkenleri

<b><i>Numune Kodu</i></b>	<b><i>Akım Yoğunluğu</i></b> ( <i>A/dm<sup>2</sup></i> )	<b><i>Yüzey Aktif</i></b> <b><i>Miktarı</i></b>	<b><i>Karıştırma</i></b> <b><i>Tipi</i></b>	<b><i>Kaplama Süresi</i></b> ( <i>dk</i> )
<b>Y1</b>	DC-25	1gr/lit SDS	30dk manyetik	30
<b>Y2</b>	DC-25	2gr/lit SDS	30dk manyetik	30

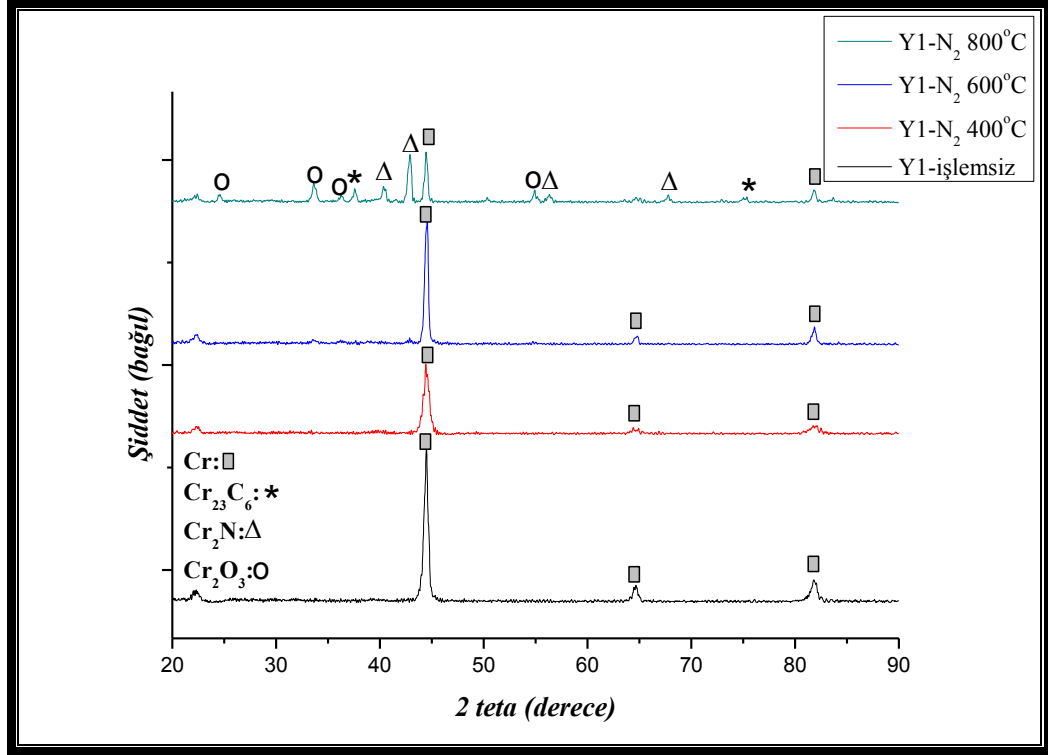


Şekil 4.1 Yüzey aktif madde (SDS) miktarı optimizasyon SEM sonuçları (1g/lt solda), (2g/lt sağda)

Y1 ve Y2 kodlu örnekler (“Y” ön takısı, örneklerin “yüzey aktif madde” optimizasyon testlerine ait olduğunu gösterirken, “1” ve “2” uzantıları SDS takviye miktarını belirtmektedir.) kıyaslandığında tüm parametreler aynı kalmak şartı ile (karbon siyahı takviyesi = 2g/lt) yalnızca SDS ilavesinin iki katına çıkarılması ile değişen elektrolit özellikleri neticesinde mikroyapıda belirgin bir değişiklik gözlenmiştir. Bu değişiklik tane boyutunun büyümesine rağmen tanelerin birbirleriyle sınır oluşturacak şekilde daha yoğun bir yapı oluşturmaları şeklindedir.

Yukarıda özetle bahsedilen bulgulara ilave olarak kaplamalara önce azot ( $N_2$ ) atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler tüp fırında, sistemden sürekli  $N_2$  akışı sağlanarak sırasıyla 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemler ile elde edilmek istenen, Cr-C içerikli kaplama yapısında krom karbür ( $Cr_xC_y$  -  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  gibi) taneciklerinin oluşturulması olmuştur. Farklı ısıtma sıcaklığı değerlerinin seçilmesindeki neden, artan sıcaklığa bağlı olarak hangi faz ya da fazların kararlılık göstereceğinin belirlenmesi, faz oluşum süresinin deneysel nitelikte kısaltılması olmuştur. Bu işlem neticesinde elde edilen faz analizi sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Benzer çalışmalarda farklı ısıtma atmosferlerinin kullanılmasının yanında indüksiyonla ısıtmanın da tercih edildiği gözlenmiştir (Huang, Liu ve Chuang, 2009). Kaplandığı haliyle (*as-plated*) kısmi kristalin yapı sergileyen krom kaplamalı örneklerde, sırasıyla 500-600-700°C’de yapılan indüksiyon işlemlerinin ardından yüksek oranda kristalin

dönüşümün gerçekleştiği belirtilmiştir ancak Cr-C alaşım kaplamalı bu yapılarda herhangi bir karbür faz dönüşümü rapor edilmemiştir.



Şekil 4.2 Y2 kodlu örneğin N<sub>2</sub> atmosferinde farklı sıcaklıklarda ısıl işlem sonrası XRD sonuçları

Şekil 4.2’de verilen analiz sonuçları göstermiştir ki, oda sıcaklığının biraz üstünde üretilen kaplamalarda tamamen metalik krom fazı elde edilirken N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan ısıl işlemler neticesinde yapıda yeni ikincil fazlar oluşmaya başlamıştır. Bu fazlar yüksek kararlılıktan dolayı Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-krom oksit, artan sıcaklıkla kararlı hale gelen Cr<sub>2</sub>N-krom nitrür ve yine amaçlanan doğrultuda dönüşüm gösterdiği tespit edilen Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-krom karbür fazlarıdır.

İlk grup testler ve analiz sonuçları neticesinde ikinci bir deney grubu tasarlanmıştır. İkinci grup çalışmalarda ise sistem parametrelerinden karıştırma tipi değiştirilerek karbon takviyeli kompozit yapılarda ısıl işlem ortamının, elde edilen faz yapısı ve yüzey morfolojisi üzerine olumlu ve olumsuz etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca yeterli kaplama kalınlığı elde ederek kaplamalarda kesit incelemesi yapılabilmesi için daha yüksek akım yoğunluğunda ve daha uzun

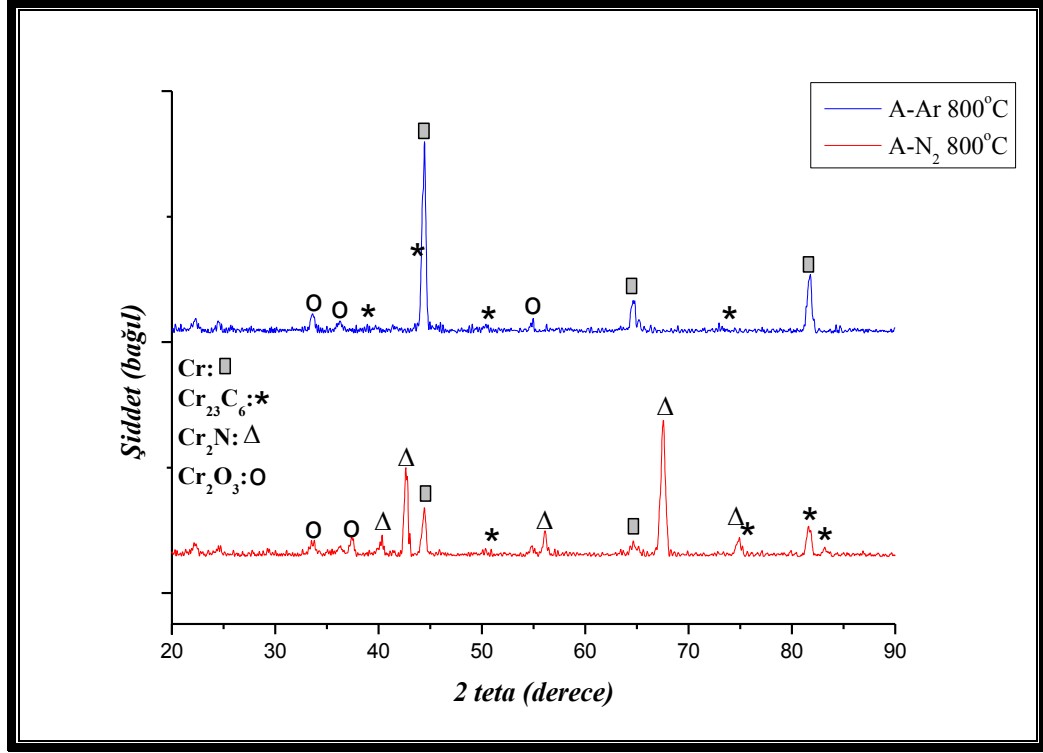
sürelerde kaplamalar üretilmiş, ısıl işlemler ise ilk setteki benzer rejimde ancak argon (Ar) gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3, ikinci grup deneysel çalışmalardaki sistem değişkenlerini detaylı olarak göstermektedir.

Tablo 4.3 İkinci çalışma grubu sistem değişkenleri

<u>Numune</u>	<u>Akım Yoğunluğu</u>	<u>Takviye Tipi ve</u>	<u>Karıştırma</u>	<u>Kaplama Süresi</u>
<u>Kodu</u>	<u>(A/dm<sup>2</sup>)</u>	<u>Miktarı</u>	<u>Tipi</u>	<u>(dk)</u>
A-N <sub>2</sub>	DC-40	1gr/lt karbon	30dk manyetik	60
		2gr/lt SDS	60dk ultrasonik	
A-Ar	DC-40	1gr/lt karbon	30dk manyetik	60
		2gr/lt SDS	60dk ultrasonik	

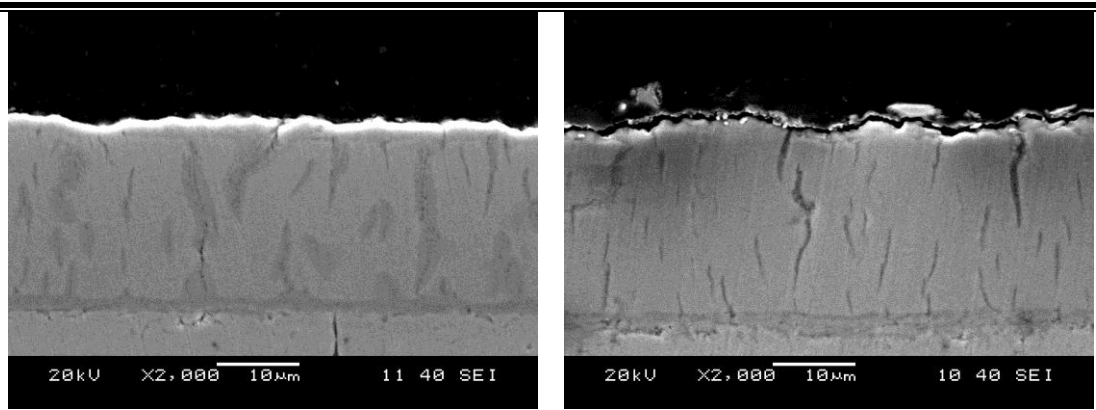
Şekil 4.3, bu serideki örnekler için sırasıyla azot ve argon atmosferlerinde ısıl işlem sonrası XRD sonuçlarını göstermektedir. Burada örneklerin adlandırılmasında kullanılan “N<sub>2</sub>” ve “Ar” uzantıları ısıl işlem atmosferini ifade ederken, “A” ön takısı atmosfer optimizasyon testlerine ait olduklarını belirtmektedir.

Analiz sonuçları incelendiğinde argon gazı atmosferinde yapılan deneylerde amaçlanmadığı gibi kararlı faz yapısı gösteren nitrür faz tamamen ortadan kalkmıştır. Bununla beraber kararlı oksit ve karbür yapılar metal matrisi içerisinde ikincil faz yapısı olarak yer almıştır. Bu deneye ait yüzey incelemelerinde de mikroyapının belirgin oranda değiştiği gözlenirken, kesit incelemelerinde morfolojinin bir hayli değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 A-N<sub>2</sub> ve A-Ar kodlu örneklerin ısıt işlem sonrası XRD sonuçları

Aynı örneklerin kesitten incelemesinin yapılması, altlık-kaplama uyumunun gözlenmesi, oluşan fazların tüm kesit boyunca dağılımlarının tespiti ve kaplamanın sürekliliğinin incelenmesi açısından faydalı olmuştur. Şekil 4.4, farklı ortamlarda ısıt işleme tabi tutulmuş A-N<sub>2</sub> ve A-Ar kodlu örneklerin kesit SEM görüntülerini ve elementel haritalama sonuçlarını vermektedir.



**A-N<sub>2</sub>**

C= Yüzey:11,9 Orta:13,3 İç:15,6 Matriks:10,2  
N= Yüzey:13,3 Orta:12,9 İç:7,9 Matriks:1,6

**A-Ar**

C= Yüzey:21,4 Orta:15,8 İç:21,7 Matriks:11,2  
N= Yüzey:0,0 Orta:0,0 İç: 0,0 Matriks:0,0

Şekil 4.4 A-N<sub>2</sub> ve A-Ar kodlu örneklerin Ar ve N<sub>2</sub> atmosferlerinde ısıt işlem sonrası kesit görüntüleri

Kesit incelemesi yapılan örneklerde sonuçların yüzey özelliklerinden daha şaşırtıcı olduğunu söylemek mümkündür. Özellikle her iki ısıl işlem tipinde de kaplama kesitinde kontrast farkı yaratan farklı fazların oluştuğu açıkça görülmektedir. Bu bölgelerden alınan EDS verileri yapıda oluşan bu ikincil fazların neler olduğu hakkında ipucu vermekte aynı zamanda XRD analizlerini bir anlamda destekler niteliktedir.

Azot atmosferinde yapılan ısıl işlem neticesinde kesitte yüzeyden iç kısımlara doğru ilerledikçe azalan N miktarı ve buna karşılık artan C oranı yapıda yüzeyden iç kesimlere doğru karbür fazın kararlı duruma geçtiğini göstermektedir. Bu nedendir ki XRD analizlerinde azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan örneklerde yüksek şiddette nitrür pikleri belirlenmiştir. Ayrıca kesit incelemelerinden de tespit edildiği üzere morfolojinin çatlaklı bir yapıya sahip olması, azot gazının iç bölgelere doğru nüfus etmesine imkân vermiş, çatlak civarında da nitrür fazlar büyüme göstererek çatlaklı yapıyı adeta onarmıştır. Belirtilen durum nihai yapının daha az çatlaklı olması itibarıyla olumlu karşılanacak bir etkidir. Bu etki ilerleyen aşamalarda malzemeye ait özellik-performans değerlendirmelerinde de etkin bir rol oynayacaktır.

Benzer şekilde argon atmosferinde aynı örnek için yapılan ısıl işlemler neticesinde yapıda yine ikincil faz olduğu düşünülen kısımlar göze çarpmaktadır. Bu bölgelerden alınan EDS analizlerinde yüksek oranda C sayımı yapılırken N elementine ait sinyaller alınmamıştır. Ancak yine çatlaklı yapıya sahip kaplamada çatlaklı bölgelerde nitrür fazdan kaynaklandığı ve çatlağı kapatıcı yönde etki yaptığı düşünülen bir değişim belirlenmemiştir. Özellikle altlık-kaplama ara kesitine odaklanıldığında elementel C yüzde değerinin yüzeydekine yakın ve %21'ler civarında olduğu görülmüştür. Bu etkinin nedeni olarak ısıl işlem esnasında çelik metal altlıktan da C difüzyonu ile sınır bölgede karbür fazların oluşumları düşünülmektedir. Kim ve arkadaşlarının dubleks kaplamalar üzerine yaptıkları benzer bir araştırmada bu savımızı doğrular nitelikte sonuçlar rapor edilmiştir (Kim ve diğer., 2003). Yumuşak çelik altlıklar üzerine uygulanan krom-karbon

alaşım kaplamalarda ısıtıl işlem etkisi ile altlık-kaplama ara yüzeyinde sürekli bir karbür geçiş bölgesi oluşturulduğu kesit incelemelerinde belirtilmiştir. Bu sonuç özellikle yüksek sıcaklıklarda karbürleşme eğilimi gösteren krom metali için beklendik bir nihai bulgudur.

Yukarıda detayları verilen tüm bu süreç optimizasyon çalışmaları şu sonuçları göstermiştir:

- Karbon siyahı, grafitte nazaran daha kararlı süspansiyonlar oluşturmaktadır. Bu da karbon siyahının metallere birlikte kaplanabilirliğinin daha yüksek olması anlamına gelmektedir. Bu gerekçeyle karbon kaynağı takviye malzeme olarak karbon siyahı kullanımı daha uygun görülmüştür.
- Yüzey aktif madde olarak kullanılan SDS'de ideal miktar 2g/lt olarak belirlenmiştir.
- Ellingham diyagramları da dikkate alındığında ideal faz dönüşümünün sağlandığı 800°C, uygun sıcaklık değeri olarak tespit edilmiştir.
- Farklı ısıtıl işlem ortamlarında yapılan ön testler her iki ortamda da (N<sub>2</sub> ve Ar atmosferi) çeşitli faz dönüşümlerinin olduğunu göstermiş, özellikler ve performans bazında kaplamaların bu iki atmosferde de ısıtıl işleme tabi tutulması uygun görülmüştür. Sonuçlar kısmında irdeleneceği gibi metal matriks içinde dönüşen farklı seramik formlar, yapıya beklenmedik özellikler katmaktadır.

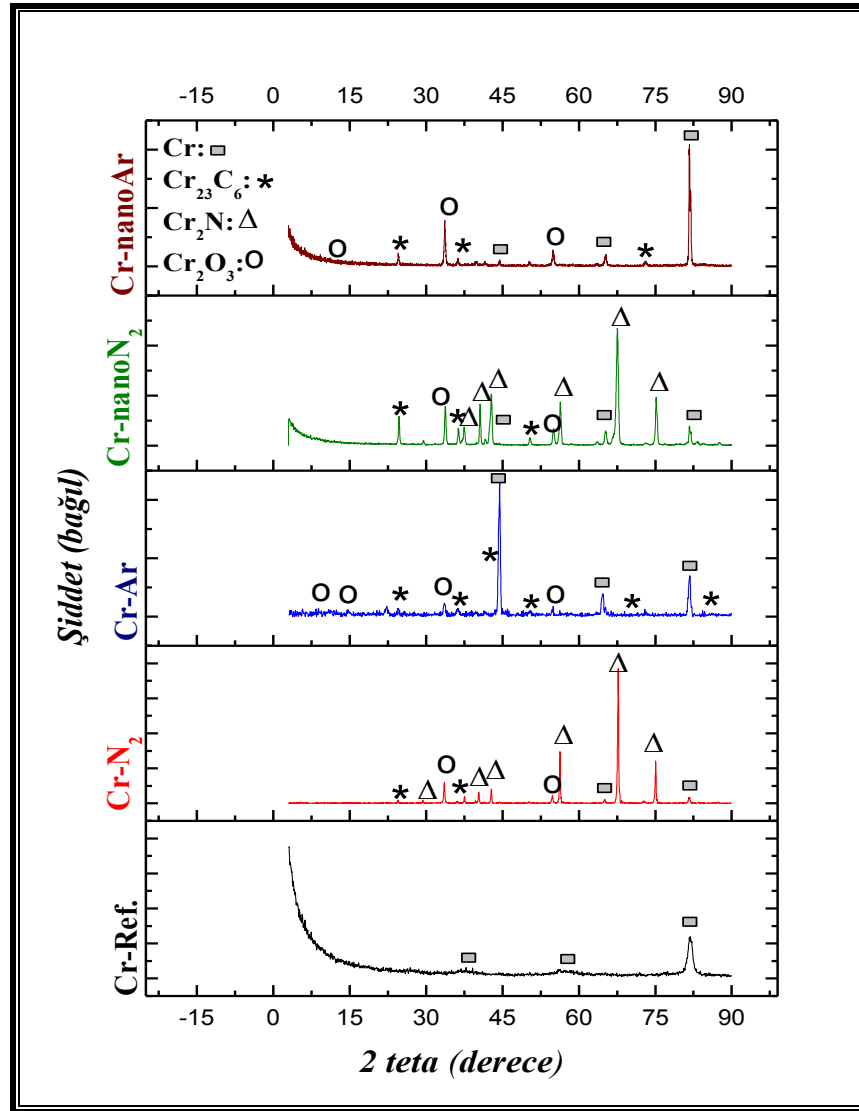
Süreç optimizasyon çalışmalarının akabinde genel çalışmalar beş ayrı deney seti altında toplanmıştır. Bölüm Üç'te örnek kodları ve işlem süreçleri detaylıca verilen numunelerden Cr-Ref kodlu olan kıyaslama amaçlı üretilmiş, takviyesiz metalik krom kaplamadır. Bu kaplama piyasada da bulunabilecek tipte, çatlaklı, geleneksel metotlarla elde edilmiş, tek fazlı örnektir. Cr-Ar ve Cr-N<sub>2</sub> kodlu kompozit kaplamalı olanlarda ise Ar ve N<sub>2</sub> uzantıları üretimde diğer tüm parametreler aynı kalmak şartı ile ısıtıl işlem ortamlarını ifade etmektedir. Bu kaplamalarda karbon kaynağı olarak mikron altı boyutta karbon siyahı takviye kullanılmıştır. Son çalışma grubunda ise Cr-nanoN<sub>2</sub> ve Cr-nanoAr kodlu örnekler üretilmiş ve takviye partikül boyutunun elde edilen kaplamalarda özellikler üzerine etkileri bu örnekler üzerinden tartışılmıştır. Kullanılan karbon siyahı ortalama partikül boyut dağılımı nano skalada olduğundan örnek kodlamalarında bu değişiklik nano uzantısı ile belirtilmiştir.



## 4.2 Kaplama Özellikleri

### 4.2.1 Faz Analizi

X-ışınları kırınımı analiz sonuçları göstermiştir ki; oda sıcaklığının biraz üstünde üretilen kaplamalarda (Cr-Ref.) tamamen metalik krom fazı elde edilirken, N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan ısıl işlemler neticesinde yapıda yeni ikincil fazlar oluşmaya başlamıştır. Bu fazlar yüksek kararlılıktan dolayı Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-krom oksit fazı, artan sıcaklıkla kararlı hale gelen Cr<sub>2</sub>N-krom nitrür fazı ve yine amaçlanan doğrultuda dönüşüm gösterdiği tespit edilen Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-krom karbür fazlarıdır (Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub>'de gözlemlenebilmektedir).



Şekil 4.5 Cr-Ref., Cr-N<sub>2</sub>, Cr-Ar, Cr-nanoN<sub>2</sub> ve Cr-nanoAr kodlu örneklerin XRD sonuçları

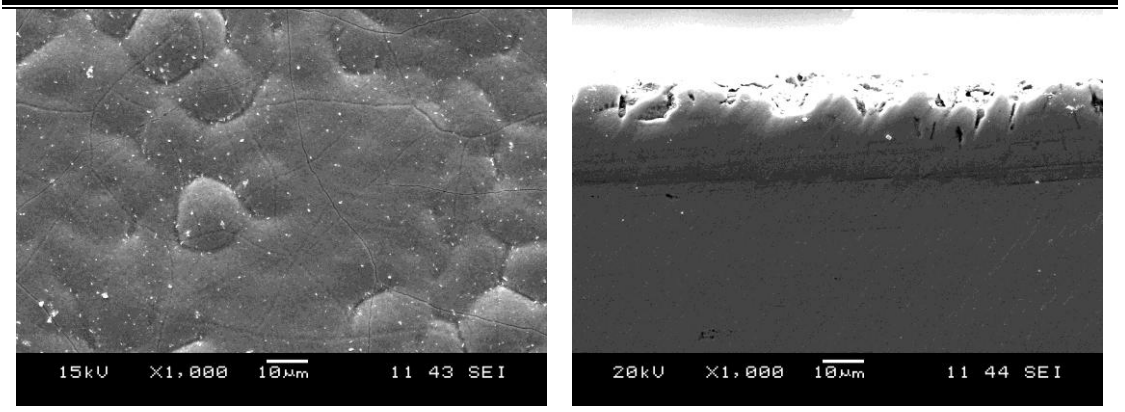
Benzer şekilde argon atmosferinde ısıtılma tabii tutulan örneklerde ise metalik krom fazının yanında karbür dönüşümleri ile  $Cr_{23}C_6$  formunda ikincil faz yapıları x-ışını kırınım desenlerinde gözlemlenirken bir kısım oksit ( $Cr_2O_3$ ) dönüşüm de gerçekleşmiştir.

İkinci deney grubunda ise yalnızca karbon kaynağının boyutu değiştirilerek üretilmiş kaplamalarda (nano karbon takviyeli kompozit tabakalarda) ısıtılma uygulaması ile karbür sert fazlar ve nitrür ara fazlar oluşturulmuştur. Isıtılma koşullarındaki termodinamik kararlılıkları ve önceki deneysel sonuçlar doğrultusunda beklenen faz yapıları, Ar atmosferinde ısıtılma tabii tutulmuş örnek için  $Cr_{23}C_6$  karbür yapıları ile beraber  $Cr_2O_3$  oksit yapısı olmuştur. Şekil 4.5'te bu örnek için elde edilen XRD deseni verilmiştir. Bu şekilde de görüleceği üzere başlangıçta (kaplandığı haliyle, *as-deposited*) yüksek oranda amorf yapı sergileyen metalik krom matriste kristalin dönüşüm gözlenirken, nano boyutlu karbon takviyesi ile karbür faz dönüşümü sağlanmıştır. İncelenen çalışmalar (Zeng ve diğer., 2006, Kim ve diğer., 2003, Kwon ve diğer., 2004) krom oksit oluşumu ile ilgili yeterli bilgi vermemiş, yalnızca karbür ve nitrür dönüşümler üzerine odaklanmışlardır. Bu çalışma da dâhil olmak üzere, kullanılan gaz içerisindeki bir miktar oksijen safsızlığı kaçınılmaz olarak oluşan minör oksit faz yapısının nedeni olarak gösterilebilir.

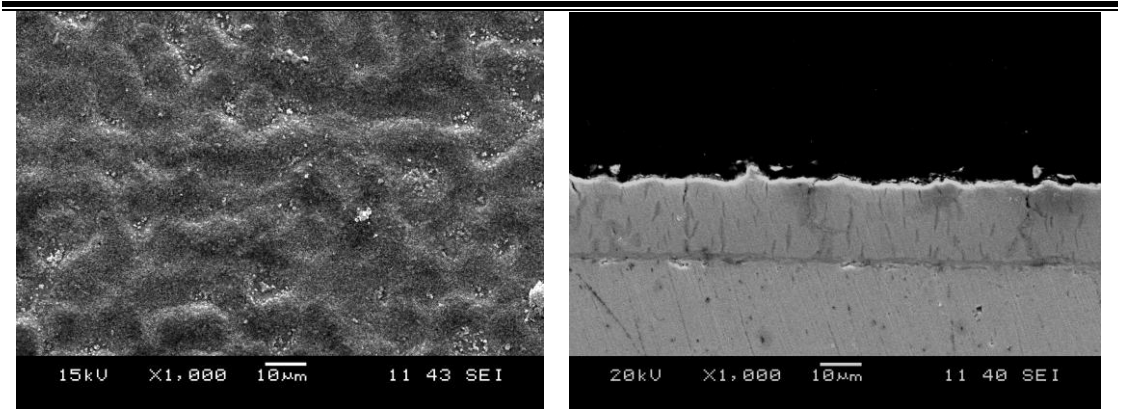
Benzer şekilde  $N_2$  atmosferinde aynı şartlarda yapılan ısıtılma neticesinde elde edilen kompozit kaplamada metalik krom, krom karbür ve krom nitrür fazları belirlenmiştir. Her iki analizde de yüzeyde baskın faz yapısının sırasıyla oksit ve nitrürler olmasının nedeni olarak bu fazların oluşum Gibbs serbest enerjilerinin ısıtılma sıcaklığı olan  $800^\circ C$  için daha düşük olması verilebilir. Karbon, takviye elemanı olarak iç kısımda dönüşümle karbürler oluştururken, yüzeyden ancak difüzyon kinetiği gereği oluşması beklenen oksit ve nitrürler çoğunlukla yüzeyin birkaç mikron derinine kadar dönüşüm sağlayabilmiştir. Bu sonucu, "Mikroyapı Analizleri" başlığında verilen SEM analiz sonuçları ile desteklemek mümkündür.

#### **4.2.2 Mikroyapı Analizi**

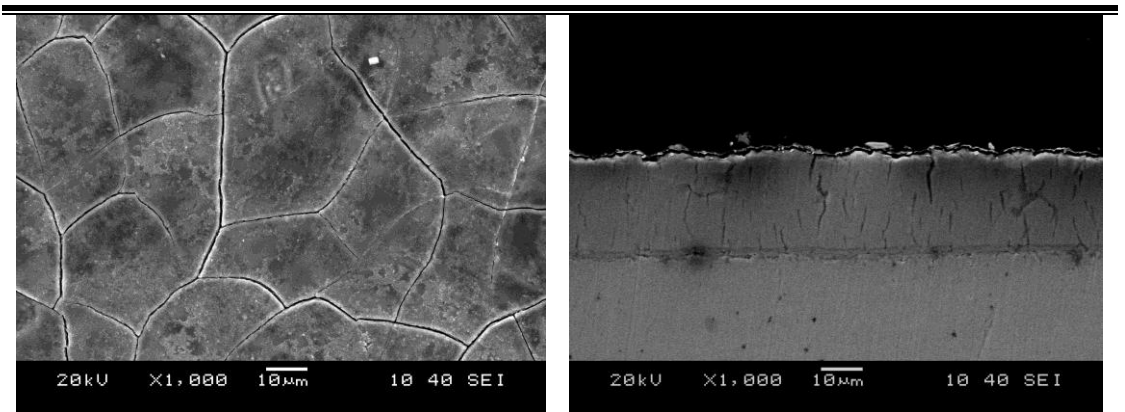
Deneysel çalışmalarda üretilen tüm örnekler için yüzey ve kesit özelliklerinin incelenmesi adına SEM görüntüleri alınmıştır. Yüzey ve kesit morfolojilerini gösterir mikrograflar referans krom kaplama ve fonksiyonel özellikli kaplamalar için Şekil 4.6 (a), (b), (c), (d) ve (e)'de verilmiştir. Örneklere ait yüzey görüntüleri kıyaslandığında tüm parametreler aynı kalmak şartı ile yalnızca karbon takviyesi ile birlikte kaplanmış, ardından ısıtılma işlem görmüş örneklerin mikroyapısında belirgin bir şekilde değişiklik gözlenmiştir. Mikron boyutunda karbon siyahı takviyeli örnekte (bkz: Şekil 4.6c) geleneksel krom kaplamaya nazaran çatlak yoğunluğunun bir miktar arttığını söylemek mümkündür. Trivalent krom banyolarında üretilmiş krom-karbon alaşım kaplamalar üzerine Zeng ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada (Zeng ve diğer., 2009), benzer şekilde ısıtılma işlem etkisiyle çatlak yoğunluğunun kısmen arttığı belirtilmiştir. Bu etki ısıtılma işlem esnasında faz yapısının değişmesine dayandırılmıştır. Yüzey yapıları detaylı olarak incelendiğinde geleneksel yöntemlerle üretilmiş sert krom kaplamada yüzey mikro çatlaklarının olduğu açıkça görülürken, azot atmosferinde ısıtılma işlem görmüş diğer kaplamada bu çatlakların kapandığı ve morfolojinin bir anlamda tekdüze ve homojen hale geldiği belirlenmiştir. Çatlakları kapatıcı etkinin bir nedeni olarak yüksek sıcaklıklarda oksitlenme mekanizmaları gösterilebilir (Roberge, 2000). Bilindiği üzere metallerde oksit faz büyümesi ya metal yapının içine doğru ya da metalin üzerinde, yüzeyde, kalınlığı gittikçe artacak şekilde, dışa doğru oluşmaktadır. Bu sistemde nitrür faz tıpkı ikinci tip oksit büyümesinde olduğu gibi dışa doğru büyüme şeklinde bir kinetik izlemiştir. Sert krom kaplamadaki çatlaklı yapı ve nitrür faz yapısının ısıtılma işlem sonrası büyüme neticesi yine Şekil 4.6'da kesit görüntülerinde verilmiştir. Ayrıca bu analizlerden farklı faz bölgeleri, kontrast farkı göstermeleri sebebiyle açıkça belirlenebilmektedir. Isıtılma işlemli örnekte matriks içinde koyu renkle görülen kısımlarda nitrür faz bölgelerinin, kaplama-altlık ara yüzeyinde koyu renkle gözlenen kısımda ise karbür faz bölgelerinin oluştuğu önceki çalışmalarımızda elementel analiz teknikleriyle ispatlanmıştır. Bu sonucu destekler nitelikte Kim ve ekibi dubleks kaplamalar üzerine yaptıkları çalışmalarında kaplama boyunca uzanan, homojen karbür dönüşümlerini belirlemişlerdir (Kim ve diğer., 2003).



Şekil 4.6 (a) Geleneksel metotlarla üretilmiş sert krom kaplamanın (referans örnek, Cr-Ref.) yüzey ve kesit SEM görüntüleri



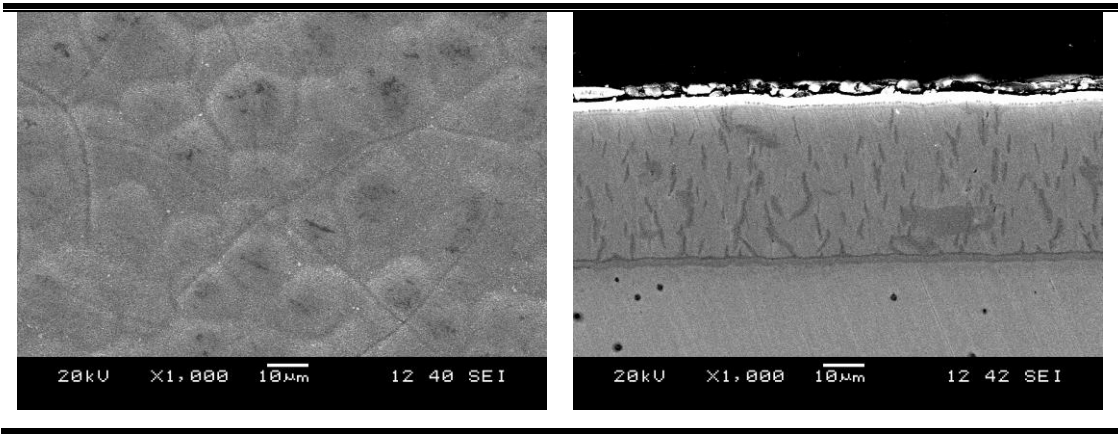
Şekil 4.6 (b) Mikro karbon takviyeli, N<sub>2</sub> atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-N<sub>2</sub>) yüzey ve kesit SEM görüntüleri



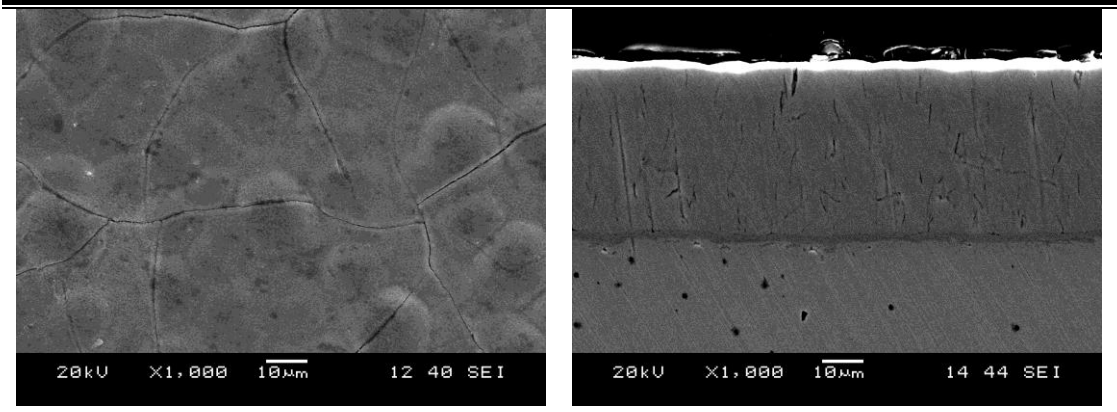
Şekil 4.6 (c) Mikro karbon takviyeli, Ar atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-Ar) yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Yeri gelmişken, nano C takviyeli kompozit kaplamalar ile mikron altı boyutta C takviyesi ile üretilmiş olanları kıyaslamakta fayda görülmektedir çünkü mikroyapı belirgin oranda değişmiştir ve nano boyuttaki takviye tipi ile üretilen kaplamalarda homojen bir yapının hâkim olduğu tespit edilmiştir. Özellikle Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu yüzey görüntüleri incelendiğinde ısıtılma işlem öncesi çatlaklı olduğunu söyleyebileceğimiz sınırlar kapanırken, difüzyonlu nitrür oluşumu ile daha ufak ve homojen dağılımlı ikincil fazların matris içerisinde dönüştüğü açıkça görülmektedir (bkz: Şekil 4.6 (d)).

Özellikle ısıtılma işlem sonrasında yapıda, kaçınılmaz olarak mikro çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonucu destekler nitelikte görseller Şekil 4.6 (c) ve (e)'de verilmiştir. Daha sonra tartışılacak olan kalıntı gerilme sonuçları, gayet tabidir ki oluşan yeni seramik fazlar (yeni fazlarda meydana gelen muhtemel hacimsel değişimler) ve ısıtılma işlemler neticesinde yapıdaki gerilme gevşemeleri ile doğrudan ilişkilendirilmiştir (başlık 4.4.4 Kalıntı gerilme analizleri).



Şekil 4.6 (d) Nano karbon takviyeli, N<sub>2</sub> atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-nanoN<sub>2</sub>) yüzey ve kesit SEM görüntüleri



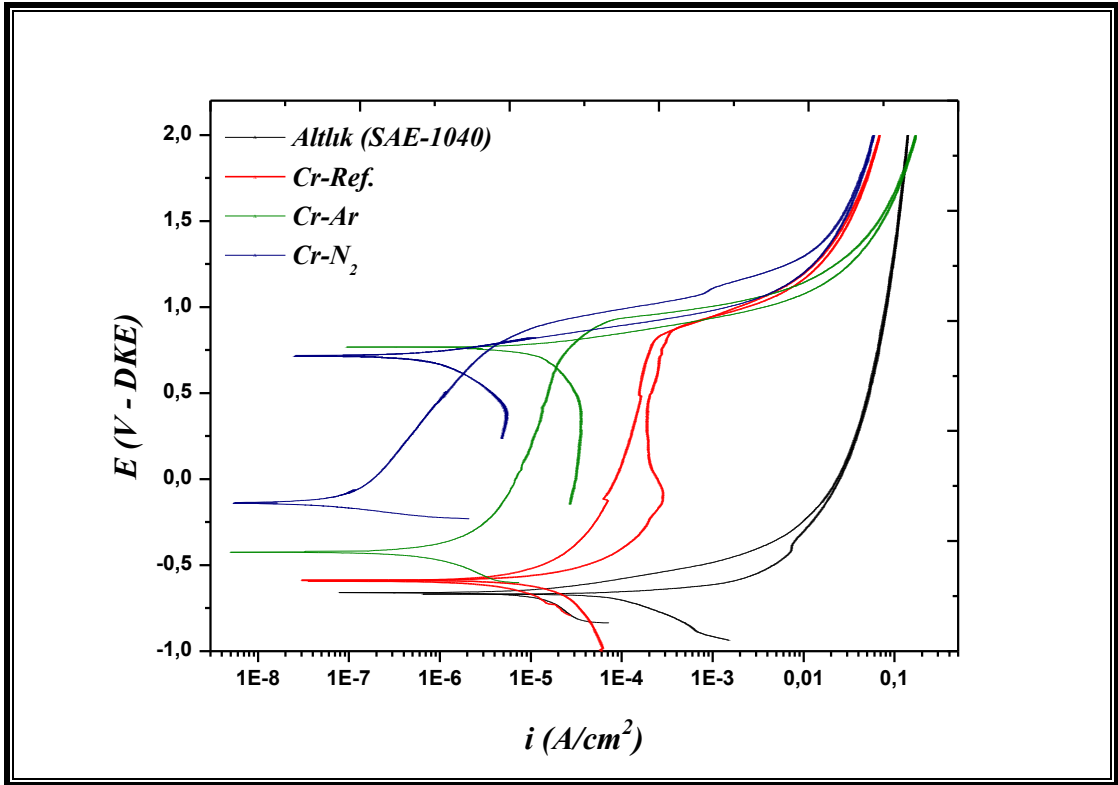
Şekil 4.6 (e) Nano karbon takviyeli, Ar atmosferinde işlem görmüş kompozit kaplamanın (Cr-nanoAr) yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Tüm bu sonuçlar faz analizi sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde mikro ve nano boyutlu karbon takviyesinin metalik kromla beraber altlık çelik üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını, yerinde faz dönüşümlü mekanizma ile başarılı bir şekilde krom-krom karbür ve/veya krom nitrür kompozit yapılarının elde edildiğini söylemek mümkündür.

### 4.3 Korozyon Davranışı

Tüm bu faz analizleri ve morfoloji tayinlerinin ardından korozif şartlarda da çalıştığı düşüncesiyle simüle deniz suyu ortamında korozyon testleri yapılmıştır. Birçok araştırmacı, kaplamalı örneklerin yalnızca anodik polarizasyon eğrileri üzerinden kıyaslama yapmayı yeterli bulurken (Edigaryan, ve diğer., 2002, Chen, Li ve Meng, 2009, Lima-Neto, Silva ve Correia, 2006, Cunha ve Andritschky, 1998, Saghi, Khameneh ve Norouzi, 2010, Ghaziof, Golozar ve Raeissi, 2010), kaplamanın koruyucu bir karakter sergileyip sergilemediğinin tayini için çevrimsel polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinin daha yerinde olacağı düşünülmüştür. Her kaplama takımı için (mikro boyutta karbon takviye grupları) altlık metal olan 1040 çeliğiyle karşılaştırmalı olarak çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 4.7 (a)'da verilmiştir. Bu şekillerde aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla 1040 çeliği, geleneksel sert krom kaplama ve fonksiyonel özellik gösteren kompozit kaplamalara ait eğriler görülmektedir. Korozyon potansiyelleri kıyaslandığında sert krom kaplama, altlık malzeme çeliğe göre nispeten daha pasif özellik göstermiştir. Ancak 2000mV'a

kadar 1mV/sn hızla yapılan taramada eğrinin geri dönüşte kendi üzerinden ve hatta geniş bir loop yaparak dönmesi, koruyucu bir karakter sergilemediğinin açık bir kanıtıdır. Bunun yanında kompozit kaplamalara ait eğriler ele alınırsa, malzemenin aynı şartlarda daha pasif bir karakter gösterdiği, çevrimsel dönüşte çok daha hızlı pasif film yapısı oluşturduğu ve başlangıç yapısından daha yüksek (mutlak değerce) korozyon potansiyeli değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.7 (a) Cr-Referans, Cr-Ar ve Cr-N<sub>2</sub> kodlu örneklerin, 1040 çeliğiyle karşılaştırmalı çevrimsel polarizasyon eğrileri

Gözlemlenen deneysel sonuçları konuya paralel benzer araştırma sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelemek gerekirse, Lima-Neto, Silva ve Correia'nın 2006 yılında yayınladıkları çalışma buna örnek gösterilebilir. Bu çalışmada krom kaplamalı malzemeler ve Ni-W-P amorf elektrolitik kaplamalı örneklerin korozyon davranışları incelenmiş, mikroyapının korozyon direnci üzerine etkileri detaylandırılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular göstermiştir ki, daha az yüzey mikro çatlaklarına sahip malzemelere daha pasif karakter sergileyerek yüksek korozyon direnci kazanmaktadır. Lima-Neto, çalışmalarında Ni-W-P amorf yapılar

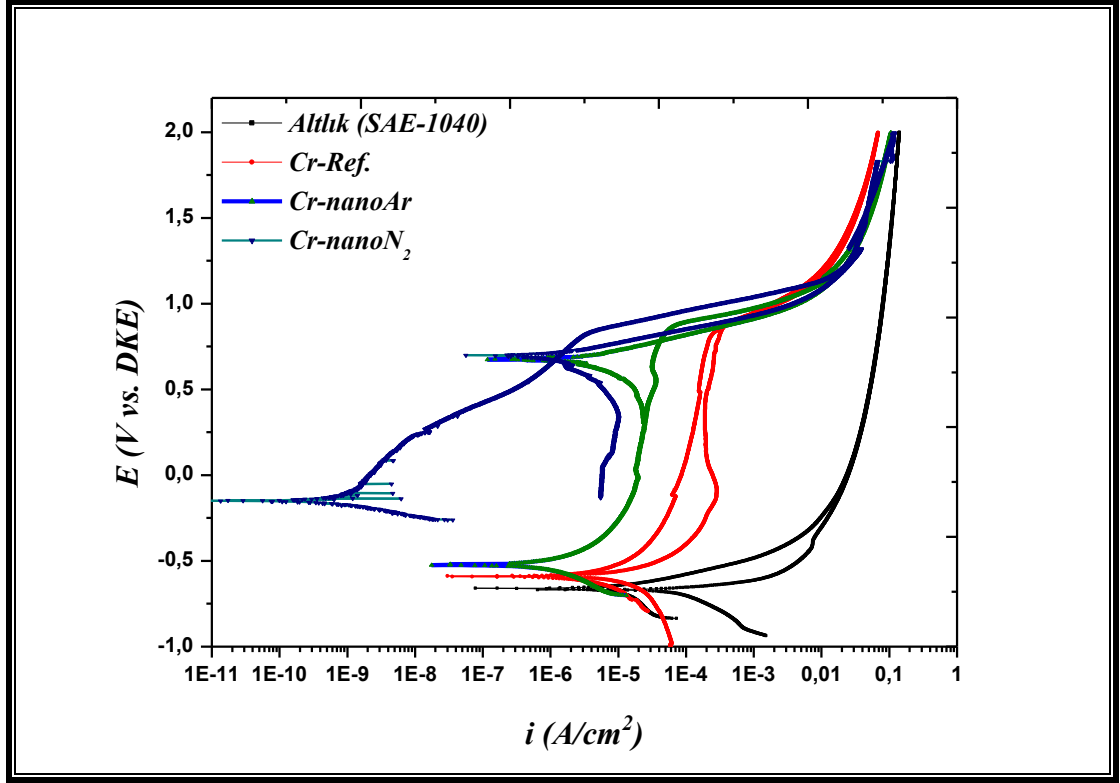
için korozyon potansiyeli değerini yaklaşık -0,752 ile -0,324V aralığında gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde mikroyapıda çatlak yoğunluğunun azalması ile ölçülen korozyon potansiyeli değerleri mevcut çalışmada nitrür takviyeli kompozit kaplamalar için -0,124V olarak tespit edilmiştir. Bu değer yalnızca karbür takviyeli kompozit kaplamalar için -0,394V'tur. Göreceli olarak daha çatlaklı mikroyapı sergileyen bu örneklerde korozyon potansiyelindeki artış mutlak surette altlık-kaplama ara yüzeyinde oluşan sürekli karbür katmanının koruyucu özellik sergilemesine dayandırılmaktadır (bkz: Şekil 4.6 (c)).

Korozyon davranışında beklendiği bu davranış, Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC takviyeli kompozit kaplamalarda da gözlenmiştir. 0,05M HCl çözeltisinde yapılan anodik polarizasyon testlerinde metalik krom kaplamaya nazaran korozyon potansiyeli değerinin kompozit yapılarda neredeyse %50 oranında düştüğü ( $E_{kor.} = -0,155V$ ) rapor edilmiştir. Bu düşüşün temel sebebi olarak gayet tabidir ki seramik katkıların malzemenin korozyon direncini artırması gösterilmektedir (Gao ve Suo, 2011).

Bir önceki seriye ait korozyon testi sonuçlarının ardından nano boyutta C takviyesi kullanılarak üretilen kaplamaların çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 4.7 (b)'de gösterilmiştir. Burada takviye karbon kaynağının boyutsal değişiminin yapısal ve korozif dirence olan etkileri anlaşılmasına çalışılmıştır. Grafikselleştirilmiş gösterimler üzerinden 1040 kalite çelik, metalik krom kaplama ve sırasıyla Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ısıtılma işlemi görmüş fonksiyonel kompozit kaplamaların birbirlerine kıyasla korozyon davranışlarını incelemek mümkündür.

Karbon takviye boyutlarından bağımsız olarak ısıtılma ortamının ve değişen mikro yapının fonksiyonel kaplamaların korozyon davranışlarında etkin rol oynadığı açıkça görülmektedir. Nano boyutta takviye elemanı kullanılmasıyla elde edilen kaplamalarda, korozyon dayanımının geleneksel yöntemle üretilen kaplamalara kıyasla ciddi oranda arttığını, ilave olarak yine çatlaklı mikro yapının bir anlamda onarımı ile nitrür faz dönüşümü gösteren kaplamaların, yalnızca karbür dönüşüm göstermiş olanlara kıyasla daha koruyucu özellik gösterdiği görülmüştür.

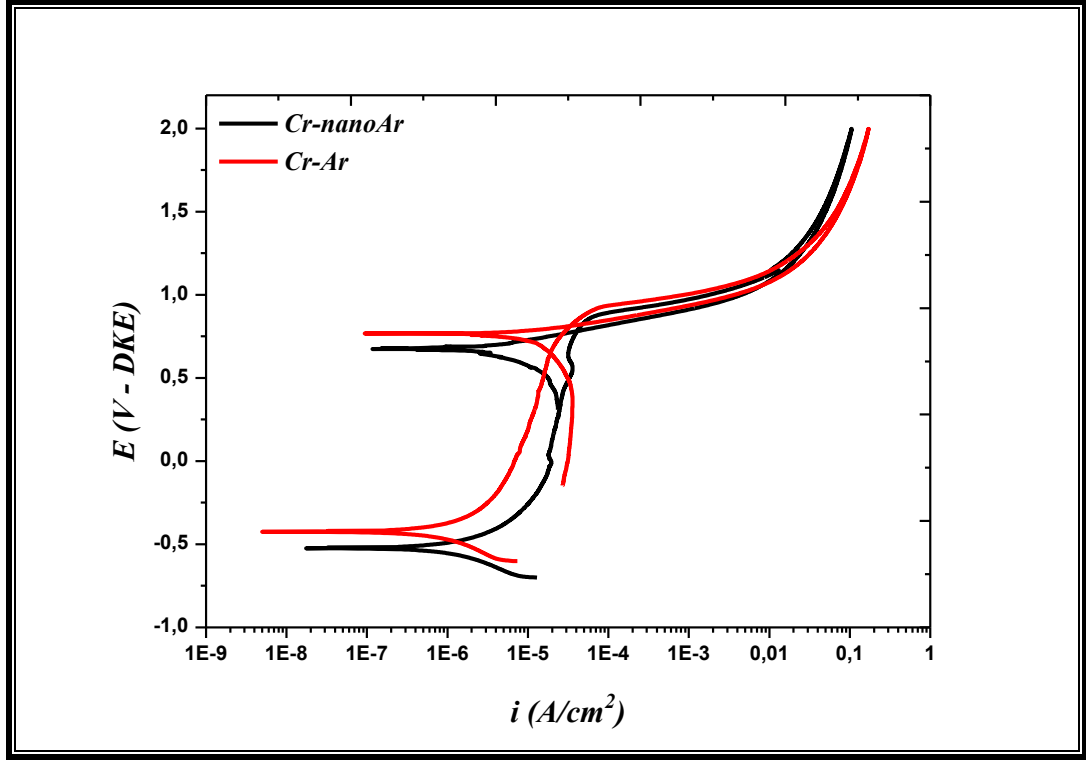




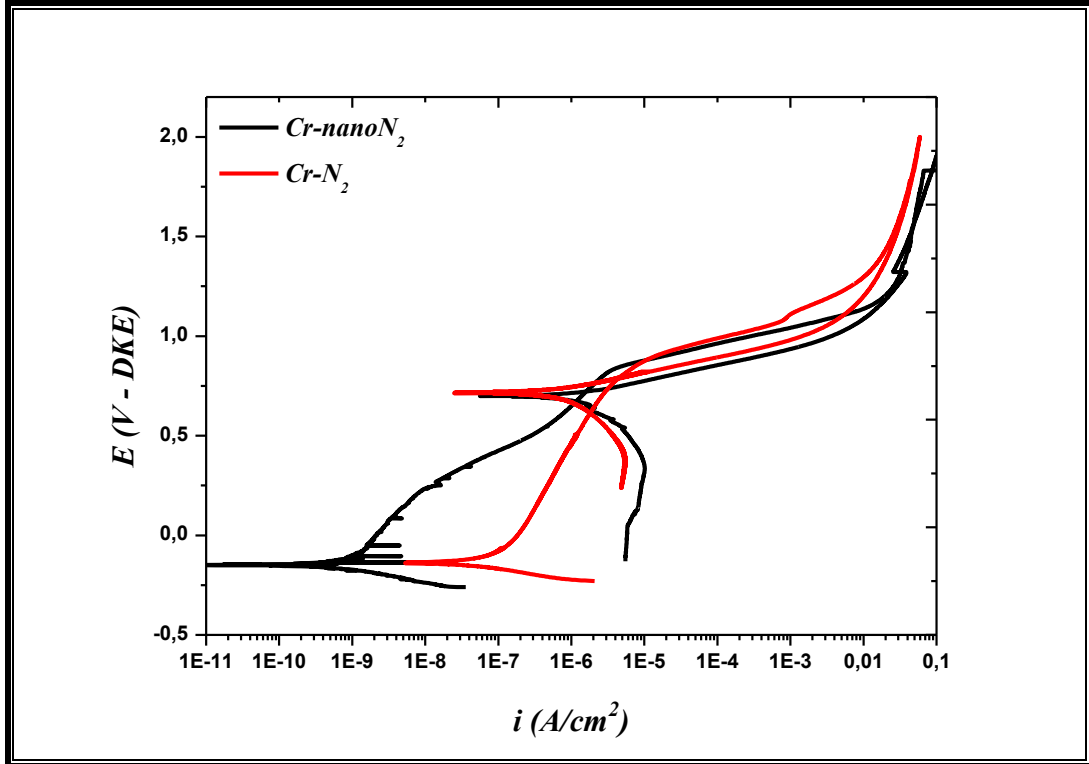
Şekil 4.7 (b). Cr-Referans, Cr-nanoAr ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklerin, 1040 çeliğiyle karşılaştırmalı çevrimsel polarizasyon eğrileri

Tüm bu karşılaştırmaların ardından, örnekleri takviye boyutunun etkisini incelemek adına sınıflandırmakta fayda görülmektedir. Bu sınıflandırmalar ise Şekil 4.8 (a) ve (b)'de Ar ve N<sub>2</sub> serisi kaplamalar için grafiksel olarak gösterilmiştir.

Ar serisi kaplamalarda Şekil 4.6'daki SEM görüntüleri üzerinden korozyon testi sonuçları değerlendirilecek olursa, nano boyutta takviye elemanı kullanılmasıyla karbonun krom metaliyle birlikte kaplanmasının daha başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ancak buna rağmen iç gerilmeler neticesinde mikro yapının daha fazla çatlaklı bir karakter gösterdiğini, dolayısıyla elektrolitin altlık-kaplama ara yüzeyine daha kolay bir şekilde ulaşarak korozyon potansiyelini düşürdüğünü söyleyebiliriz. Benzer sonuçlar, kaplamalı malzemeler konusunda çalışan birçok başka araştırmacı (Kim ve diğer., 2003) tarafından rapor edilmiştir. Bölüm 4.4.4, Tablo 4.6'da Cr-Ar (-380MPa) ve Cr-nanoAr (-334MPa) için kalıntı gerilme değerlerinin bir miktar farklı olması, bu iki malzeme için açıklanan yaklaşımı desteklemektedir.



Şekil 4.8 (a) Ar serisi kaplamaların çevrimsel polarizasyon eğrileri



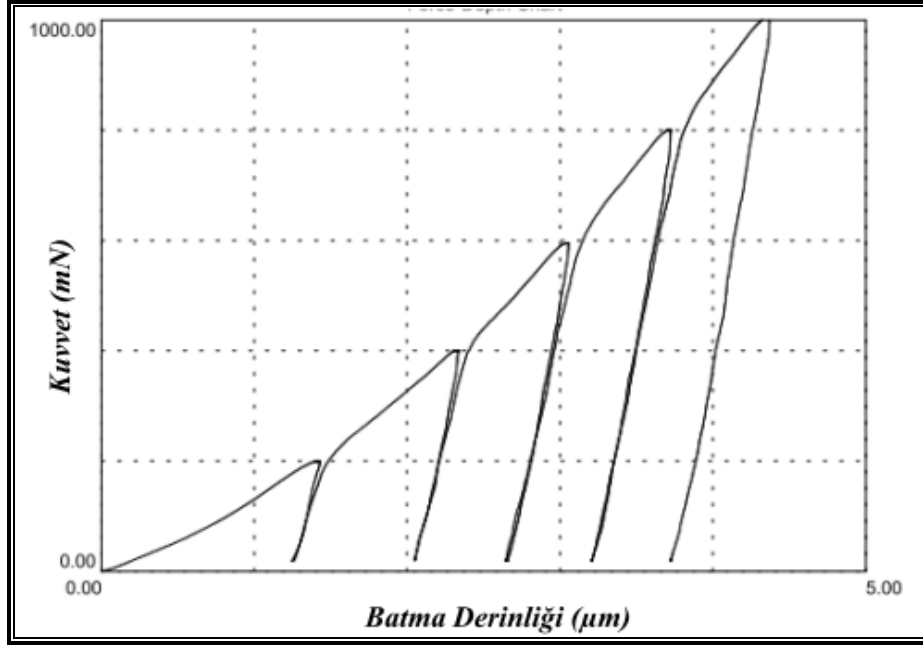
Şekil 4.8 (b) N<sub>2</sub> serisi kaplamaların çevrimsel polarizasyon eğrileri

N<sub>2</sub> serisi kaplamaların farklı yanı, Ar atmosferinde ısıl işlemde yalnızca karbür fazlar oluşurken bu grupta çatlaklı bölgede gaz-oksit ara yüzeyinde nitrür oluşumu ile daha yoğun ve homojen bir mikro yapının elde edilebiliyor olmasıdır. Ancak sözü edilen nitrür faz büyümesinin sınırlı olduğu düşünüldüğünde (bkz: Şekil 4.6'daki mikrograflar), nano boyutta takviye elemanı kullanılmasıyla oluşan çatlakların daha ufak boyutlu olması ve gelişen nitrür faz bölgeleri ile tamamen kapanması, korozyon direncini büyük ölçüde artırmıştır. Bu sonuçtan yola çıkılarak, 800°C'de 3 saatlik ısıl işlemin çatlaklı yapının tamamen kapanması için yeterli bir süre olduğu söylenebilir ve Şekil 4.8 (b)'de verilen çevrimsel polarizasyon eğrileri SEM görüntülerini destekler niteliktedir. Eğriler detaylıca incelendiğinde, her iki şartta üretilen kompozit kaplamaların korozyon potansiyeli değerleri yaklaşık olarak aynı kalmak şartı ile, korozyon akım yoğunluğu değerinin nano C takviyeli kaplamalarda büyük ölçüde azaldığı ve korozyon direncinin daha arttığı açıkça görülmektedir.

#### **4.4 Mekanik Özellikler**

##### **4.4.1 Yükleme-Yük Boşaltma Karakteristiği**

Ölçümlerin teorisinde daha önce bahsedilen detaylar hesaba katılarak kaplamalı örnekler öncelikle epoksi kalıplara alınmış ve kesit hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Kaliteli bir son yüzey (1µm'luk elmas süspansiyon ile parlatma final işlemi) elde edildikten sonra kaplama kalınlığına bağlı olarak uygun yük değerlerinde testin gerçekleştirilebilmesi için belirli aralıkta yük taraması yapılarak uygulanabilir maksimum yük değeri belirlenmiştir. Bu bağlamda kademeli yükleme-boşaltma (*step load-unload*) modunda maksimum 1000mN yük için 200mN'luk artışlarda ön testler gerçekleştirilmiştir. Teste ait tipik bir yükleme-boşaltma eğrisi Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9 Tipik kademeli yükleme-boşaltma testi diyagramı (Cr-nanoAr kodlu örneğe ait)

Bu ön testin ardından uygun yük değeri, maksimum yükte oluşturduğu iz büyüklüğü de hesaba katıldığında 800mN olarak belirlenmiş ve yaklaşık yükleme hızı 7mN/sn, maksimum yükte bekleme süresi 10sn olarak tüm kaplamalı örnekler için en az üçer tekrar uygulanmıştır. Her tekrarda kaplama kesitinde farklı noktalardan izler alınarak hem bir önceki izin etki alanı dışında yeni bir iz oluşturulmuş, hem de tüm kesitin homojen bir yapı sergileyip sergilemediğinin bir anlamda sağlanması yapılmıştır. Şekil 4.10'da bunlardan Cr-N<sub>2</sub> kodlu örneğe ait yükleme-yük boşaltma testi diyagramı verilmiş, hesaplanan ölçüm değerleri Tablo 4.4'te detaylandırılmıştır.

Tablo 4.4'te verilen değerler incelendiğinde üretilen tüm kaplamalarda sertlik değerlerinin büyük ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Esasen, seramik takviyesi ile sertlik değerlerinde artış olması beklenirken bu değişimin farklı nedenleri olabileceği düşünülmektedir. Bunlar arasında daha önce de belirtildiği gibi kalıntı gerilmelerin farklılık göstermesi veya ısıl işlem neticesinde malzemede meydana gelen gevşemeler (*relaxation*) verilebilir. Cr-C kompozit kaplamalarda ısıl işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak ölçülen sertlik değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı Zeng ve çalışma grubu tarafından açıkça ortaya konmuştur (Zeng ve diğer., 2006).

Tablo 4.4 Kaplamalı örneklere ait mekanik özellik değerleri

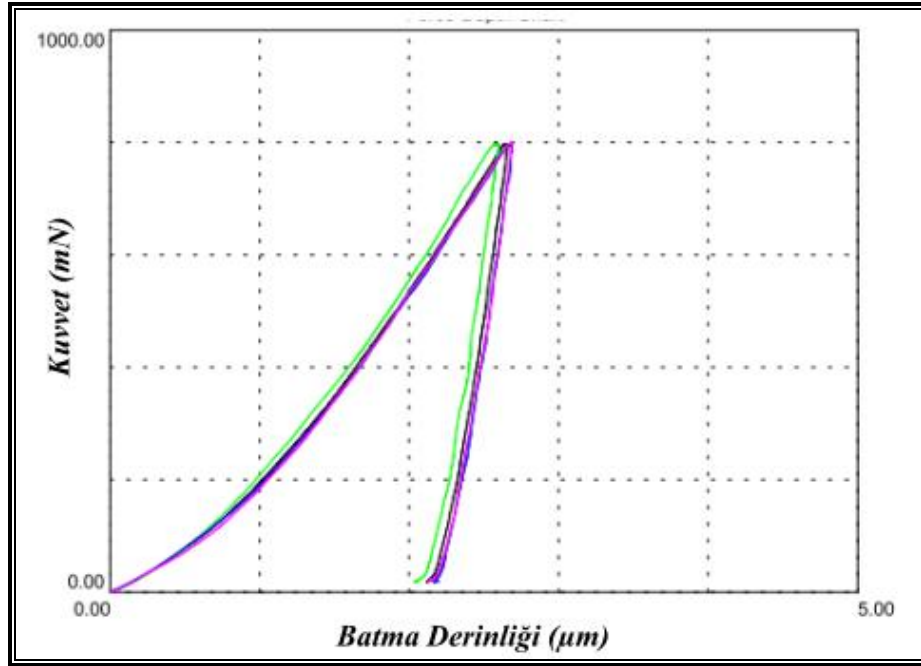
		$h_f/h_{max}$	E (GPa)	H (GPa)	H (Vickers)
Cr-Ref	1	0,65	156	10,5	1031
	2	0,60	148	17,7	1735
	3	0,63	138	14,0	1377
	<i>Ortalama</i>	<b>0,62</b>	<b>147</b>	<b>14,1</b>	<b>1381</b>
Cr-Ar	1	0,85	105	4,6	449
	2	0,85	127	4,9	478
	3	0,82	112	5,3	517
	<i>Ortalama</i>	<b>0,84</b>	<b>115</b>	<b>4,9</b>	<b>481</b>
Cr-nanoAr	1	0,86	103	3,6	351
	2	0,88	109	3,1	305
	3	0,88	92	2,9	282
	<i>Ortalama</i>	<b>0,87</b>	<b>101</b>	<b>3,2</b>	<b>312</b>
Cr-N <sub>2</sub>	1	0,79	159	6,5	640
	2	0,81	153	6,0	585
	3	0,79	153	6,0	587
	<i>Ortalama</i>	<b>0,80</b>	<b>155</b>	<b>6,2</b>	<b>604</b>
Cr-nanoN <sub>2</sub>	1	0,83	181	7,8	760
	2	0,82	190	10,0	985
	3	0,81	165	9,2	904
	<i>Ortalama</i>	<b>0,82</b>	<b>179</b>	<b>9,0</b>	<b>883</b>

Benzer şekilde Kim ve arkadaşları ısıtma işlemi etkisi ile krom matrisinde sertlik değerlerinin 800HV seviyelerinden 400HV civarına düşüş gösterdiğini dubleks kaplamalar üzerine yaptıkları çalışmalarında yer vermişlerdir (Kim ve diğer., 2003). Tabakalı kaplamaların mekanik özelliklerini inceledikleri bu çalışmada tamamen karbür ve nitrür katmanlarının sertlik değerlerini ise 1200HV olarak belirtmişlerdir. Dolayısıyla mevcut çalışmada ısıtma işlemi etkisiyle daha yoğun bir kompozit kaplama elde edilen karbür ve nitrür takviyeli metalik krom kaplama tabakasının ortalama sertlik değerleri 604HV (Cr-N<sub>2</sub>) ve 883HV (Cr-nanoN<sub>2</sub>) olarak ölçülmüş, bu değerler beklendiği üzere makul seviyeler dâhilinde kabul edilmiştir.

Geleneksel yöntemlerle üretilen sert krom kaplamalarda yüksek sertlik değerlerinin yanı sıra büyük kalıntı gerilmelerin de kaplamalara hâkim olduğu bilinmektedir. Mikro yapının çatlak yoğun olmasının bir diğer nedeni ise açıklanan bu gerekçedir ve deneysel veriler ile bahsi geçen kalıntı gerilmelerin büyüklüğü ve

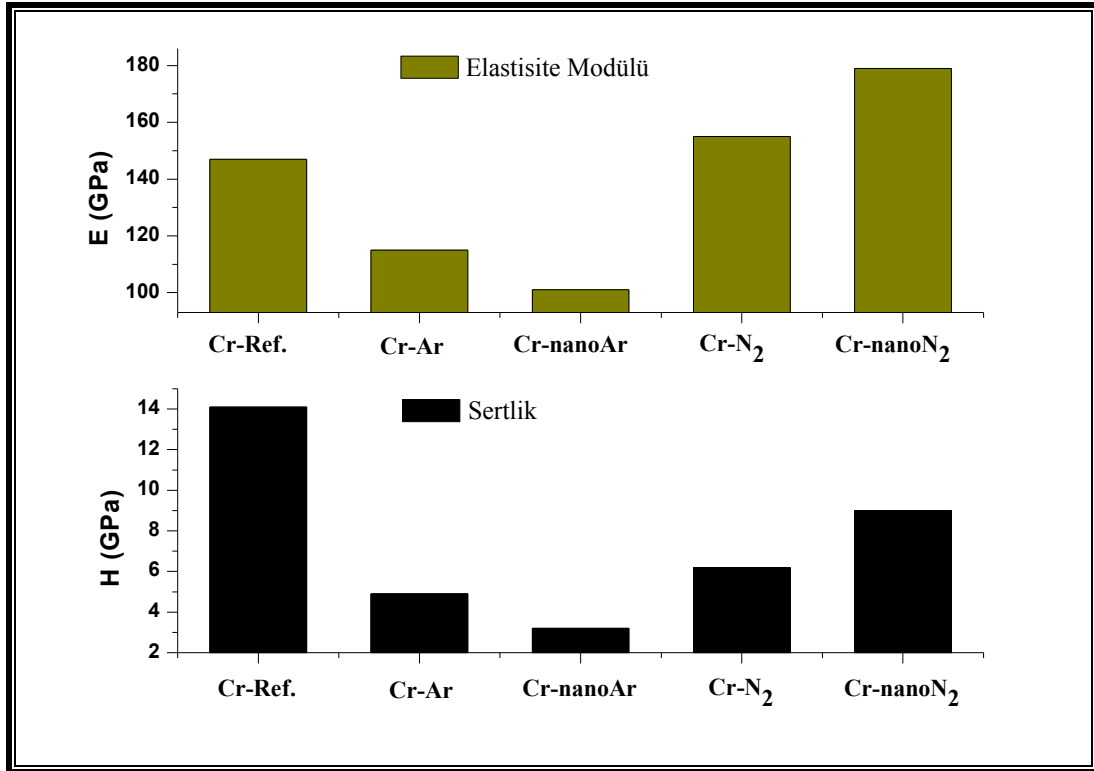
yönü açıkça ortaya konmuştur. Dolayısıyla ısıtılmalı işlemlerle kompozit kaplamalar açısından konu ele alındığında, gerilme gevşemesi ve seramik takviye etkisi bir yarış halinde son ürün olan kaplamanın sertlik değerlerinin farklılık göstermesinde etkin rol oynamaktadır. Bu genel yargıyı şu şekilde detaylandırmak mümkündür. Kaplama aşamasında kompozit malzeme üretim sürecine kadar tüm kademeler argon ve azot atmosferinde ısıtılmalı işlem görmüş örnekler için paralel olarak yürütülmüştür. Yalnızca ısıtılmalı işlem ortamının değiştirilmesi ile Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklerde sertlik değerlerinin, Cr-Ar ve Cr-nanoAr kodlu olanlarla kıyaslandığında daha yüksek değerler sergilemesinin nedeni olarak çatlaklı yapıda oluşan nitrür faz etkisi gösterilebilir. SEM görüntülerinde elde edilen sonuçlardan da hatırlanacağı gibi çatlaklı mikro yapının yüksek sertlik özelliği gösteren seramik krom nitrür oluşumu ile daha yoğun bir hal alması, önceki ifadeyi desteklemektedir.

Sertlik testlerinden alınan bir başka sonuç olarak Şekil 4.10'da verilen tipik yükleme-boşaltma diyagramından da görüleceği gibi kesit üzerinde birbirinden uzakta, farklı noktalardan alınan iz karakteristiklerinin benzer olması, kaplama boyunca homojen bir yapının hâkim olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.10 Tipik yükleme-boşaltma testi diyagramı (Cr-N<sub>2</sub> kodlu örneğe ait)

Şekil 4.11 ise sertlik ve elastisite modülü değerlerini her örnek grubu için kıyaslamalı olarak sütun diyagram üzerinde vermektedir. Bu diyagram ve Tablo 4.4'te daha önce verilen elastisite modülü değerleri incelediğinde ise sonuçlar sertlik sonuçlarından biraz farklı olarak ortaya çıkmaktadır. Cr-Ref, Cr-Ar ve Cr-nanoAr kodlu örnekler için değişen sertlik değerleri ile elastisite modülü değerleri bir uyum halinde iken benzer karakteristik Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklerde gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.11 Kaplamalı örneklere ait mekanik özellik değerleri (grafiksel gösterim)

Bu farklılığın nedeni, sertlik değerlerindeki değişim ile ilişkilendirilemediği gibi ısıtılma işlemi neticesindeki gevşeme durumu ile de ilgili değildir çünkü bilinmektedir ki elastisite modülü yalnızca yapıdaki atomlar arasındaki itme çekme kuvvetlerinin bileşkesi, yani atomlar arası etkileşim ile doğrudan ilgilidir. Dolayısıyla yapıda ancak yeni bir kristal düzende yapı oluşması gerekmektedir. Azot ortamında ısıtılma işlemi görmüş örneklerde bu yeni faz yapısının oluştuğu bilinmektedir, ancak nano veya mikro karbon takviye durumunda hesaplanan elastisite modülü değerlerinin farklılık göstermesinin bir başka neden ile açıklanması gerekmektedir. Bu netice nano karbon takviye durumunda elde edilen mikro yapıda daha ince çatlaklı yapının oluşması ve

bu yapının kılcal nitrür tabakaları (görece daha ufak) ile kapanarak daha yüksek hacim oranında bir kompozit tabaka oluşumu ile açıklanabilir.

Isıl işlem etkisinde artan sıcaklıklarda Cr-C alaşım kaplamalar için elastisite modülü değerlerinin 176-221GPa arasında değişiklik gösterdiği deneysel çalışmalarla ortaya konmuştur. Sıcaklığın fonksiyonu olarak artan elastisite modülü değerleri tamamen matriks içerisinde yüksek sıcaklıklarda karbürleşme eğiliminin artması ile ilişkilendirilebilir. Bu sayede kompozit kaplamalar için ölçülen değerler %25 civarında artış göstermiştir (Zeng ve diğer., 2006). Hesaplanan değer, bu çalışmada %22 olarak belirlenmiştir.

#### ***4.4.2 Yapışma Dayanımı***

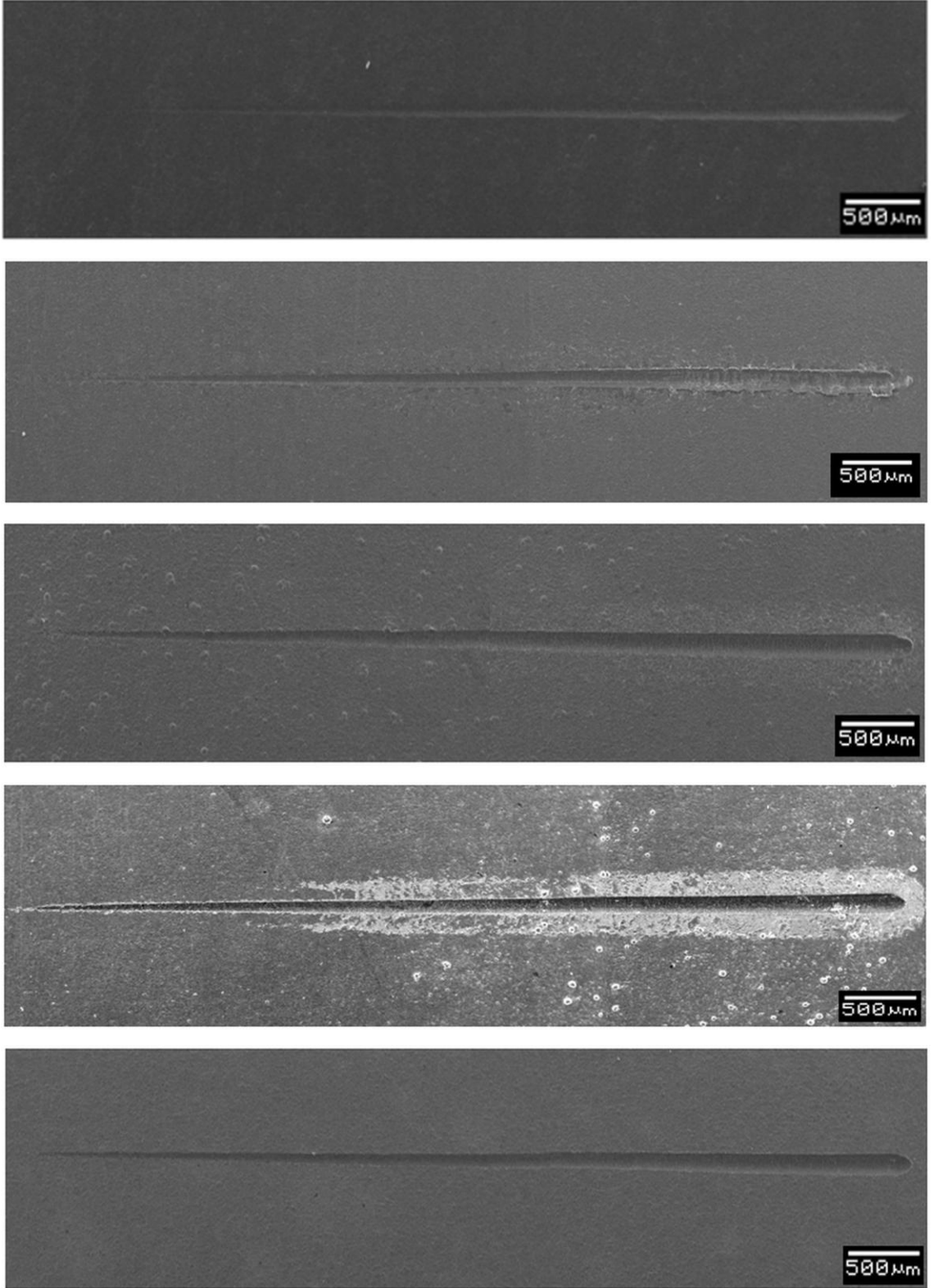
Kaplamalı örneklerin mikro mekanik ölçümlerinin ardından adezif ve kohezif yapışma dirençlerinin ölçülmesi için kazıma testleri uygulanmıştır. Bu test kaplamaların homojen özellik gösteren yüzey kısımlarında toplamda 6mm'lik iz için 6mm/dk tarama hızında maksimum 30N yükte gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12'de sırasıyla Cr-Ref, Cr-Ar, Cr-nanoAr, Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örnekler için kazıma hattı genel paternleri verilmektedir.

Genel görüntüler, bu test için eğer gerçekleşmişse adezif hasarların tespiti için uygun olabilir, ancak deneysel çalışmalarda optimum özellik gösteren kaplamaların hiçbirinde bu tip bir hasar maksimum yük değeri 30N için gözlemlenmemiştir. Yalnızca Cr-N<sub>2</sub> kodlu örnek için alınan SEM görüntülerinde kazıma hattı boyunca artan yüklerde kritik bir yük değerinden sonra gözlemlenen yüzeysel atmalardan bahsetmek mümkündür. Bu kısım fotoğrafta kazıma hattını çevreleyen açık gri kontrastta kendini belli etmektedir. Örnek yüzeyi detaylı olarak incelendiğinde bu lokal kopmaların yalnızca yüzeyde 2-3 µm'luk tabaka halinde büyüyen krom nitrür seramik fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu tabaka 30µm'dan fazla bir kalınlığa sahip kaplamaları temsil edemeyecek kadar ince bir oluşumdur ki daha önce elde edilen gerek mekanik, gerekse korozif özellikler bu ince tabakanın



özelliklerinden daha çok, alttaki kalın kaplama katmanının karakterini temsil etmektedir.

Sert seramik takviyeli kompozit kaplama ve düşük karbonlu çelik altlık kombinasyonu için beklenen hasar tipinin standartta da belirtildiği gibi testin ilk aşamalarında çekme ve Hertz gerilmeleri neticesinde oluşan yüzey çatlakları ve ilerleyen aşamalarda tüm kaplamanın altlıktan ayrılma şeklinde dökülme niteliğinde olması gerekmektedir.

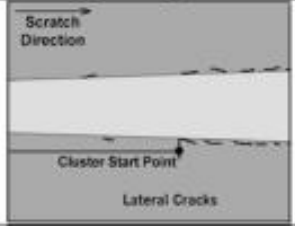
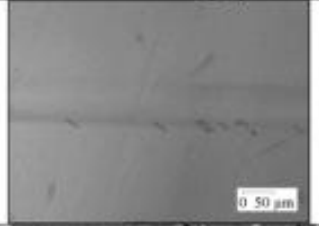
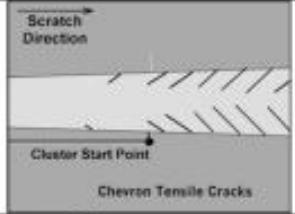
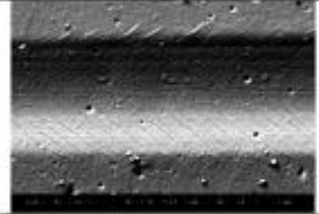
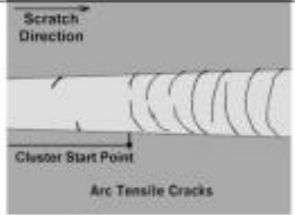
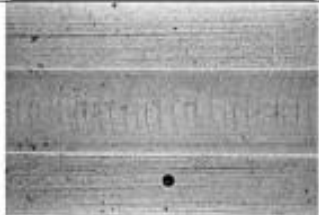
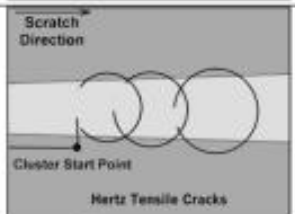
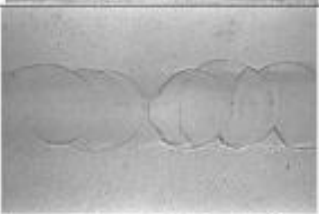
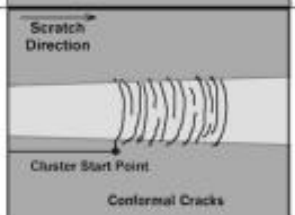
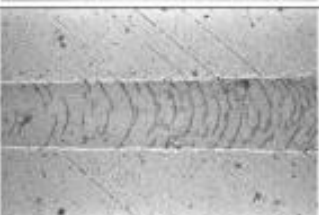


Şekil 4.12 Yukarıdan aşağıya sırasıyla; Cr-Ref, Cr-Ar, Cr-nanoAr, Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklere ait 6mm'lik tüm hat boyunca kazıma izi görüntüleri

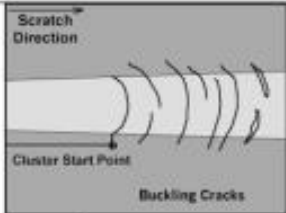
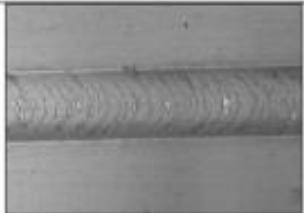
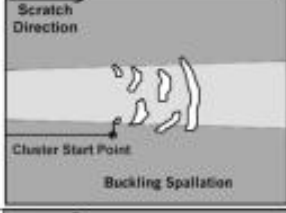

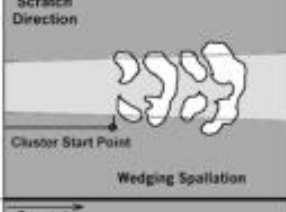

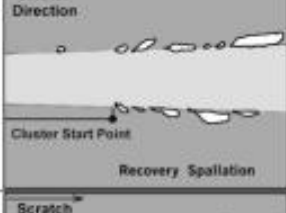

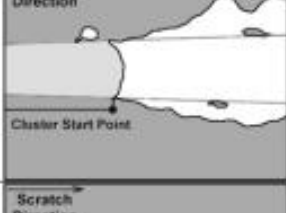

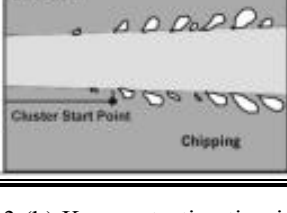

Nitelikleri belirtilen adezif hasar tipi hiçbir kaplamalı örnekte gerçekleşmemiştir ve  $Lc_2$  kritik değeri 30N'luk maksimum yük için hesaplanamamıştır. Özellikle sert seramik kaplamalarda (örnek olarak mikro ark oksitleme yöntemiyle üretilmiş sert  $Al_2O_3$  seramik kaplamalar verilebilir) bu direncin yalnızca birkaç Newton olduğu düşünüldüğünde (Malayoğlu ve diğer., 2011), altlık-kaplama uyumunun yeterince yüksek olduğunu söylemek yanlış olmaz. Bunun bir nedeni olarak önceki bölümlerde açıkça ortaya koyulan, altlık-kaplama ara yüzeyinde difüzyon mekanizmasıyla oluşan krom karbür geçiş bölgesi gösterilebilir. Bu tip geçiş bölgeleri farklı iki tabakanın uyum göstermesini sağlamaktadır. Siu ve Li (Siu ve Li, 2000), malzeme performansını düşürmeden kalınlığını artırmanın bir yöntemi olarak tabakalı kaplama sistemleri üretimini işaret etmişlerdir. Burada malzeme performansından kasıt, adezyon direnci ve ulaşılan yüksek kırılma tokluğudur. Pang ve arkadaşları (Pang ve diğer., 2009), Cr/ $Cr_2O_3$  tabakalı kaplamaları için kazıma testi neticesinde kritik normal yük değerlerini tek ve çok katmanlı kompozit yapıları için sırasıyla 13,3N ve 15,2N olarak hesaplamışlardır. Ancak bu değerler adezif hasar kritik değerleri olduğundan bu çalışma için üretilen kompozit kaplamalarda (Cr-Ar, Cr- $N_2$ , Cr-nanoAr ve Cr-nano $N_2$ ) ölçülen değerlerle kıyaslandığında oldukça düşüktür. Mevcut çalışmada altlık-kaplama arasında maksimum yük olan 30N için hiçbir adezif hasar gözlemlenmezken, ancak bir kısım kohezif hasar için kritik yük değerleri 14,4N-20,1N arasında değişkenlik göstermiştir.

Yukarıda bahsedilen kohezif hasar tiplerini düşük büyütmelelerde görmek mümkün olmadığından Şekil 4.14 (a), (b), (c), (d) ve (e)'de her alt grup kaplama için daha yüksek büyütmelelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm bu sonuçlar kazıma testi için ASTM standardında (ASTM C1624-05, 2010) yer verilen hasar atlasındaki (Şekil 4.13 (a) ve (b)) deformasyon tipleri ile kıyaslayarak değerlendirilmiştir. Bu görüntülerden referans krom kaplamaya ait olanlar incelendiğinde genel anlamda yay şeklinde çekme gerilmesi çatlaklarının (*arc tensile cracks*) oluştuğu ve yer yer yanal çatlakların işaret edilen hasara eşlik ettiği söylenebilir. Burada test esnasında batıcı önünde basma karakterli, batıcı ardında ise çekme karakterli gerilmelerin oluşmasıyla kazıma hattı boyunca değişken gerilmeler oluşmaktadır. Tüm bu deformasyona malzemeye ait özelliklerin yanı sıra mutlak surette artık gerilmeler de

etkimektedir. Bu nedenle deformasyon mekanizmasını açıklamak için araştırmayı neticelendirmeden önce mutlaka kalıntı gerilme değerlerinin tespit edilmesi gerektiği düşünülmüş ve her kaplama grubu örnek için ayrı ayrı hesaplanmıştır çünkü özellikle argon ve azot atmosferinde ısıl işlem görmüş örnekler kendi aralarında kıyaslandığında yalnızca takviye karbon boyutu değiştiğinde bile farklı özellikler belirlenmiştir.

Term	Drawing	Micrograph and Description
Lateral Cracks		 <b>Lateral Cracks</b> PACVD DLC (2.3 $\mu\text{m}$ ) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); Lc = 17 N (Micrograph Source 1)
Forward Chevron Tensile Cracks		 <b>Forward Chevron Tensile Cracks</b> PVD CrN coating (1.9 $\mu\text{m}$ thick) on polished tool steel (HV 720). Lc = 2 N (Micrograph Source 2)
Arc Tensile Cracks		 <b>Arc Tensile Cracks</b> PVD Cr-0.5% C (5 $\mu\text{m}$ ) on hardened and ground M2 Steel (64 HRC); Lc = 15 N (Micrograph Source 3)
Hertz Tensile Cracks		 <b>Hertz Type Circular Cracks</b> PVD AISI 316 - 10% N (10 $\mu\text{m}$ ) on polished 316 steel (155 HB); Lc = 28 N (Micrograph Source 3)
Conformal Cracks		 <b>Conformal Cracks</b> Arc-discharge DLC (0.4 $\mu\text{m}$ ) on annealed and polished 440B steel (260 HB); Lc = 8 N (Micrograph Source 1)

Şekil 4. 13 (a) Kazıma testi neticesinde karşılaşılabılır muhtemel hasar tipleri (I. Kısım)

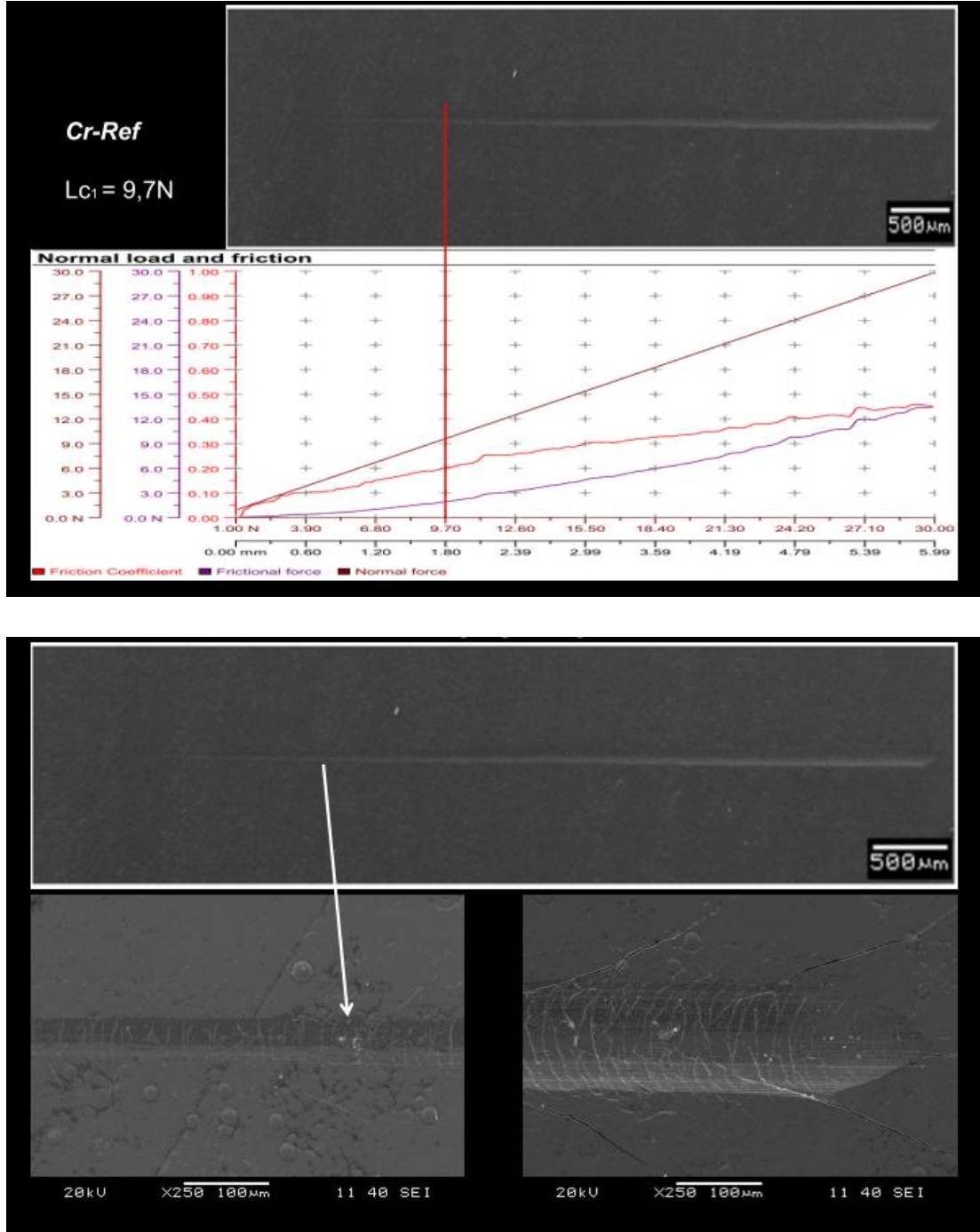
Buckling Cracks			<b>Buckling Cracks</b> PVD DLC (2.0 µm) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); Lc = 54 N (Micrograph Source 1)
Buckling Spallation			<b>Buckling Spallation</b> PVD DLC (2.0 µm) on hardened and polished M42 steel (66 HRC); Lc = 57 N (Micrograph Source 1)
Wedging Spallation			<b>Wedging Spallation Along the ScratchCrack</b> PACVD DLC (3.3 µm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); Lc = 43 N (Micrograph Source 3)
Recovery Spallation			<b>Recovery Spallation at the Border of the ScratchCrack</b> PVD TIN (1.4 µm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); Lc = 37 N (Micrograph Source 3)
Gross Spallation			<b>Large Area Interfacial Spallation</b> PACVD DLC (2 µm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); Lc = 10 N (Micrograph Source 3)
Chipping			<b>Chipping from Forward Chevron Cracks</b> PACVD DLC (3.3 µm) on hardened and polished M2 steel (64 HRC); Lc = 29 N. (Micrograph Source 3)

Şekil 4.13 (b) Kazıma testi neticesinde karşılaşılabılır muhtemel hasar tipleri (II. Kısım)

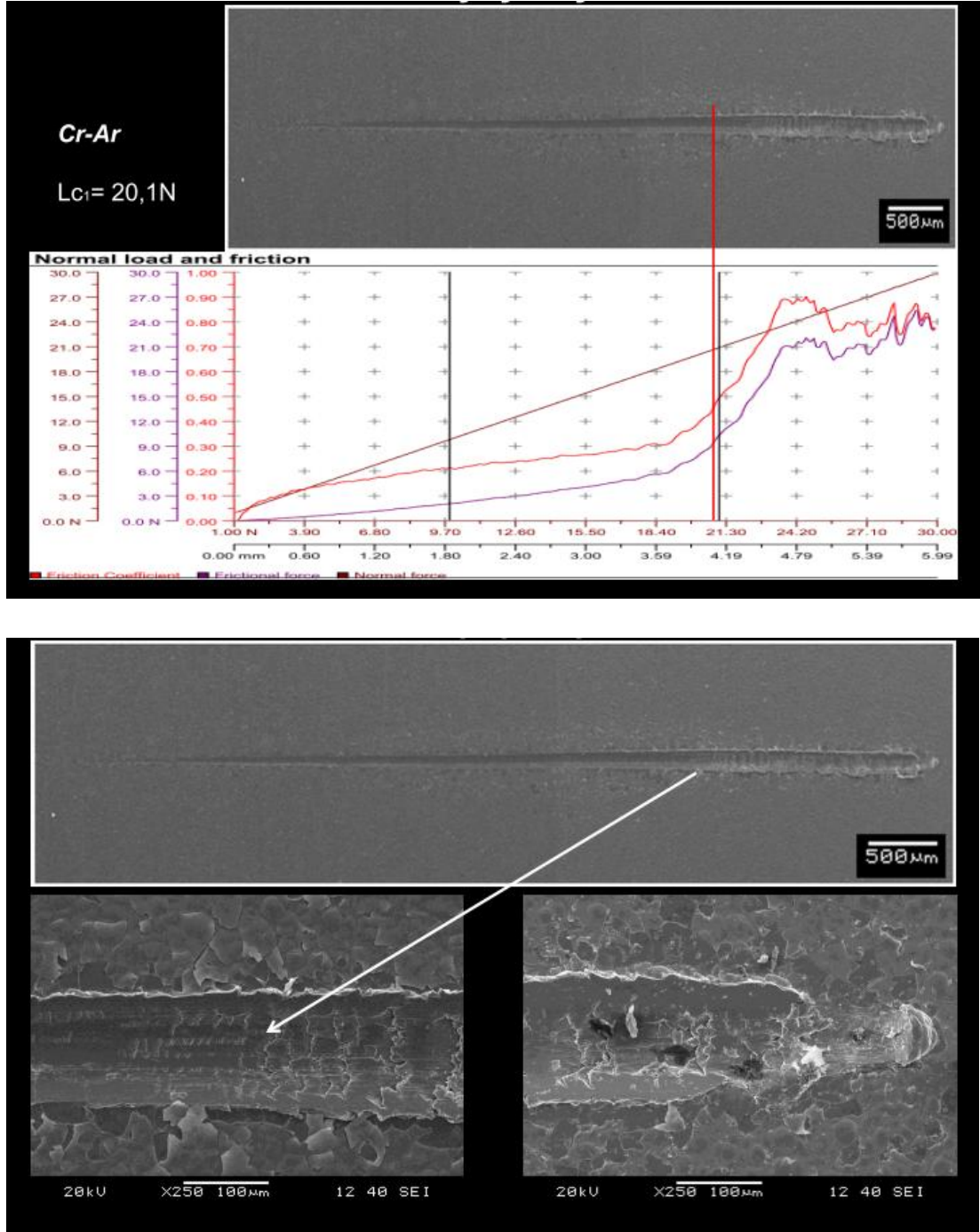
Argon atmosferinde ısıtılmış örneklerden mikro karbon takviyeli olanda (Cr-Ar) başlangıçta yalnızca yüzeyde oksit tabakasında kopmalar gerçekleşirken kazıma hattı boyunca flambaj dökülmeleri (*buckling spallation*) oluşmaktadır ve bu durum yüklemeye arttıkça büyük döküntüler şeklinde ilerlemektedir. Nano karbon takviye durumunda (Cr-nanoAr) ise aynı grup örnekte karakteristik, yerini çekme gerilmesi çatlaklarına bırakmıştır ki bu durum iki örnek karşılaştırıldığında olumlu

yönde diyebileceğimiz büyük kopma tipi hasarlardan daha kabul edilebilir bir sonuçtur.

Son olarak azot atmosferinde ısıl işlem görmüş örnekler üzerinde yapılan kazıma testi sonuçları yorumlanırsa; mikron boyutunda karbon takviyeli örnekte (Cr-N<sub>2</sub>) kompozit kaplama tabakası ile yüzeyde ince bir film şeklinde uzanan saf nitrür tabaka arasında büyük ölçüde kopmalar göze çarpmaktadır. Ancak kazıma hattı içinde yalnızca yay şeklinde çekme gerilmesi çatlakları olurken kesinlikle bütünsel kopma niteliğinde flambaj dökülmeleri yer almamıştır. Karbon takviye tipinin etkisini irdelemek gerekirse Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örnekler için görselleri incelemek yeterli olacaktır. Diğer birçok analizde de üstün özellikler sergileyen nano karbon partikül takviyeli ve azot atmosferinde ısıl işlem görmüş örnekte, hem yüzey ince nitrür tabakasında döküntüler, hem de flambaj döküntüleri gözlemlenmiştir. Buna karşın yalnızca yüksek yük değerlerinde yay şeklinde çekme gerilmesi çatlak oluşumu belirlenmiştir ki bu çatlaklar düşük yük değerlerinde ancak düşük yoğunlukta kısa-dikey çatlaklar niteliğindedir.

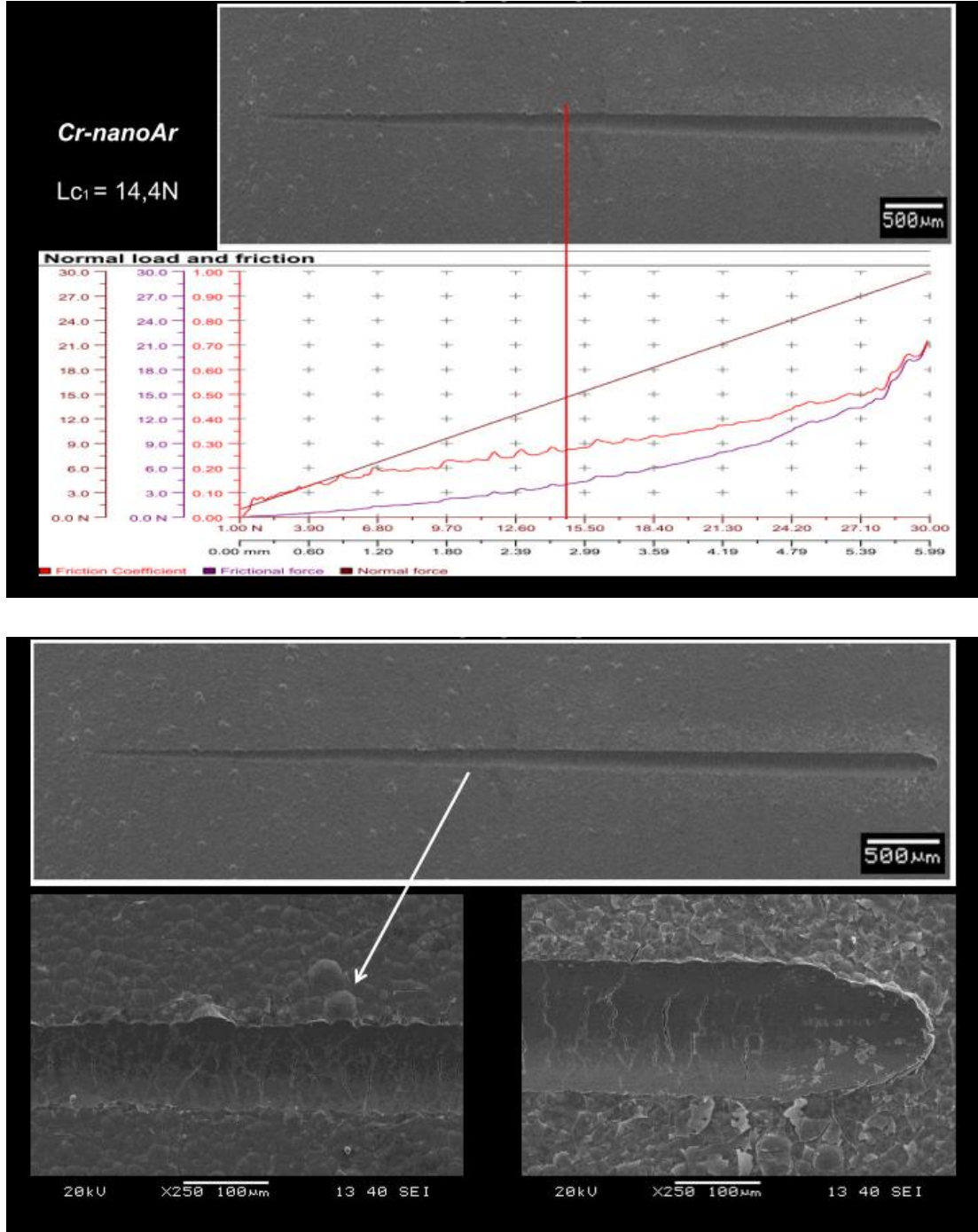


Şekil 4.14 (a) Cr-Ref için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim

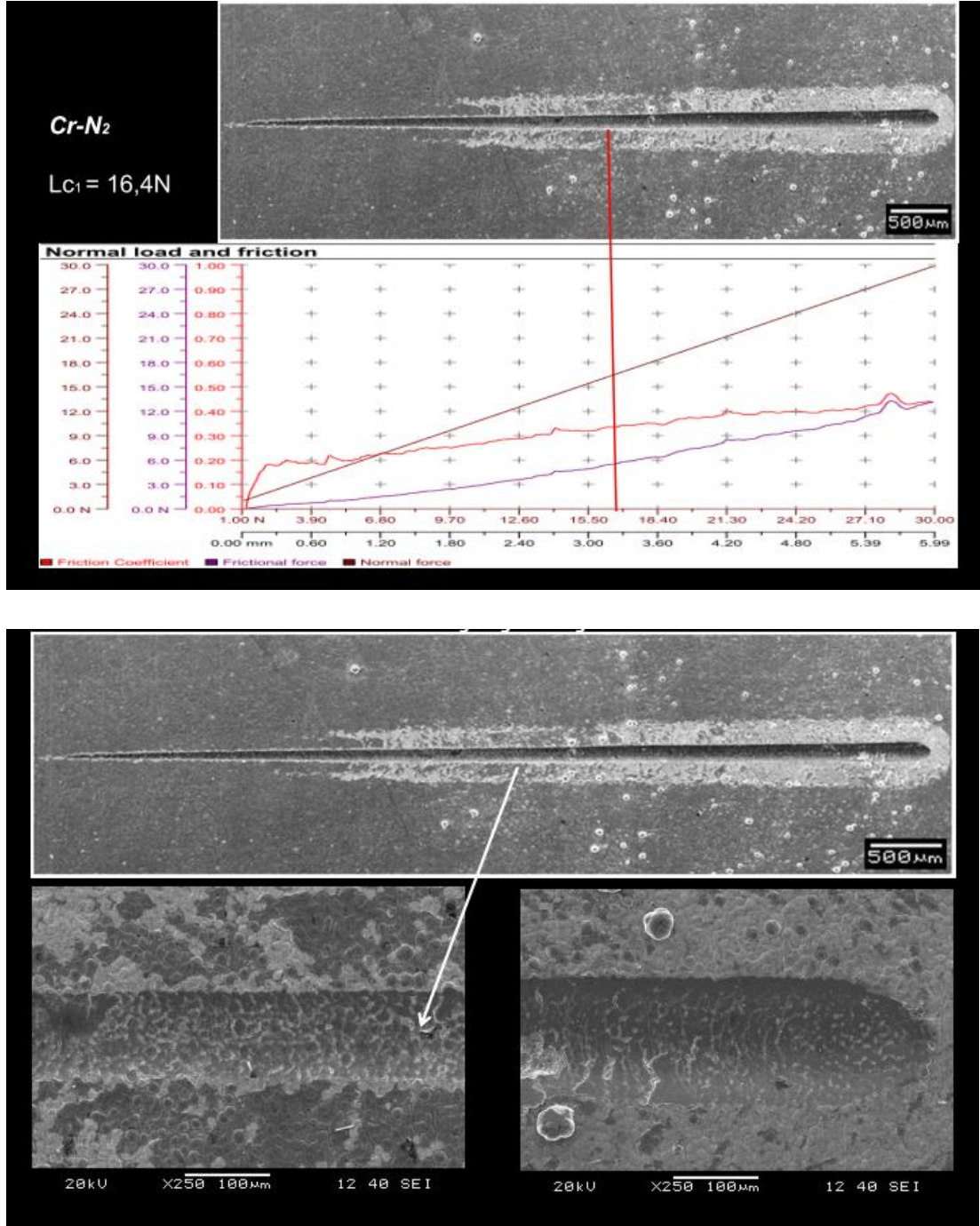


Şekil 4.14 (b) Cr-Ar için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim

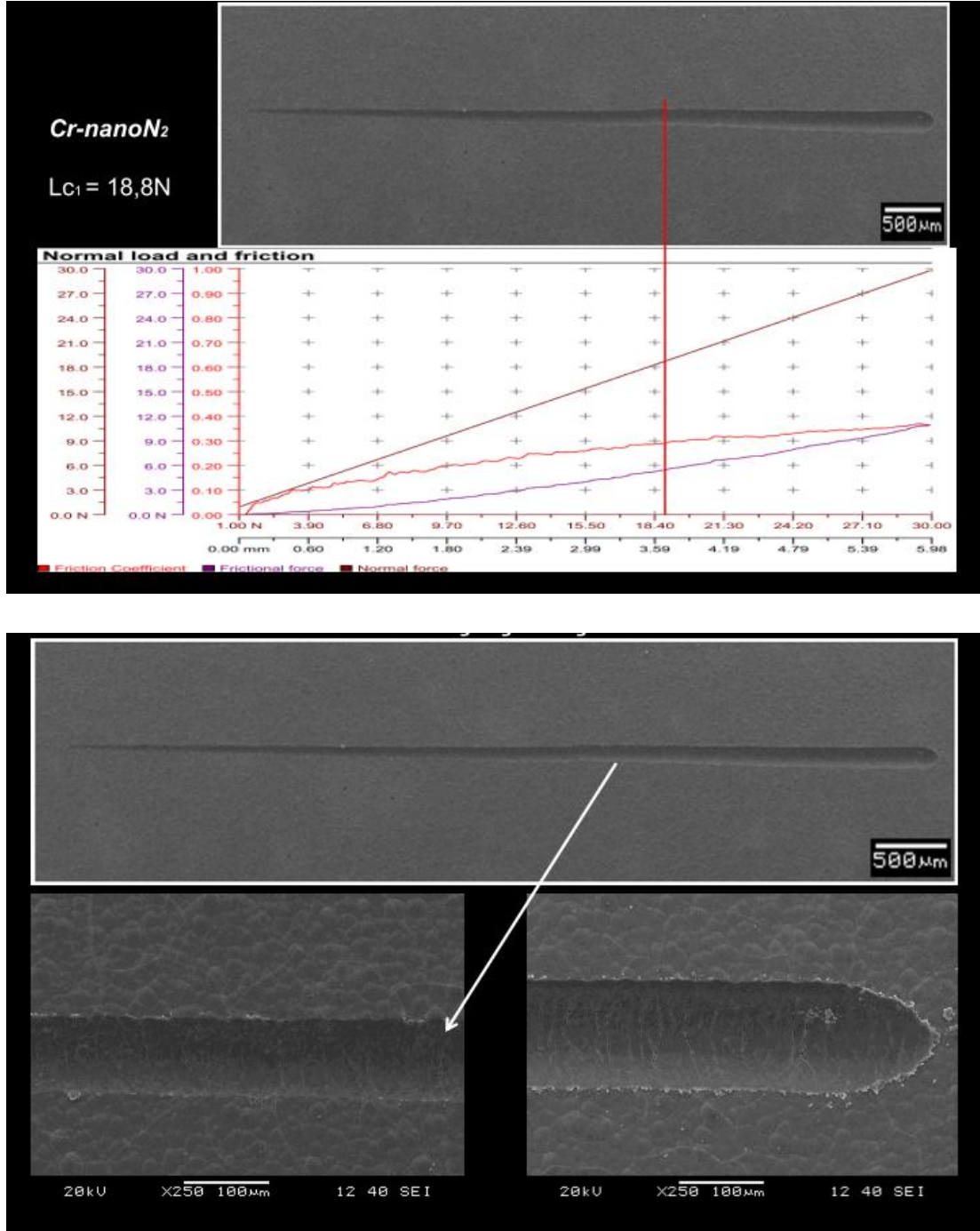




Şekil 4.14 (c) Cr-nanoAr için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim



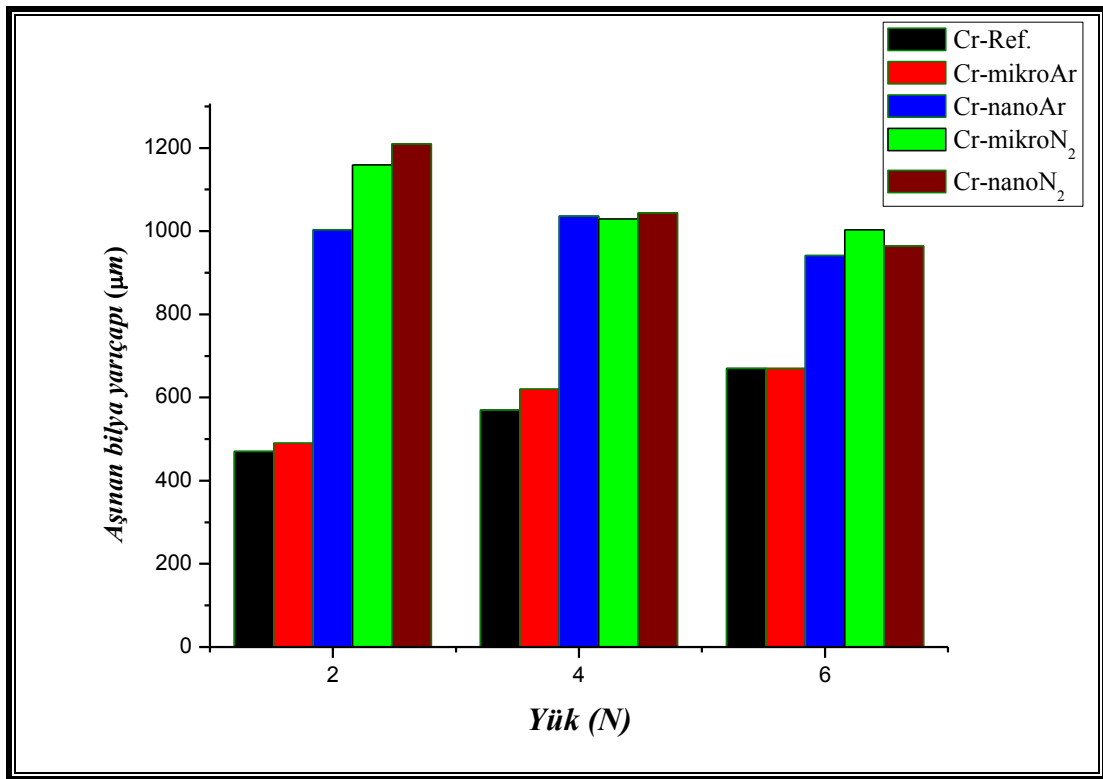
Şekil 4.14 (d) Cr-N<sub>2</sub> için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim



Şekil 4.14 (e) Cr-nanoN<sub>2</sub> için 6mm'lik hat boyunca kazıma izleri ve mesafeye bağlı grafiksel gösterim

#### 4.4.3 Sürtünme-Aşınma Karakteristiği

Çalışmanın temel hedefi olan gelişmiş mekanik özelliklerin tespitine yönelik farklı parametrelerde aşınma testleri uygulanmış, üretilen kompozit kaplamalı yapılara dair sürtünme-aşınma karakteristikleri irdelenmiştir. Bu testler öncelikli olarak 2, 4 ve 6N sabit yükler altında, 1Hz frekansta, 100m toplam mesafe için her iki örnekte gerçekleştirilmiştir. Bu ilk testin amacı artan yük değerlerine bağlı olarak referans örneğe kıyasla kompozit kaplamalı örneklerin aşınma kayıplarının tayini ve sürtünme katsayılarının belirlenmesi olarak düşünülmüştür. Bu örnekler için aşınma kaybı değerleri ASTM G133-05 standardında belirtildiği üzere altlık malzemede ve karşı sürtünme elemanında (100Cr6 rulman bilyesi) gerçekleşen aşınma kayıplarının hesaplanması ile tespit edilmiştir. Örnekler üzerinde yapılan incelemelerde ana malzeme olan kaplamalı örneklerde ölçülebilir miktarda aşınma tespit edilemediğinden, yalnızca karşı sürtünme elemanı olan bilyelerdeki kayıplar üzerlerinde oluşan dairesel kesitin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Şekil 4.15 (a) ve (b)'de, sırasıyla örneklerin aşınma kaybı-yük değerleri ve aşınma kaybı-frekans değerleri kıyaslamalı olarak sütun grafiklerde verilmiştir.

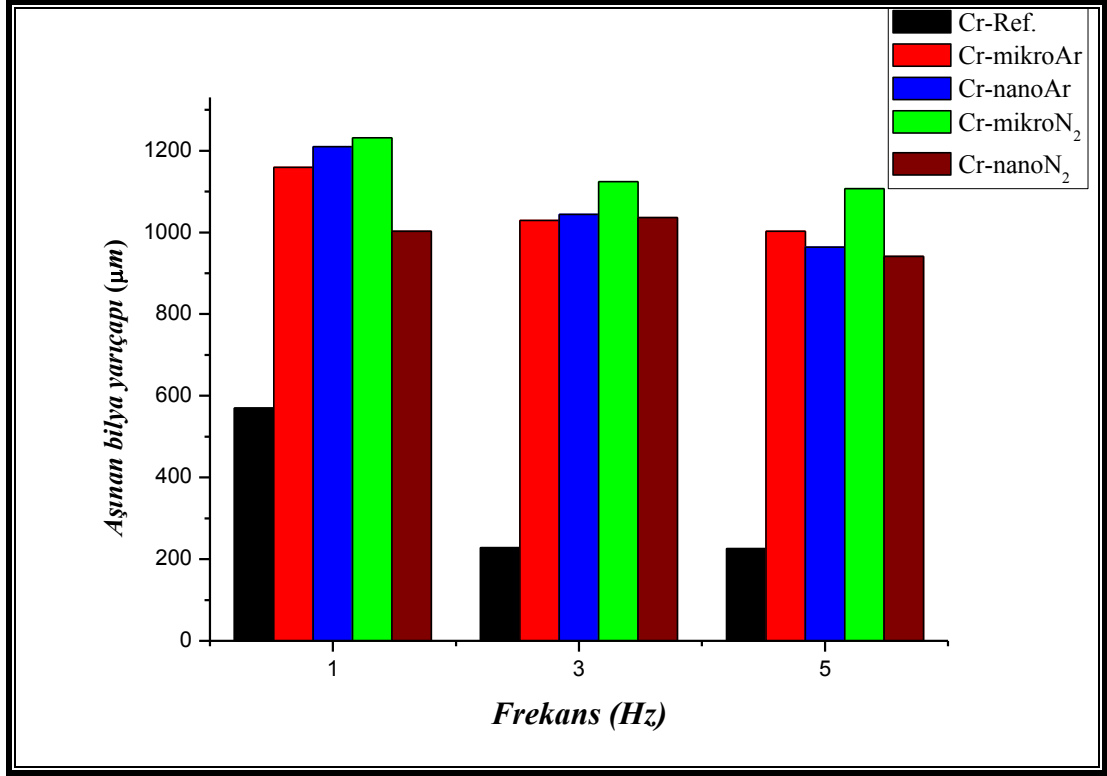


Şekil 4.15 (a) 1Hz sabit frekans için 2, 4 ve 6N'luk yüklerde kıyaslamalı aşınma miktarları

Sabit frekansta, farklı yük değerlerinde yapılan aşınma testlerinde beklendiği üzere neredeyse tüm kaplama grupları için artan yük değerlerine bağlı olarak aşınma kayıplarında artış gözlenmiştir. Bu etkiyi referans krom kaplamalı örnek ile argon atmosferinde ısıl işlem görmüş her iki grup örnekte de (Cr-Ar ve Cr-nanoAr) gözlemlenmek mümkün iken, azot atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuş örneklerde (Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub>) aşınma kayıpları bir miktar azalmıştır. Ancak tüm gruplar kendi içlerinde kıyaslanacak olunursa 1Hz sabit frekansta ciddi aşınma kaybı farklılıkları göstermedikleri sütun grafikler üzerinden de rahatlıkla anlaşılabilmektedir.

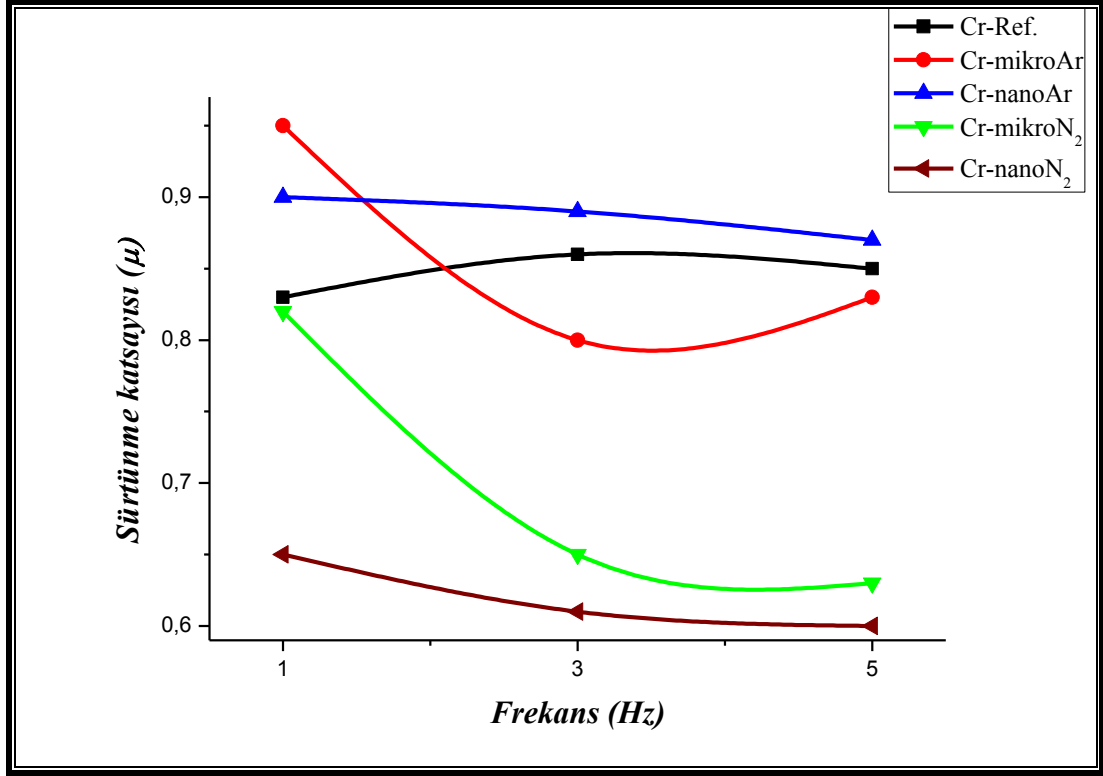
Şekil 4.15 (b)'de ise aynı testlerde elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 4N sabit yük değeri için frekansın fonksiyonu olarak sütun grafikte verilmiştir. Frekansla bağlı olarak ikinci bir aşınma testi setinin hazırlanmasının nedeni şu şekilde açıklanabilir: Biri metalik (Cr-Referans), diğerleri metal matris içerisinde dağılmış sert karbür ve/veya nitrür fazlarını içeren kompozit kaplamalarda artan frekansla beraber aşınma mekanizmasının değişeceği öngörülmüştür. Ayrıca bilinmektedir ki, servis şartlarında karşılıklı olarak çalışan çoğu makina donanımları yüksek frekanslarda işlemektedir. Bu bağlamda sabit yük değeri için, artan frekans değerlerine bağlı olarak yapılan aşınma testleri daha gerçekçi sonuçlar verecektir.

Şekil 4.15 (b) incelendiğinde frekansın fonksiyonu olarak tüm örneklerde aşınma kaybının azaldığını söylemek mümkündür. Bu genel sonucun nedeni olarak yüksek frekanslarda kuru sürtünmenin yerini karışık sürtünmenin alması gösterilebilir. Bahsi edilen bu şartlarda ana malzeme ile karşı sürtünme elemanının teması mümkün mertebe düşmekte ve aşınma kayıpları azalmaktadır. Bunun yanında mikro ya da nano boyutta karbon siyahı takviyesi kullanımının aşınma miktarında bir miktar değişiklik meydana getirdiğini söylemek mümkündür. Özellikle nano boyutta karbon siyahı takviyesi kullanılarak azot atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuş örnekte (Cr-nanoN<sub>2</sub>) aşınmanın mikro boyutta takviye elemanı kullanılına göre büyük ölçüde azalma gösterdiği açıkça görülmüştür.



Şekil 4.15 (b) 4N sabit yük için 1, 3 ve 5Hz frekanslarda kıyaslamalı aşınma miktarları

Mekanik özelliklerin artırılması hedeflenen kaplamaların şaşırtıcı özelliğine, frekansın fonksiyonu olarak azalan sürtünme katsayısı değerleri gösterilebilir. Çünkü bilinmektedir ki, aşınmanın önlenmesinde birincil hedef artırılan yüzey sertliğinden ziyade, minimize edilmeye çalışılan sürtünme katsayısıdır. Yüksek sürtünme davranışı servis şartlarında karşılıklı çalışan parçalarda ısınma, titreşim ve gürültü problemi doğurmaktadır. Bu sorunun önlenmesi için hali hazırda mühendislik uygulamalarında yağlama işlemi uygulanmaktadır ancak bu yöntemin yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun olmaması, maliyetleri artırması gibi bazı dezavantajları vardır. Şekil 4.16'dan görüleceği gibi özellikle azot atmosferinde ısı işleme tabi tutulmuş nitrür faz dönüşümlü kompozit kaplamalar (Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub>) hiçbir yağlayıcı etki olmaksızın, yüksek frekanslarda, büyük oranda katı yağlama (*dry lubrication*) özelliği sergilemiştir.



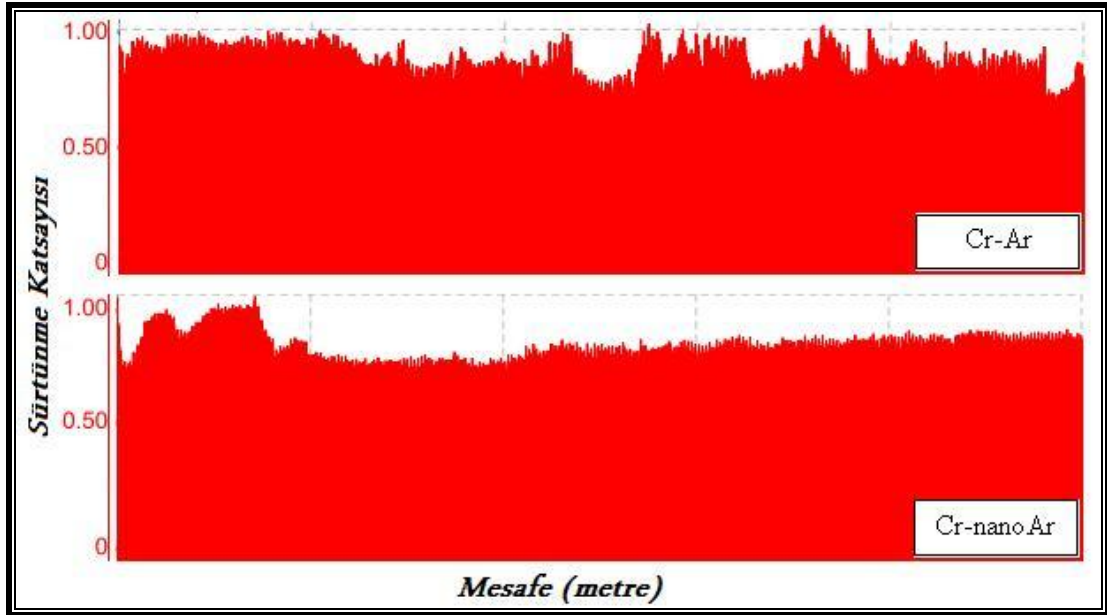
Şekil 4.16 4N sabit yük için 1, 3 ve 5Hz frekanslarda kıyaslamalı sürtünme katsayısı değerleri

Bu eğriler göstermiştir ki; her koşulda azot atmosferinde ısıtılma tabii tutulan örneğin sürtünme katsayısı değerleri referans sert krom kaplama ve argon atmosferinde ısıtılma işlem görmüş örneklerinkine nazaran çok daha düşüktür. Diğer grupta sürtünme katsayısı değerleri 0,8-0,9 aralığında değişkenlik gösterirken özellikle Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örnekte genel trend 0,6'lar civarındadır. Sürtünme karakteristiğindeki bu değişimi matematiksel olarak açıklamak gerekirse, fonksiyonel özellik kazandırılan nano karbon takviyeli kompozit kaplamalarda özellikle daha yüksek frekanslarda sürtünme katsayısı değerleri yaklaşık %50 oranında azalmıştır. Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklerin düşük sürtünme katsayısı değerleri vermesindeki etkenlerden bir diğeri ise farklı yüzey faz yapılarının yanında, azalan yüzey pürüzlülük değerleridir. Tablo 4.5 tüm kaplama setleri için yüzey profilometresinde ölçülen ortalama yüzey pürüzlülük değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.5 Üretilen tüm kaplama grupları için ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

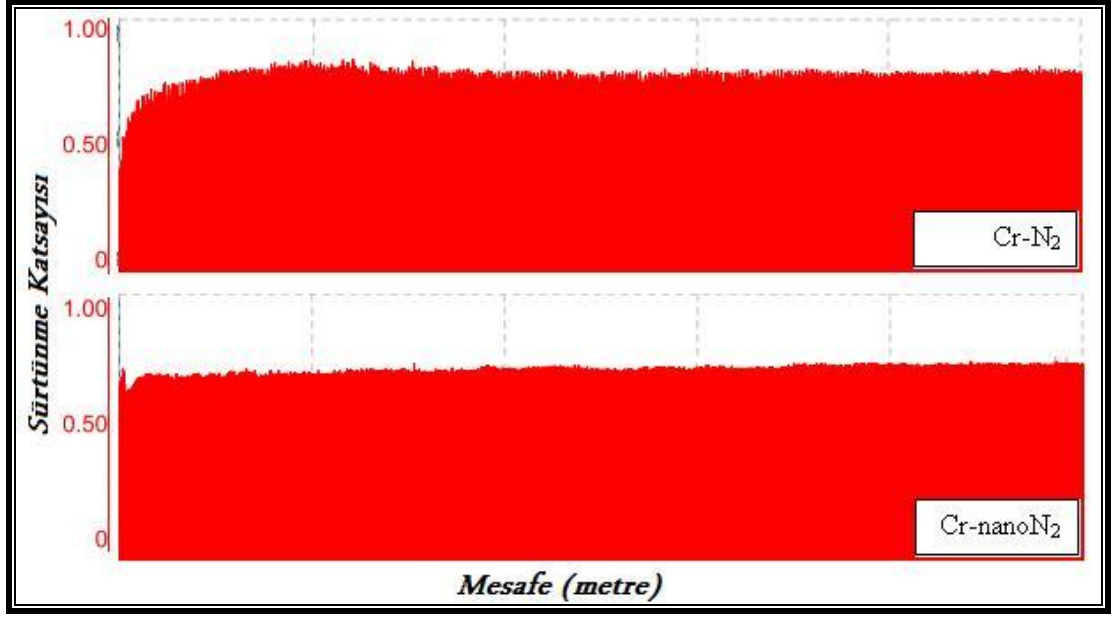
<u>Örnek Kodu</u>	<u>Cr-Ref.</u>	<u>Cr-Ar</u>	<u>Cr-nanoAr</u>	<u>Cr-N<sub>2</sub></u>	<u>Cr-nanoN<sub>2</sub></u>
<u>Ort. Pürüzlülük (Ra)</u>	0,48	0,60	0,45	0,42	0,33

Son olarak, ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin yanı sıra tribolojik hareket esnasında sürtünme katsayısı değerlerinin kompozit kaplamalardaki takviye boyutu (mikro veya nano) ve kaplamaların ısıl işlem ortamlarına göre (Ar veya N<sub>2</sub>) değişimini incelemekte fayda görülmektedir. Başlangıçta (statik sürtünme durumunda) her iki örnek grubunda da sürtünme katsayısı değerlerinin yüksek olması beklenen bir sonuken, azot ortamında işlem görmüş örnek grubunda diğer grup örneklerle nazaran daha kararlı tribolojik davranış tespit edilmiştir. Bu durum sürtünme katsayısı değerlerinde Ar atmosferinde işlem görmüş örnek grubu için elde edilen grafikte (bkz: Şekil 4.17 (a) ve (b)) (diğer grup örneklerle kıyaslandığıında) büyük ölçüde dalgalanma olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.17 (a) 3Hz sabit frekans için nano ve mikro karbon takviyeli kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısı değeri değişimi (*Ar atmosferinde işlem görmüş kaplamalar*)





Şekil 4.17 (b) 3Hz sabit frekans için nano ve mikro karbon takviyeli kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısı değeri değişimi ( $N_2$  atmosferinde işlem görmüş kaplamalar)

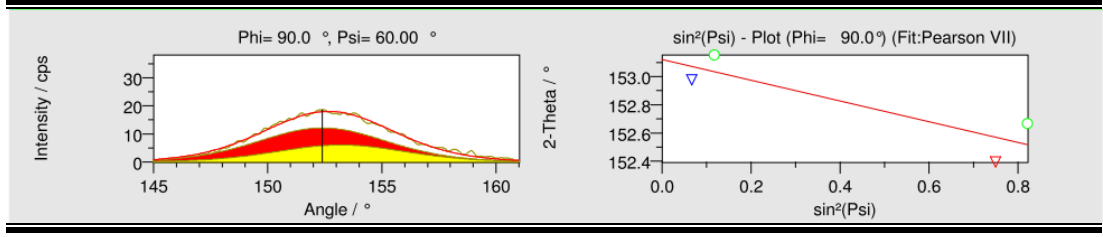
Bu eğriler göstermiştir ki; her koşulda azot atmosferinde ısıtılma tabii tutulan örneğin sürtünme katsayısı değeri argon atmosferinde ısıtılma ile elde edilen kaplamalarınkine göre daha düşüktür. Minimize edilmeye çalışılan sürtünme katsayısı değerlerinin esas hedef olduğu göz önünde bulundurulduğunda ve yüksek sürtünme davranışının servis şartlarında karşılıklı çalışan parçalarda ısınma, titreşim ve gürültü problemi doğurduğu düşünüldüğünde ikinci grup kaplamalar her durumda öne çıkmaktadır.

#### 4.4.4 Kalıntı Gerilmeler ve Etkileri

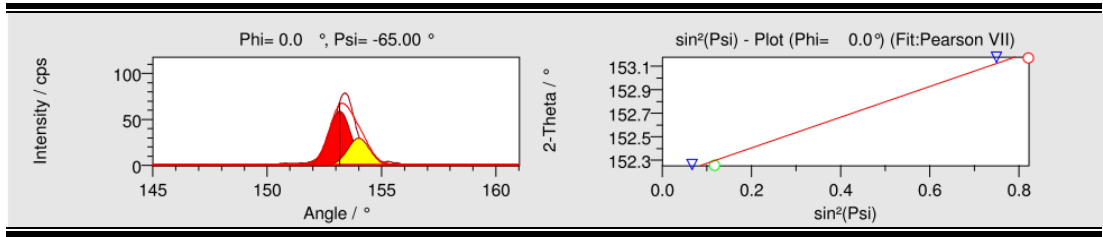
Teorik altyapı bölümünde detaylıca anlatıldığı üzere malzemelerde kalıntı gerilmeler çeşitli sebeplerle oluşabilmekte ve malzemenin özellikleri üzerine doğrudan etki edebilmektedir. Bu etkiler performansı ya da başka bir deyişle servis şartlarındaki davranışı bazı durumlarda olumlu yönde değiştirebilirken, çoğu kez beklenmedik hasarlar neticesinde malzemenin faydalı ömrünü kısaltmaktadır. Sözünü ettiğimiz etki, özellikle kaplamalı örneklerde önemli bir rol oynamaktadır. Kalıntı gerilmelerin dağılımı, basma veya çekme karakterli olmak üzere yönü ve büyüklüğü altlık-kaplama uyumunu önemli bir şekilde etkileyebilmektedir.

Daha önce açıklandığı gibi, bilindiği üzere sert krom kaplamalı yapılar üretim esnasında doğal olarak kalıntı gerilmeli şekilde elde edilirler ve yapının çoğunlukla çatlaklı morfolojiye sahip olmasının en büyük nedeni bu kalıntı gerilmelerin hem çekme karakterli, hem de mutlak değerce büyük olmalarıdır. Anlatılan bu kaçınılmaz durum çatlaklı morfolojinin oluşumunu tetiklediği için kullanım esnasında yağlamalı tribolojik uygulamalarda avantaj gibi görülürken (çatlaklı kısım yağ tutucu özellik gösterdiği için serviste kendi kendine yağlama ile malzemedeki aşınmaların minimize edilmesini sağlar), gevrek karakterli metalik sert yapının kullanımda pul pul atmasına neden olabilmektedir.

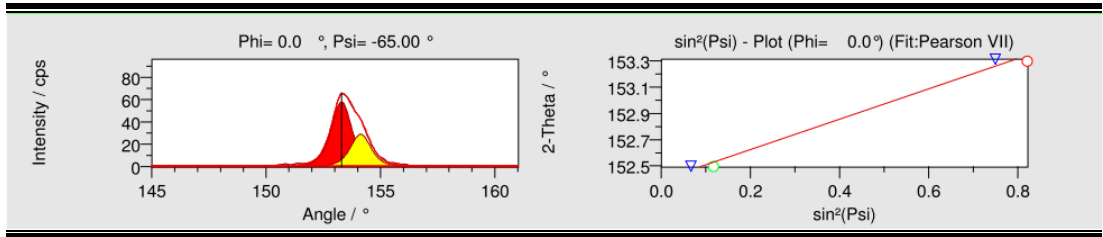
Mevcut çalışmada elde edilen fonksiyonel özellikli kaplamaların hem korozyif hem de mekanik özellikleri incelenirken, kalıntı gerilmelerin irdelenmesi özelliklerin anlaşılabilmesi için uygun olacağından, her grup kaplamalı örnek için bu büyüklükler X-ışınları kırınım yöntemi ile ölçülmüştür. Yöntemin bazı sınırlayıcı şartlarından teorik kısımda yeterince bahsedildiği üzere, teknik her faz için kalıntı gerilmelerinin ayrı ayrı hesaplanmasına imkân verdiği gibi, bu fazlara ait piklerin yeterli şiddette ve birbirlerinden uzakta (iç içe geçmeyecek şekilde) olması esasına dayanmaktadır. Bu nedenledir ki matriks metal, krom nitrür ve krom karbür fazları için ölçümlerin ayrı ayrı yapılması mümkün olamamıştır. Ancak kompozit kaplamalarda temel kısmı oluşturan matriks metalin kalıntı gerilme büyüklüklerinin belirlenebilmesi, sonuçların bir yaklaşımla değerlendirilebilmesine imkân sağlamıştır. Şekil 4.18 (a), (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla Cr-Ref, Cr-Ar, Cr-nanoAr, Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örnekler için metalik krom matriks için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramları ile  $\text{a}\chi\text{-sin}^2(\text{Psi})$  fit eğrilerini vermektedir. Tablo 4.6 ise tüm kaplamalı örneklere ait ölçülen kalıntı gerilme büyüklüklerini  $\text{Phi}=0^\circ$  ve  $90^\circ$  için ortalama değerleriyle birlikte vermektedir.



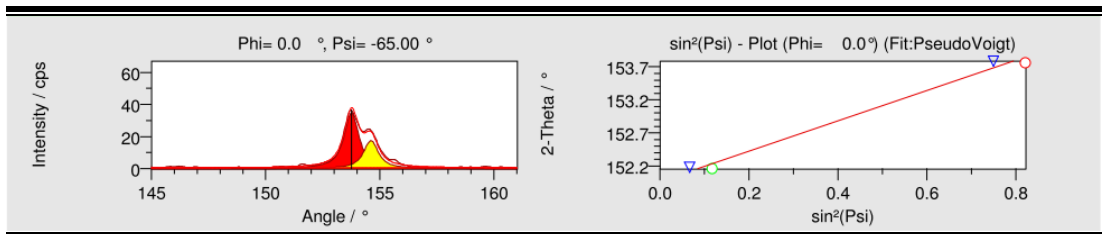
Şekil 4.18 (a) Cr-Ref. kodlu örneğe ait metalik krom matris için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı- $\sin^2(\Psi)$  fit eğrisi



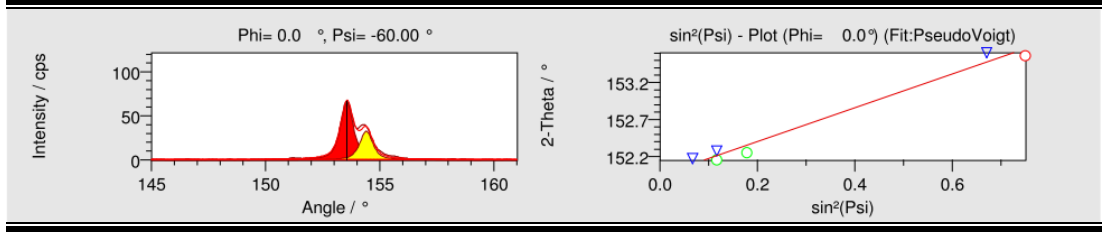
Şekil 4.18 (b) Cr-Ar kodlu örneğe ait metalik krom matris için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı- $\sin^2(\Psi)$  fit eğrisi



Şekil 4.18 (c) Cr-nanoAr kodlu örneğe ait metalik krom matris için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı- $\sin^2(\Psi)$  fit eğrisi



Şekil 4.18 (d) Cr-N<sub>2</sub> kodlu örneğe ait metalik krom matris için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı- $\sin^2(\Psi)$  fit eğrisi



Şekil 4.18 (e) Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneğe ait metalik krom matrisi için kalıntı gerilme büyüklüklerinin hesaplandığı şiddet-açı diyagramı ve açı-sin<sup>2</sup>(Psi) fit eğrisi

Tablo 4.6 Phi=0° ve 90° için ölçülen kalıntı gerilme büyüklükleri

<i><b>Örnek Kodu</b></i>	<i><b>Phi (derece)</b></i>	<i><b>Kalıntı Gerilme (MPa)</b></i>
	0°	231
	90°	219
<i><b>Cr-Ref.</b></i>	<i><b>Ortalama</b></i>	<i><b>225</b></i>
	0°	-380
	90°	-379
<i><b>Cr-Ar</b></i>	<i><b>Ortalama</b></i>	<i><b>-380</b></i>
	0°	-334
	90°	-334
<i><b>Cr-nanoAr</b></i>	<i><b>Ortalama</b></i>	<i><b>-334</b></i>
	0°	-664
	90°	-663
<i><b>Cr-N<sub>2</sub></b></i>	<i><b>Ortalama</b></i>	<i><b>-664</b></i>
	0°	-662
	90°	-662
<i><b>Cr-nanoN<sub>2</sub></b></i>	<i><b>Ortalama</b></i>	<i><b>-662</b></i>

Sonuçlar; geleneksel yöntemlerle elde edilmiş metalik krom kaplamada kalıntı gerilmelerin çekme karakterli, ortalama 225MPa büyüklüğünde oluştuğunu göstermektedir. Bu kaplamaların kaçınılmaz olarak mikro çatlaklı olmalarının temel nedenini hesaplamalarda da ortaya konan çekme karakterli kalıntı gerilmeler oluşturmaktadır. Önceki bölümlerde verilen mikrograflar bahsedilen sonucu açıkça ortaya koymaktadır.

Buna ilave olarak; araştırmada yerinde faz dönüşümünün gerçekleştirilmesi için uygulanan ısıtış işlemlerin bir anlamda gerilme giderme etkisi yarattığı ve hatta argon

ortamında ısıl işleme tabi tutulan örneklerde karbür faz dönüşümünün muhtemel hacimsel değişimler neticesinde kalıntı gerilmelerin yönünü çekme karakterliden basma karakterliye değiştirdiği söylenebilir. Bu yaklaşım Cr-Ar ve Cr-nanoAr kodlu örneklerde matriks kalıntı gerilme büyüklüklerinin sırasıyla -380MPa ve -334MPa olarak hesaplanmasıyla açıklanabilmektedir.

Diğer kaplama setinde azot ortamında ilave ısıl işlem görmüş kompozit kaplamalı yapılarda kalıntı gerilme büyüklükleri mikro ve nano karbon takviyeli örnekler için sırasıyla -664MPa ve -662MPa olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu kalıntı gerilme değerlerinin nedenini tıpkı argon atmosferinde ısıl işlem görmüş örneklerdekine benzer şekilde açıklamak yerinde olacaktır. Bu seride üretilen kaplamalar için önceki bölümlerde verilen mikro yapılardan hatırlanacağı gibi bahsi geçen örneklerde karbür faz yapısının yanında mikro çatlakları doldurur nitelikte nitrür faz oluşumu da gözlenmiştir. Çatlaklı yapıyı bir anlamda rehabilite eden bu faz dönüşümü, matrikste hacimsel genişlemeleri tetiklediği için (nitrür yapının kaplama-atmosfer ara yüzeyinde büyümesi bunu açıklamaktadır) bu örneklerde kalıntı gerilmeler diğer sete göre daha büyük negatif değerlerde ölçülmüştür.

Yapılan araştırmalar (Anderoğlu, 2004); kimyasal reaksiyonlar, çökelmeler ve faz dönüşümleri neticesinde oluşan hacimsel genişlemelerin kaplamalarda büyük kalıntı gerilme dağılımları (gradyenleri) oluşturduğunu ortaya koymuştur. Örnek olarak nitrürleme işleminde nitrür oluşumunun ve latisteki hacimsel artışların difüzyon bölgesinde basma karakterli kalıntı gerilmeler oluşturduğu bilinmektedir. Karbürleme işlemi ise benzer etkileri doğurmaktadır. Burada basma karakterli gerilme büyüklüklerinin termal bariyer kaplama ara yüzeyinde birkaç gigapaskala kadar (6-8GPa) ulaşabileceği yine aynı çalışmada belirtilmiştir.

Literatür eksenli yapılan incelemeler kalıntı gerilmelerin basma karakterli olmasının özellikle kaplamalı malzemelerde bazı avantajları beraberinde getireceği yönünde olmakla beraber, aşırı yüksek basma karakterli kalıntı gerilmelerin servis şartlarında kaplama yapısını pul pul atmalar şeklinde bozabileceğini (flambaj) ortaya koymaktadır (ASTM C1624-05, 2010). Ancak kazıma testi sonuçlarından

hatırlanacağı gibi bu araştırmada üretilen hiçbir kaplamalı örnekte pul pul atma şeklinde adezif hasar gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla ölçülen kalıntı gerilme büyüklüklerinin bu kaplamalarda makul seviyelerde olduğunu, hatta yapıya mekanik direnç kattığını söylemek mümkündür.

## BÖLÜM BEŞ

### GENEL SONUÇLAR VE İLERİYE DÖNÜK ÇALIŞMA PLANI

#### 5.1 Çalışma Genel Sonuçları

Çalışmanın genel sonuçlarını maddeler halinde şu şekilde ortaya koymak mümkündür:

- Çeşitli karbon kaynaklarının belirlenen farklı yüzey özelliklerinden dolayı birlikte kaplama işleminde karbon siyahının daha etkin olacağı düşünülerek yapılan çalışmalarda karbon siyahının krom metali ile birlikte kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği, yerinde faz dönüşümü ile krom-krom karbür ve/veya krom nitür kompozit kaplamaların elde edilebildiği ortaya konmuştur.

- Krom-karbon siyahı kompozit kaplamalara azot atmosferinde, 200-800°C arasında, kademeli olarak uygulanan ısı işlemlerde termodinamik olarak birlikte kararlılık gösterdikleri sıcaklık olan 800°C’de nitür ve karbür fazların krom matriks içerisinde birlikte buldukları belirlenmiştir.

- Yalnızca karbür takviyeli metalik krom kaplamanın etkilerinin gözlenmesi adına aynı şartlarda argon atmosferinde yapılan ısı işlemler neticesinde atmosfer şartlarının (kullanılan gaz) mikroyapıya etkisi açıkça tespit edilmiştir. Malzemelerin yüksek sıcaklık oksitlenme mekanizmaları göz önünde bulundurulduğunda nitür faz dönüşümünün kaplama-gaz (atmosfer) ara yüzeyinde büyüdüğü gözlenmiştir. Bu etkinin kompozit kaplama özelliklerine gerek korozif gerekse mekanik anlamda fark edilir derecede katkılar sağladığı kaydedilmiştir.

- Sadece mekanik etkilere maruz kalmadığı bilinen kaplamalı örneklerin simüle deniz suyu ortamında korozyon testleri yapılmış, karbür ve/veya nitür takviyeli kaplamaların korozyon dirençlerinin geleneksel sert krom kaplamaya nazaran açık ara yüksek olduğu ortaya konmuştur.

- Kompozit kaplamalar için her grup örnekte altlık-kaplama ara yüzeyinde krom karbür geçiş bölgesinin oluştuğu, bu bölgenin altlık metalden karbür difüzyonu ile tüm kesit boyunca homojen şekilde geliştiği ve kaplamaların korozyon direncini artırdığı görülmüştür.

- Malzemelerin sertlik ve elastisite modülü değerleri, incelenen kesitte birbirinden uzakta en az üç iz üzerinden dinamik ultra mikro sertlik metodu ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerde elde edilen yük-deplasman eğrilerinin birbirlerini taklit eder nitelikte benzer olmaları neticesinde elde edilen kompozit yapının mekanik anlamda da homojen karakterde olduğu belirlenmiştir.

- Sonuçlar incelendiğinde gerilme gevşemesi ve ısı işlem etkisiyle seramik faz dönüşümlerinin sertlik değişiminde bir yarış halinde olduğu görülmüştür. Yani gerilme gevşemesi sertlikte düşüşe neden olurken, seramik faz dönüşümleri kompozit yapının sertlik değerlerinde artışı desteklemektedir. Bu etki yalnızca karbür faz takviyeli kompozit kaplamalarda gerilme gevşemesinin baskın karakter sergilediğini gösterirken, karbür ve nitrür yapıların birlikte bulunduğu kompozit kaplamalarda sertlik değerleri nitrür dönüşümün yapıya hâkim olması ile artış göstermiştir. Yalnızca karbür takviyeli kompozit kaplamalarda sertlik değerleri 300-480HV seviyelerine düşerken, karbür ve nitrür fazların birlikte bulunduğu kompozit kaplamalarda sertlik değerleri 600-880HV aralığına yükselmiştir. Isıl işlem ortamının değiştirilmesiyle azot atmosferinde işlem görmüş örneklerin daha yüksek sertlik değeri göstermesinin nedeni olarak çatlaklı yapıda oluşan nitrür faz etkisi gösterilmektedir. Benzer etki, ısı işlem neticesinde nitrür faz dönüşümü ile kompozit kaplamaların elastisite modülü değerlerinde belirlenen artışta da gözlemlenebilmektedir.

- Özellikle Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örnekte ulaşılan elastisite modülü değerinin çeliğin elastisite modülü değerlerine en yakın olması, bu tip kaplamalara elastik zorlanmalarda en yüksek altlık-kaplama uyumunu sağlayacaktır. Adezif uyum maksimize olacağından olası tabakasal atmalar en az seviyeye inecektir.



- Aşınma testleri göstermiştir ki; artan frekansa bağlı olarak tüm örneklerde kuru sürtünmenin yerini karışık sürtünme tipi aldığından aşınma kayıpları bir miktar azalmıştır. Esas şaşırtıcı sonuçlar ise, frekansın fonksiyonu olarak azalan sürtünme katsayısı değerlerinde gözlenmiştir. Kompozit kaplamalar için belirlenen sürtünme katsayısı değerleri referans krom kaplamaninkine nazaran her koşulda çok daha düşükken, özellikle nano karbon siyahı takviyeli nitrür faz dönüşümünün sağlandığı örneklerde (Cr-nanoN<sub>2</sub>) yaklaşık %50 oranında azalma göstererek 0,6'lar seviyesine düşmüştür. Bu etkinin en avantajlı sonucu olarak fonksiyonel kaplamalı yüzeylerde sürtünme kaynaklı ısınma ve titreşim problemlerinin önlenmesi ile azalan yağlayıcı gereksinimi gösterilebilir. Ayrıca zamana bağlı sürtünme katsayısı değerlerinin değişim genliğinin nitrür takviyeli kompozit kaplamalarda çok daha az olması, bu grup malzemelerin daha kararlı tribolojik davranış gösterdiklerinin bir başka göstergesi olarak tespit edilmiştir.

- Kompozit kaplamaların yapışma dirençleri göz önünde bulundurulduğunda 30N gibi yüksek bir yük değerinde dahi hiçbir örnekte adezif hasar belirlenmemiştir. Yüksek yük değerlerinde yalnızca bir kısım kohezif hasar meydana gelirken gelişen bu hasar özellikle nitrür faz takviyeli örneklerde büyük ölçüde azalma göstermiştir. Altlık-kaplama uyumunun yeterince yüksek olduğu belirlenen fonksiyonel kaplamalarda gözlemlenen bu karakter, çelik altlıktan karbon difüzyonu ile gelişen altlık-kaplama ara yüzey karbür bölgesinin yapıya kazandırdığı etkiden kaynaklanmaktadır.

- Üretilen örneklerden referans krom kaplamada (Cr-Ref.) ölçülen kalıntı gerilmelerin, üretim süreci gereği beklendiği üzere çekme karakterli ve mutlak değerce çok yüksek büyüklüklerde olduğu görülmüştür. Buna karşılık fonksiyonel özellik gösteren tüm kompozit kaplamalarda hesaplanan kalıntı gerilmelerin basma karakterli olduğu ortaya konmuştur. Bahsedilen bu etkinin nedeni olarak matriks faz içerisinde dönüşen seramik takviye yapılarda meydana gelen hacimsel artışlar gösterilmektedir. Karbür dönüşüme ilave olarak Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub> kodlu örneklerde çatlaklı bölgelerde gelişen nitrür yapılar matrikste ölçülen basma karakterli kalıntı gerilme değerlerini neredeyse iki kat artırmıştır.

## 5.2 Çevresel ve Ekonomik Etkiler

Çalışma genel sonuçları, çevresel ve ekonomik etkiler bazında incelenecek olunursa bulguları şu şekilde değerlendirmek mümkündür:

- Birçok alanda potansiyel endüstriyel kullanım alanı bulabilecek fonksiyonel özellikli kompozit kaplamalar, öncelikle korozyon ve mekanik etkiler bazında malzeme performansını artırdığından kaplamalı örneklerin faydalı ömürlerinde ciddi artışlar sağlayacaktır.

- Minimize edilen sürtünme katsayısı değerleri, doğru malzeme çiftleri seçildiğinde makine parçalarında aşınma problemlerini azaltabileceği gibi ısınma, titreşim gibi fiziksel etkileri minimize edeceğinden makinelerin diğer aksamalarında da muhtemel hasarları önlemede etkili olacağı düşünülmektedir. Bunun yanında korozyon dirence sahip kompozit kaplamalı yapılar, yüksek derecede korozyon etkisinin görüldüğü endüstriyel ortamlarda makine ve makine elemanlarının faydalı ömürlerini artırabileceğinden işletmeye ekonomik kazanç sağlayacaktır. Bu şekilde işletmenin çeşitli hatlarında makine parçalarındaki çeşitli hasarlardan kaynaklı muhtemel duruşları minimize edeceğinden üretimde süreklilik karşılanabilecektir.

- Kompozit kaplamalar, üretim süreçlerinde ilave işlemler gerektirdiği için daha maliyetli gibi görünseler de maliyet/kullanım ömrü veya bir başka deyişle fiyat/performans kriterleri göz önünde bulundurulduğunda geleneksel krom kaplamalara alternatif oluşturabilecek potansiyele sahiptirler.

- Yalnızca karbür faz takviyeli kaplamalara (Cr-Ar ve Cr-nanoAr) nazaran birçok testte daha üstün özellikler sergileyen karbür ve nitrür takviyeli örneklerin üretimi (Cr-N<sub>2</sub> ve Cr-nanoN<sub>2</sub>), ısıtılarda kullanılan sarflar hesaba katıldığından görece daha ucuz azot gazı gerektirdiğinden daha ekonomik süreçler olarak karşımıza çıkmaktadır.

- İnsan ve çevre sağlığı açısından toksik etkileri olduğu bilinmesine rağmen Cr(VI) banyolarında çalışılan sert krom kaplama işlemi henüz sayısız uygulamada alternatif

olmadığından birçok büyük işletme tarafından günümüzde tercih edilen bir yöntem olarak popülaritesini korumaktadır. Bu kaçınılmaz tüketimin olumsuz etkileri ancak ya yüksek performanslı ve uzun ömürlü kaplamaların üretimi ile ya da belirtilen banyoların doğaya zararsız şekilde bertarafı ile azaltılabilmektedir. Çalışmanın ürünü niteliğinde elde edilen kompozit kaplamalı yapılar bu etkiyi bir anlamda sağlayacak olmakla beraber, Cr(VI) içerikli atıkların çeşitli kimyasal süreçlerle doğaya daha az zararlı hale getirilmesi üzerine güncel gelişmelerin olması da bu malzemeleri önümüzdeki süreçte tercih edilir kılacak gibi görünmektedir.

### **5.3 İleriye Dönük Çalışma Planı**

Araştırma kapsamında üretilen tüm örnekler kaplamalı malzemelerin çalışma koşulları simüle edilerek çeşitli test ve analizlerden geçirilmiştir. Ancak pratik uygulamalar için gerçek malzemelerin bu fonksiyonel kaplama işlemlerine tabi tutularak performans değerlendirmelerinin yapılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir. Bu şekilde gerek korozyif, gerek tribolojik şartlarda daha gerçekçi sonuçların belirlenmesi hedeflenmektedir.

Özellikle yüksek oranda kristal yönlenmeli olarak üretilen kompozit kaplamalarda yerli araştırmacılar için henüz bakir bir alan olan kalıntı gerilmelerin ölçülmesi konusunda araştırmaların yapılması planlanmaktadır. Bu sayede yönlenmiş malzemelerde hem yapıdaki tüm fazlar için kalıntı gerilmeler ölçülerek daha kesin sonuçlar elde edilebilecektir, hem de yalnızca metalik malzemeler için değil kristalin formdaki tüm diğer malzeme grupları için de kalıntı gerilmeler ve özelliklere etkileri üzerine literatüre yeni katkılar sağlanabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Afshar, A., Ghorbani, M. ve Mazaheri, M. (2004). Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 187 (2-3), 293-299.
- Anderoğlu, O. (2004). *Residual stress measurement using X-ray diffraction*. Texas: Office of Graduate Studies of Texas A&M University.
- ASTM C1624-05. (2010). *Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing*. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM D907-70. (1988). *Standard terminology of adhesives*. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM G133-05. (2010). *Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear*. West Conshohocken: ASTM International.
- Bapu, G. N. K. (1994). Electrodeposition and characterization of nickel-titanium carbide composites. *Surface and Coatings Technology*, 67 (1-2), 105-110.
- Çakmak, E., Tekin, K. C., Malayoğlu, U. ve Shrestha, S. (2010). The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys. *Surface and Coatings Technology*, 204, 1305-1313.
- Çelebi, N. (2009.) *Modern farmasötik teknoloji*. Ankara: TEB Eczacılık Akademisi.
- Chen, Z. Y., Li, Z. Q. ve Meng, X. H. (2009). Structure, hardness and corrosion behavior of a gradient CrN<sub>x</sub> thick coating applied to turbine blades. *Applied Surface Science*, 255, 7408-7413.

- Çulha, O. (2011). *Optimization of superconducting and mechanical properties of coated superconductor films*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir.
- Cunha, L. ve Andritschky, M. (1999). Residual stress, surface defects and corrosion resistance of CrN hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 111, 158-162.
- Edigaryan, A. A., Safonov, V. A., Lubnin, E. N., Vykhodtseva, L. N., Chusova. G. E. ve Polukarov, Y. M. (2002). Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochimica Acta*, 47, 2775-2786.
- Ertan, C. (2010). *Elektrolitik yöntemle SiC ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerin birlikte depozitlenmesi, kaplamaların karakterizasyonu ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi, İzmir.
- Evcin, A. (2011). *Mühendislik kimyası-II, yüzey kimyası ve kolloidler*. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Gao, J. ve Jinping, S. (2011). Preparation and characterization of the electrodeposited Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composite coating. *Applied Surface Science*, 257, 964-9648
- Ghaziof, S., Golozar, M. A. ve Raeissi, K. (2010). Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 164-168.
- Ghorbani, M., Mazaheri, M., Khangholi, K. ve Kharazi, Y. (2001). Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 148 (1), 71-76.
- Gogotsi, Y. (Ed.) (2006). *Nanomaterials handbook*. New York: CRC Press.

- Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J. ve Xiong, J. (2008). The effects of electrodeposition current density on properties of Ni–CNTs composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202 (14), 3246-3250.
- He, L., Liu, H., Chen, D., Chen, Z. ve Bai, X. (2002). Fabrication of HA<sub>p</sub>/Ni biomedical coatings using an electro-codeposition technique. *Surface and Coatings Technology*, 160 (2-3), 109-113.
- Holleck, H. (1986). Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4 (6) 2661.
- Hovestad, A. ve Janssen, L. J. J. (1994) Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, (6) 519-527.
- Huang, C. A., Liu, Y. W. ve Chuang, C. H. (2009). The hardening mechanism of a chromium-carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin Solid Films*, 517, 4902-4904.
- Huang, C. A., Liu, Y. W., Yu, C. ve Yang, C. (2011). Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 205 (11), 3461-3466.
- Huang, C.A. Lin, W. VE Liao, M. J. (2006). The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct- and pulse-current in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, 48 (2), 460-471.
- Kim, D., Kim, M., Nam, K. S., Chang, D. ve Kwon, S. C. (2003). Dublex coating for improvement of corrosion resistance in chromium deposit. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 650-654.

- Kwon, S. C., Kim, M., Park, S. U., Kim, D. Y., Kim, D., Nam, K. S. ve Choi, Y. (2004). Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology*, 183, 151-156.
- Lekka, M., Kouloumbi, N., Gajo, M. ve Bonora, P. L. (2005). Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings. *Electrochimica Acta*, 50 (23), 4551-4556.
- Lekka, M., Koumoulis, D., Kouloumbi, N. ve Bonora, P. L. (2009). Mechanical and anticorrosive properties of copper matrix micro- and nano-composite coatings. *Electrochimica Acta*, 54 (9), 2540-2546.
- Lima-Neto, P., Silva, G. P. ve Correia, A. N. (2006). A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. *Electrochimica Acta*, 51, 4928-4933.
- Low, C. T. J. Wills, R. G. A. ve Walsh, F. C. (2005). Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201 (1-2), 371-383.
- Mafi, I. R. ve Denghanian, C. Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants. *Applied Surface Science*, 257 (20), 8653-8658.
- Malayoğlu, U., Tekin, K. C., Malayoğlu, U. ve Syrestha, S. (2011). An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (24), 7451-7460.
- Mandich, N. V. ve Dennis, J. K. (2001). Codeposition of nanodiamonds with chromium. *Metal Finishing*, 99 (6), 117-119.

- Oliver, W. C., Pharr, G. M., (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7 (6) 1564-1583.
- Özkan, E. (2006). *Wear and corrosion behavior of electrochemically deposited bioactive hydroxyapatite coatings on implant materials*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Pang, X., Gao, K., Luo, F., Emirov, Y., Levin, A. A. ve Volinsky, A. A. (2009). Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Thin Solid Films*, 517, 1922-1927.
- Pena-Munoz, E., Bercot, P., Grosjean, A., Rezrazi, M. ve Pagetti, J. (1998). Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites: Study of some characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 107 (2-3), 85-93.
- Philip, A. ve Schweitzer. P. E. (Ed.) (2006). *Paint and coatings*. New York: CRC Press.
- Praveen, B. M., Venkatesha, T. V., Arthoba Naik, Y. ve Prashantha, K. (2007). Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. *Engineering*, 201 (12), 5836-5842.
- Qu, N. S. Chan, K. C. Zhu D. (2004). Pulse co-electrodeposition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers nickel composite coating. *Scripta Materialia*, 50 (8), 1131-1134.
- Rickerby, D. S. ve Bull, S. J. (1989). Engineering with surface coatings: the role of coating microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 39 (40), 315.
- Roberge, P. R. (2000). *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill.



- Rudzki, G. J. (1983). *Surface finishing systems*. Ohio: ASM Metals Park.
- Saghi Beyragh, M. R., Khameneh Asl, S. ve Norouzi, S. (2010). A comparative research on corrosion behavior of standard, crack-free and duplex hard chromium coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205, 2605–2610.
- Sancakoğlu, O., Çulha, O., Toparli, M., Ağaday, B. ve Çelik E. (2011). Co-deposited Zn-submicron sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings: Production, characterization and micromechanical properties. *Materials and Design*, 32 (7), 4054-4061.
- Sancakoğlu, O., Erol, M., Ağaday, B. ve Çelik, E. (2013). Electro-codeposited Cr-SiC composite coatings: effect of pulse current frequency on morphology and hardness. *Materiali in Tehnogije*, 47 (2).
- Schlesinger, M. ve Paunovic M. (2000). *Modern electroplating* (4. Baskı). New York: Wiley.
- Schwarzacher, W. (2006). Electrodeposition: a technology for the future. *The Electrochemical Society*, 32-35.
- Singh, V., Jiang, J. C. ve Meletis, E. I. (2005). Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties. *Thin Solid Films*, 489 (1-2), 150-158.
- Siu, J. H. W. ve Li, L. K. Y. (2000). An investigation of the effect of surface roughness and coating thickness on the friction and wear behaviour of a commercial MoS<sub>2</sub>-metal coating on AISI 400C steel. *Wear*, 237 (2), 283-287.
- Sohrabi, A., Dolati, A., Ghorbani, M., Monfared, A. ve Stroeve, P. (2010). Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings:

- electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 121 (3), 497-505.
- Surender, M., Balasubramaniam, R. ve Basu, B. (2004). Electrochemical behavior of electrodeposited Ni–WC composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 187 (1), 93-97.
- Vasilakopoulos, D. ve Bouroushian, M. (2010). Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc. *Surface and Coatings Technology*, 205 (1), 110-117.
- Vathsala, K. ve Venkatesha, (2011) T. V. Zn-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 257 (21), 8929-8936.
- Verhoeven, J. D. (1975). *Fundamentals of physical metallurgy*. New York: John Wiley & Sons.
- Wu, G., Li, N., Wang, D. L., Zhou, D. R., Xu, B. Q. ve Mitsou, K. (2004). Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrochemical codeposition of Co–Ni alloys from sulfamate electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2-3), 411-419.
- Zeng, Z., Wang, L., Liang, A. ve Zhang, J. (2006). Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium baths as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 52 (3), 1366-1373.
- Zheng, H. ve An, M. (2008). Electrodeposition of Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 459 (1-2), 548-552.

Zhong, L., Xu, Y., Hojamberdiev, M., Wang, J. ve Wang, J. (2011). In situ fabrication of titanium carbide particulates-reinforced iron matrix composites. *Materials and Design*, 32, 3790-3795.

Zhu, J., Liu, L., Hu, G., Shen, B., Hu, W. ve Ding, W. (2004). Study on composite electroforming of Cu/SiCp composites. *Materials Letters*, 58 (10), 1634–1637.