

Mehmet DEMİR



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOKTORA
TEZİ**

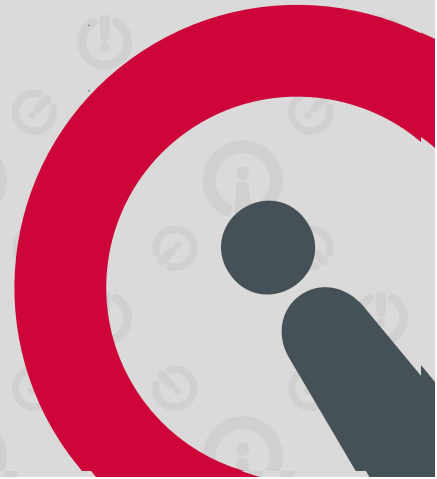
**YENİ TİP Ni-Cr/hBN
FONKSİYONEL KOMPOZİT
KAPLAMALARIN
ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ
İLE ÜRETİLMESİ, MEKANİK VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Mehmet DEMİR

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

OCAK 2021

OCAK 2021





**YENİ TİP Ni-Cr/hBN FONKSİYONEL KOMPOZİT KAPLAMALARIN
ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, MEKANİK VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet DEMİR

**DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2021

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
 - Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mehmet DEMİR

11/01/2021

YENİ TİP Ni-Cr/hBN FONKSİYONEL KOMPOZİT KAPLAMALARIN
ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, MEKANİK VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Mehmet DEMİR

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2021

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, AISI 1040 çelik altlık üzerine elektrodepolama yöntemi dört farklı şekilde uygulanmıştır. Altık üzerine öncelikle Ni-Cr alaşım kaplama yapılmıştır. pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve karıştırma hızı parametrelerinin üç farklı seviyesi kullanılarak, Taguchi deney tasarım metodunun önerdiği L9 ortogonal dizinine göre üretilmiş ve korozyon hızına göre kıyaslanmıştır. Ayrıca ANOVA kullanılarak, parametrelerin sonuca etki yüzdeleri tespit edilmiştir. İkinci olarak Ni-Cr alaşım kaplamaların karakteristik özelliği olan çatlakların giderilmesi için kaplama banyosu içerisine farklı miktarlarda (0, 0,5, 1, 2 g/l) sakkarin ilavesinin etkisi incelenmiştir. Üretilen kaplamalar karakterize edilmiş, mekanik ve korozyon davranışları irdelenmiştir. Üçüncü olarak Ni-Cr kaplamaların aşınma ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için kaplamalar hBN takviyesi ile kompozit olarak üretilmiştir. Banyo konsantrasyonlarına farklı miktarlarda (0, 5, 10, 20, 30 g/l) hBN takviye edilerek kaplamalar üretilmiştir. Son olarak; kaplama ile altlık arasındaki geçişlerin iyileştirilmesi amacıyla Ni-Cr/hBN kaplamalar üç farklı banyo kullanılarak fonksiyonel olarak üretilmiştir.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üretilen kaplamaların elektrokimyasal davranışlarını, X ışını kırınımı ile kristal yapılarını, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dispersiv X-ışını analizi ile yüzey morfolojileri ve içerik analizleri incelenmiş, mikrosertlik, nanosertlik ve yüzey pürüzlülük ölçümleri de ayrıca yapılmıştır. Bunun yanı sıra kaplamaların aşınma dayanımları incelenmiştir. Ayrıca elde edilen kaplamalar % 3,5 tuzlu su (NaCl) çözeltisinde, açık devre potansiyeli, Tafel ekstrapolasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi metotlarıyla korozyon davranışları incelenmiştir. Sonuç olarak; kaplama banyosuna eklenen sakkarin ile Ni-Cr kaplamalardaki çatlaklı yapı oluşumları giderilmiştir. Ayrıca hBN takviyesi ile hem mekanik (sertlik, aşınma) hem de korozyon dayanımlarında iyileştirmeler sağlanmıştır. Fonksiyonel kaplamalar ile sertlik ve korozyon dirençlerindeki artışa ilave olarak kaplama ve altlık arasındaki yapışmalar geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Elektrodepolama, fonksiyonel kaplama, aşınma, korozyon
Sayfa Adedi : 172
Danışman : Doç. Dr. Erdoğan KANCA
İkinci Danışman : Prof. Dr. İsmail Hakki KARAHAN

PRODUCTION OF NEW TYPE Ni-Cr/hBN FUNCTIONAL COMPOSITE COATINGS
BY ELECTRODEPOSITION METHOD AND INVESTIGATION OF MECHANICAL
AND CORROSION PROPERTIES

(Ph. D. Thesis)

Mehmet DEMİR

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

January 2021

ABSTRACT

In this thesis, AISI 1040 steel substrate was coated with electrodeposition method in for different ways. Firstly, Ni-Cr alloy coating was applied on the substrate. By referring to three different levels for pH, temperature, current density and stirring speed parameters, the samples were produced in according to the L9 orthogonal sequence suggested by the Taguchi experimental design method and then compared to each other by their corrosion rate. Also, by utilizing ANOVA, the percentages of the parameters affecting the results were determined. Secondly, different amounts of saccharin (0, 0.5, 1, 2 g/l) were added into the coating bath to remove the cracks that are characteristic of Ni-Cr alloy coatings. Thus coating samples were produced, characterized and their mechanical and corrosion behavior were examined. Thirdly, in order to improve the wear and mechanical properties of Ni-Cr coatings, the hBN addition was considered. Coatings were produced by adding different amounts (0, 5, 10, 20, 30 g / l) of hBN to bath concentrations. Finally, Ni-Cr/hBN coatings were produced functionally by using three different baths in order to improve the adhesion between the coating and the substrate.

The electrochemical behavior of the coatings produced using the cyclic voltammetry technique. The investigation of crystal structures were conducted with X-ray diffraction and the surface morphologies and content analysis were conducted with scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis. The microhardness, nano hardness and surface roughness measurements were also concluded. Moreover, the wear resistance of the coatings was examined. Also, the corrosion performances of the coatings obtained were investigated in 3.5% NaCl solution by utilizing open circuit potential, tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy methods. Results proved that the cracked structures of Ni-Cr coatings were removed by adding saccharine to the plating bath and improvements in both mechanical and corrosion behavior were achieved with hBN addition. As a final note, the adhesion strength of the coatings were determined to be increased with the functional coating.

Key Words : Electrodeposition, functional graded coatings, wear, corrosion
Page Number : 172
Supervisor : Doç. Dr. Erdoğan KANCA
2nd Supervisor : Prof. Dr. İsmail Hakki KARAHAN

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmanın yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında bana yol gösteren, her türlü bilimsel ve manevi desteğini esirgemeyen, çok değerli danışmanım Doç. Dr. Erdoğan KANCA'ya ve çalışmam süresince destek olan, her türlü imkanı sağlayan ikinci danışmanım Prof. Dr. İsmail Hakki Karahan'a,

Tez çalışmamda tezin konusunun tespitinden, planlanmasına ve sonuçlandırılmasına kadar her türlü konuda yanımda olan, tezin sürdürülmesinde motivasyonumu sağlayan kıymetli hocam Doç. Dr. Ali GÜNEN'e,

Çalışmam süresince destek olan ve her tez izleme komitesinde fikirleriyle destek olan çok değerli hocam Prof. Dr. Selçuk MISTIKOĞLU'na ve tez savunma jürisinde yer alan hocalarıma,

İyi günlerimizde ve kötü günlerimizde daima birlikte olduğumuz İskenderun Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü mesai arkadaşlarıma,

Doktora tez dönemim süresince 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı bursiyeri olmama fırsat vererek beni maddi yönden destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-TÜBİTAK'a,

Hayatım boyunca maddi manevi desteğini bana her zaman gösteren, beni hiç yalnız bırakmayan, bugünlere gelmemde en büyük katkıyı sağlayan aileme ve bilhassa canım babam Mustafa ve annem Veliye DEMİR'e,

Sadece tez çalışmamda değil, hayatımın her dakikasında sevgi ve anlayışını esirgemeyen, gözlerinde ki ışıyla yolumu aydınlatan, bana inandığını hissettiren, iyi ki var dediğim kıymetli eşim, hayat arkadaşım, güzel anne adayı Arş. Gör. Handan GÜRSOY DEMİR'e,

En derin teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak; tezin son zamanlarında motivasyon kaynağım olan kucağımıza almamıza çok az süre kalan, gelişini heyecanla beklediğimiz kızımıza bu tez çalışmasını ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Ni-Cr Alaşım Kaplamaları.....	7
2.2. Sakkarin Önceki Çalışmalar.....	13
2.3. Ni-Cr-X ve hBN Takviyeli Kaplamalar.....	15
2.4. Katmanlı ve Fonksiyonel Kaplamalar.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Nikel.....	29
3.2. Krom.....	30
3.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN).....	31
3.4. Altlık malzeme: AISI 1040 Çeliği.....	32
3.5. Potansiyostat / Galvanostat.....	33
3.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD).....	34
3.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	35
3.8. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS).....	36
3.9. Aşınma Deneyleleri.....	36

	Sayfa
3.10. Nanoindentasyon Testi.....	39
3.11. Mikrosertlik Testi.....	41
3.12. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	42
3.13. Korozyon Testleri	43
3.13.1. Açık devre potansiyeli (OCP)	43
3.13.2. Tafel ekstrapolasyon yöntemi	44
3.13.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	45
3.14. Taguchi Deney Tasarım Metodu.....	48
3.15. Elektrodepolama Yöntemi	50
3.15.1. Elektro eşdepolama; Elektrolitik kompozit ve fonksiyonel kaplamaların üretimi	52
3.15.2. Altlığın hazırlanması	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Deney Tasarım Metodu Kullanılarak Ni-Cr Alaşım Kaplamannın Üretilmesi	60
4.1.1. CV çalışması	61
4.1.2. Kaplamaların üretilmesi	63
4.1.3. pH etkisi	66
4.1.4. Sıcaklığın etkisi	67
4.1.5. Akım yoğunluğunun etkisi	68
4.1.6. Karıştırma hızının etkisi	70
4.1.7. ANOVA analizi.....	72
4.1.8. Doğrulama deneyi	73
4.2. Sakkarin İlaveli Ni-Cr Alaşım Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu...	76
4.2.1. Depolama banyolarının dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları	78
4.2.2. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)	79

	Sayfa
4.2.4. Sertlik çalışmaları.....	83
4.2.5. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli kaplamaların aşınma testleri.....	86
4.2.6. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli numunelerin korozyon analizleri.....	91
4.3. Ni-Cr/hBN Kompozit Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu	98
4.3.1. Depolama banyolarının dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları	101
4.3.2. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)	102
4.3.3. Faz analizleri (XRD çalışmaları).....	103
4.3.4. Sertlik çalışmaları.....	105
4.3.5. Sürtünme katsayısı ve aşınma analizleri	108
4.3.6. Korozyon analizleri	115
4.4. Fonksiyonel Ni-Cr/hBN Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu	121
4.4.1. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)	123
4.4.2. Faz analizleri (XRD çalışmaları).....	128
4.4.3. Sertlik çalışmaları.....	131
4.4.4. Aşınma çalışmaları	134
4.4.5. Korozyon çalışmaları	140
5. SONUÇLAR.....	146
5.1. Ni-Cr Alaşım Kaplama Sonuçları	146
5.2. Sakkarin Katkılı Ni-Cr Alaşım Kaplama Sonuçları.....	147
5.3. Ni-Cr/hBN Kompozit Kaplama Sonuçları	148
5.4. Fonksiyonel Kaplama Sonuçları	149
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŐ	170
DİZİN.....	172

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi	33
Çizelge 3.2. Yüzey pürüzlülük sınıfları	42
Çizelge 4.1. Banyo bileşenleri	61
Çizelge 4.2. Kaplamaya etki eden faktörler ve seviyeleri	63
Çizelge 4.3. Faktör seviyelerinin tespiti	64
Çizelge 4.4. Seviye ve faktör değerlerinin atanması ve deneysel sonuçlar	65
Çizelge 4.5. Faktörlerin korozyon değerleri ve sıralaması	65
Çizelge 4.6. Korozyon değerlerinin S/N oranlarına göre varyans analizi	72
Çizelge 4.7. Doğrulama deneyi parametreleri ve korozyon hızı	74
Çizelge 4.8. Açı değerleri ve DB kart numaraları	76
Çizelge 4.9. Elektrodepolama koşulları	77
Çizelge 4.10. Banyo bileşenleri	78
Çizelge 4.11. Kaplamaların kimyasal içerikleri.....	80
Çizelge 4.12. Açı değerleri ve DB Card numaraları	82
Çizelge 4.13. XRD modellerinden elde edilen parametreler	83
Çizelge 4.14. Tüm numuneler için elastik modül ve sertlik değerleri	85
Çizelge 4.15. Aşınma oranı, Aşınma hacim kaybı ve ortalama COF değerleri.....	91
Çizelge 4.16. Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiş korozyon verileri	94
Çizelge 4.17. AISI 1040, Ni-Cr ve sakkarin ilaveli kaplamalar için eşdeğer devre parametreleri.....	96
Çizelge 4.18. Banyo bileşenleri	99
Çizelge 4.19. XRD analizinin bazı özellikleri ve kart numaraları	104
Çizelge 4.20. XRD modellerinden elde edilen parametreler	105

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.21. Tüm numuneler için elastik modül ve sertlik değerleri	107
Çizelge 4.22. Aşınma oranı, aşınma hacim kaybı, pürüzlülük ve ortalama COF değerleri tablo gösterimi	114
Çizelge 4.23. Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiş korozyon verileri	117
Çizelge 4.24. AISI 1040, Ni-Cr ve Ni-Cr / hBN nano kompozit kaplamalar için eşdeğer devre parametreleri.....	121
Çizelge 4.25. Kaplamaların EDS analizi sonuçları.....	124
Çizelge 4.26. XRD analizinin bazı özellikleri ve kart numaraları	129
Çizelge 4.27 XRD modellerinden elde edilen parametreler	130
Çizelge 4.28. Tüm numuneler için elastisite modül ve sertlik değerleri	132
Çizelge 4.29. Aşınma sonucu elde edilen değerler	136
Çizelge 4.30. Tafel ekstrapolasyon metodu ile belirlenmiş korozyon verileri	142
Çizelge 4.31. EIS eşdeğer devre parametreleri.....	145

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Nikel sülfat banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği	62
Şekil 4.2. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.....	63
Şekil 4.3. Ni-Cr kaplamaların Tafel eğrileri	64
Şekil 4.4. pH değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi.....	67
Şekil 4.5. Sıcaklık değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi.....	68
Şekil 4.6. Akım yoğunluğu değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi.....	70
Şekil 4.7. Karıştırma hızı değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi.....	71
Şekil 4.8. Faktörlerin korozyon hızına etkisinin pasta grafiği	73
Şekil 4.9. Doğrulama deneyi tafel eğrisi.....	74
Şekil 4.10. Ni – Cr alaşım kaplamanın X-ışını kırınım desenleri.....	75
Şekil 4.11. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.....	79
Şekil 4.12. Kaplamaların EDS analizleri	81
Şekil 4.13. Ni–Cr alaşım kaplama ve Ni–Cr sakkarin takviyeli kaplamaların X-ışını kırınım desenleri.....	83
Şekil 4.14. Ni-Cr alaşım ve sakkarin ilaveli kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri	84
Şekil 4.15. Tüm numuneler için elastisite modülü ve sertlik.....	85
Şekil 4.16. Tüm numunelerin pürüzlülük değerleri	86
Şekil 4.17. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli kaplamalarının WC kaplama bilyaya karşı sürtünme katsayısı	87
Şekil 4.18. Aşınma oranı, hacimsel aşınma kaybı ve ortalama COF değerleri grafik gösterimi	91
Şekil 4.19. Farklı sakkarin konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr alaşım kaplamaların OCP eğrileri.....	92

Şekil	Sayfa
Şekil 4.20. Farklı sakkarin konsantrasyonlarında depolanmış kaplamaların Tafel eğrileri	94
Şekil 4.21. Kaplamaların empedans spektroskopisi Nyquist diyagramları	97
Şekil 4.22. Kaplamaların empedans spektroskopisi modül grafikleri	97
Şekil 4.23. Kaplamaların empedans spektroskopisi bode diyagramları	98
Şekil 4.24. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.....	101
Şekil 4.25. Ni – Cr alaşım kaplama ve Ni – Cr / hBN kompozit kaplamaların X-ışını kırınım desenleri ve DB kart numaraları.....	105
Şekil 4.26. Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr / hBN nano kompozit kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri	106
Şekil 4.27. Tüm numuneler için Elastik modülün ve mikrosertlik değerlerinin kıyaslanması	107
Şekil 4.28. Tüm numunelerin pürüzlülük değerleri	108
Şekil 4.29. Ni-Cr, Ni-Cr/hBN kaplamalarının WC bilyaya karşı sürtünme katsayısı ..	109
Şekil 4.30. Aşınma oranı, hacimsel aşınma kaybı ve ortalama COF değerleri	114
Şekil 4.31. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyel eğrileri	116
Şekil 4.32. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrileri	117
Şekil 4.33. Empedans spektrumunun Nyquist diyagramları.....	120
Şekil 4.34. Empedans modül grafikleri.....	120
Şekil 4.35. Empedans spektrumunun bode diyagramları.....	121
Şekil 4.36. Saf Ni, Ni-Cr alaşım, Ni-Cr/hBN kompozit ve FD Ni-Cr/hBN kaplamaların X-ışını kırınım desenleri ve DB kart numaraları.....	130
Şekil 4.37. Saf Ni, Ni-Cr alaşım Ni-Cr/hBN nano kompozit ve FD Ni-Cr/hBN kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri	132
Şekil 4.38. Elastisite modülü ve sertlik değerleri grafiği.....	133
Şekil 4.39. Yüzey pürüzlülük değerleri	134

Şekil	Sayfa
Şekil 4.40. Kaplamaların WC bilyaya karşı sürtünme katsayıları	135
Şekil 4.41. Aşınma oranı, hacimsel kayıp ve ortalama COF değerinin grafik gösterimi	136
Şekil 4.42. Açık devre potansiyeli eğrileri.....	141
Şekil 4.43. Tafel eğrileri	142
Şekil 4.44. Empedans spektroskopisi Nyquist diyagramları	144
Şekil 4.45. Empedans spektroskopisi modül grafikleri	144
Şekil 4.46. Empedans spektroskopisi Bode diyagramları.....	145

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Yüzey kaplama yöntemlerinin genel bir sınıflandırılması.....	2
Resim 1.2. Çalışmanın grafik özeti.....	5
Resim 3.1. hBN parçacığının SEM görüntüsü.....	31
Resim 3.2. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği sistem.....	33
Resim 3.3. Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları.....	35
Resim 3.4. RIGAKU Smart Lab™ marka XRD cihazı.....	35
Resim 3.5. Thermo Scientific Apreo S SEM ve EDS cihazı.....	36
Resim 3.6. Turkyus POD ve HT ve WT pin-on disk aşınma test cihazı.....	38
Resim 3.7. Oliver-Pharr yöntemine göre yük ve yer değiştirme eğrisinin şematik gösterimi.....	39
Resim 3.8. Hysitron TI-950 TriboIndenter nanoindentasyon cihazı.....	41
Resim 3.9. Future Tech 700e marka mikro sertlik test cihazı.....	42
Resim 3.10. Wave system hommelwerke marka yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı resmi	43
Resim 3.11. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve Tafel sabitleri.....	45
Resim 3.12. Elektrokimyasal hücre için basit eşdeğer devre.....	48
Resim 3.13. Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama hücresi.....	51
Resim 3.14. Elektro eşdepolama yönteminin şematik görünümü.....	54
Resim 4.1. Doğrulama deneyi SEM görüntüsü.....	75
Resim 4.2. Kaplamaların SEM görüntüleri a) Ni-Cr b) 0,5 g/l Sakkarin c) 1 g/l Sakkarin d) 2 g/l Sakkarin.....	81
Resim 4.3. Ni-Cr alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi.....	88
Resim 4.4. 0,5 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi	89
Resim 4.5. 1 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi ..	90
Resim 4.6. 2 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi ..	90

Resim	Sayfa
Resim 4.7. Eşdeğer devre.....	98
Resim 4.8. Kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) Ni-Cr b) 5 g/l hBN c) 10 g/l hBN, d) 20 g/l hBN, e) 30 g/l hBN	103
Resim 4.9. AISI 1040 çeliği aşınmış yüzey morfolojisi	110
Resim 4.10. Aşınmış yüzey morfolojisi ve Ni-Cr için EDS sonuçları	111
Resim 4.11. Aşınmış yüzey morfolojisi ve 30 g/l hBN için EDS sonuçları.....	112
Resim 4.12. Altlık üzerine biriktirilecek Ni-Cr ve hBN parçacıklarının şematik gösterimi.....	122
Resim 4.13. Kaplamaların SEM görüntüleri a) Saf Ni b) Ni-Cr c) Ni-Cr/hBN d) FD Ni-Cr/hBN.....	124
Resim 4.14. Ni-Cr alaşım kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi	125
Resim 4.15. Ni-Cr/hBN kompozit kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.	126
Resim 4.16. Fonksiyonel kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	127
Resim 4.17. Saf Ni kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi.....	137
Resim 4.18. Ni-Cr alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi	138
Resim 4.19. Ni-Cr/hBN kompozit kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi	139
Resim 4.20. FD Ni-Cr/hBN kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi	140

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Amper
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
B	Bor
B ₄ C	Bor karbür
BaSO ₄	Baryum sülfat
°C	Santigrat derece
C	Karbon
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cr ₂ O ₃	Krom oksit
Cu	Bakır
E _{kor}	Korozyon potansiyeli
Fe	Demir
GPa	Gigapaskal
g	gram
H	Hidrojen
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
H ₃ BO ₃	Borik asit
HCl	Hidroklorik asit
Hz	Hertz
Hv	Vickers sertlik birimi
I _{kor}	Korozyon akımı
K	Kelvin
l	Litre
m	Metre
MgO	Magnezyum oksit

Mn	Mangan
Mo	Molibden
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
Ni	Nikel
Ni ₃ Al	Nikel alüminit
NiCl	Nikel klorür
NiSO ₄	Nikel sülfat
O	Oksijen
OH	Hidroksit
P	Fosfor
pH	Asitlik bazlık derecesi
Pt	Platin
Pu	Plutonyum
Ra	Pürüzlülük parametresi(Aritmetik ortalama)
Rz	Pürüzlülük parametresi(en büyük yükseklik)
s	Saniye
S	Kükürt
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür
Si ₃ N ₄	Silisyum nitrür
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
V	Volt
V ₂ O ₅	Vanadyum oksit
W	Tungsten
WC	Tungsten karbür
ZnO	Çinko oksit
ZrO ₂	Zirkonyum oksit

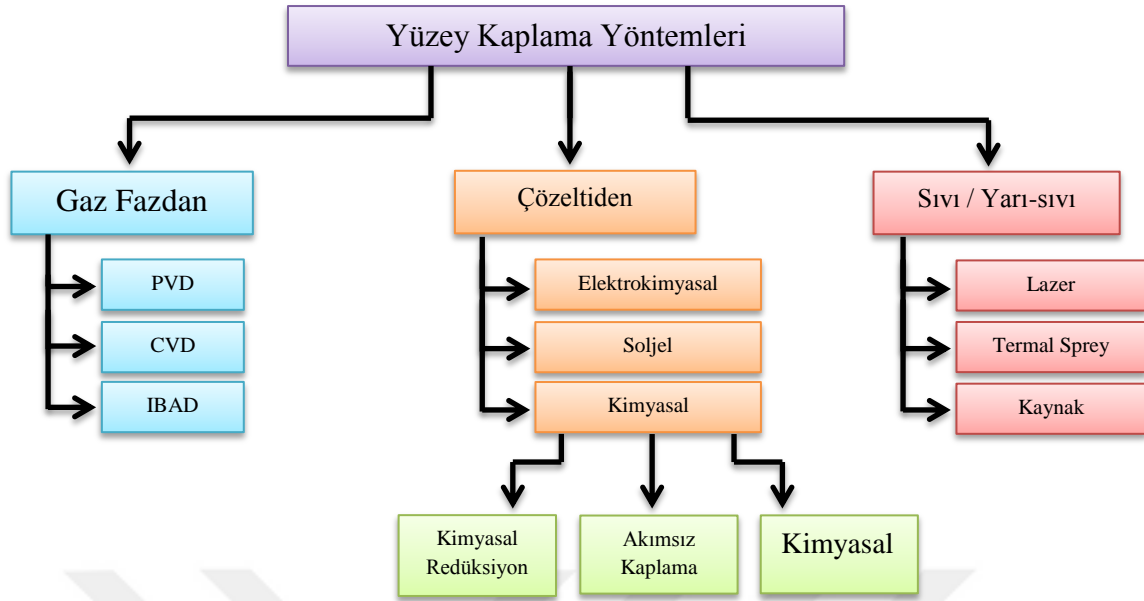
Kısaltmalar**Açıklamalar**

AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ANOVA	Varyans analizi
AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
COF	Sürtünme katsayısı
CTAB	Setil trimetil amonyum bromid
CV	Dönüşümlü voltametri
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DMAB	Dimetilamin boran kompleks
DMF	Dimetilformamid
EDAX	Enerji dispersiv X-ışını analizi
EDX	Enerji dispersiv X-ışını analizi
EDS	Enerji dispersiv X-ışını analizi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FD	Fonksiyonel derecelendirilmiş
FWHM	Pik yarı maksimumdaki genişliği
HA	Hidroksiapatit
hBN	Hegzagonal bor nitrür
IBAD	İyon ışını destekli biriktirme
kBN	Kübik bor nitrür
OCP	Açık devre potansiyeli
PTFE	Teflon
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
rpm	Devir / dakika
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
S/N	Sinyal / Gürültü
TMAB	Trimetilamin boran kompleks
XPS	X Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışınım kırınımı

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte günümüz endüstrisinde kullanılan malzemelerin sektör ihtiyaçlarına cevap vermemesi ya da arzu edilen özellikleri karşılayamaması araştırmacıları yeni malzeme üretme konusunda araştırmaya teşvik etmiştir. Buna bağlı olarak alaşımlama ve kompozit malzeme üretimi günden güne değer kazanmaktadır. Ancak, alaşımlama ve kompozit malzemenin tamamının aynı kimyasal bileşimden üretilmesi yerine malzeme yüzeylerinin istenilen özellikleri göre modifiye edilmesi maliyet açısından çok daha ekonomiktir. Metal yüzeylerinin dış ortamların olumsuz etkilerinden korunabilmesi, ortam içerisinde maruz kaldıkları korozyon, yorulma, aşınma ve sürtünme etkilerini en aza indirmek amacıyla farklı yüzey koruma işlemleri uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinin korozyon dayanımı ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesindeki ekonomik ve kolay olan yöntemlerin başında kaplama işlemleri gelir (Günen, 2012). Ayrıca kaplama işlemleri ile mekanik özellikleri nispeten daha düşük olan malzemeler daha düşük maliyetler ile katma değeri çok daha yüksek malzemelere haline dönüştürülebilir. Sertlik, aşınma, abrazyon ve korozyon dirençleri malzemelerin yüzey özelliklerinin nitrürleme, karbürleme, karbonitrürleme, lazerle sertleştirme, indüksiyonla sertleştirme, alevle sertleştirme, iç oksidasyon, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal depolama gibi çok farklı tekniklerle iyileştirilebilir (Ersin Ünal, 2016; R. a. Shakoor, Kahraman, Waware, Wang ve Gao, 2014). Yüzey kaplama yöntemlerinin, kaplanacak malzemenin fiziksel haline göre sınıflandırılması Resim 1.1’de gösterilmektedir (Aytaç ve Malayoğlu, 2018; Y. He, 2015; Holmberg ve Matthews, 1994).

Termokimyasal yöntemlerde (borlama, nitrürleme, kromlama vb.) altlık malzemenin yüksek sıcaklıklara maruz kalması sonucu içyapıdaki değişiklikler ve boyut hassasiyeti (çarpılma) gibi olumsuzlukları vardır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), termal sprey yöntemlerde ise vakum ve/veya atmosfer kontrolü gerektirmesi kaplama işlemi yapabilmek için hem ilk yatırım maliyetini hem de işletme maliyetlerini yükseltmektedir. Kaplama yöntemlerinden biri olan elektrodepolama yöntemi kullanılarak diğer yöntemlerin olumsuz etkilerinden kurtularak, daha ekonomik kaplamalar elde edilebilmektedir (Vayenas, White ve Gamboa-Aldeco, 2007). Elektrokimyasal depolama yöntemi ile çeşitli metaller ve seramik parçacıklar malzeme yüzeylerine biriktirilebilir.



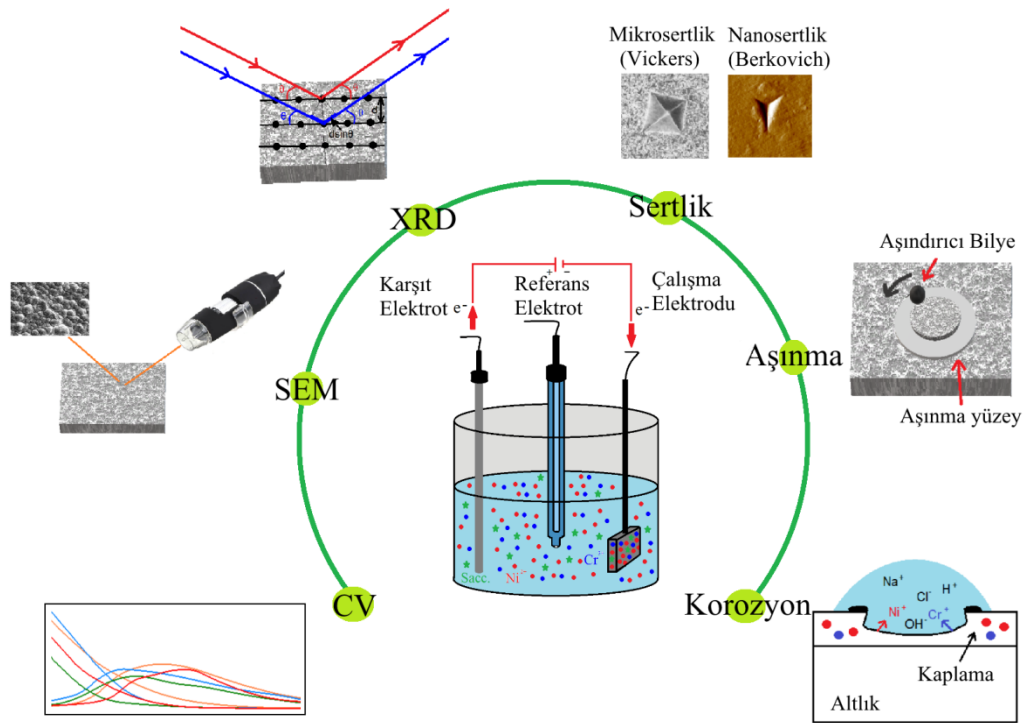
Resim 1.1. Yüzey kaplama yöntemlerinin genel bir sınıflandırılması
(Holmberg ve Matthews, 1994)

Elektrodepolama yöntemi, metal iyonlarının bir elektrolitten elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle meydana gelen altlık malzeme üzerine metalik bir kaplamanın oluşturulmasını içeren bir film büyüme sürecini ifade eder (Brenner, 1963; Dini, 1993). Bu teknoloji genellikle, elektrokimyasal depolama, elektrokaplama veya elektrodepolama olarak isimlendirilebilir. Metalik kaplamaların üretiminin yanı sıra, elektrokimyasal metal indirgeme, cevherlerinden başlayarak (elektrometalurji) metallerin çıkarılması veya doğrudan nihai şekillerinde nesnelere oluşturmak için kalıpların çoğaltılması (elektro şekillendirme) için de kullanılır. Çoğu durumda, bu şekilde elde edilen metalik tortu kristaldir; bu nedenle bu işleme elektrokristalizasyon da denebilir ve bu terim Rus kimyacı V.Kistiakovski tarafından yirminci yüzyılın başlarında tanıtılmıştır. Elektrolit, ilgili metali içeren kimyasal türlerin uygun bir çözücü içerisinde çözündürüldüğü veya erimiş bir tuz oluşturmak üzere sıvı haline getirildiği bir iyonik iletkenidir. Çözücü çoğunlukla sudur, ancak son zamanlarda seçilmiş elektrokaplama işlemleri için çeşitli organik bileşikler ve diğer iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Elektrodepolama işlemi esas olarak elektrolit ve bir karşı elektrot içeren bir kap içine kaplanacak nesnenin daldırılmasından sonra akımı mümkün kılmak için iki elektrodun harici bir güç kaynağına bağlanmasıdır. Kaplanacak nesne, metal iyonlarının metal atomlarına indirgeneceği şekilde güç kaynağının negatif terminaline bağlanır ve bu da sonunda yüzeyde birikintiyi oluşturur (Gamburg ve Zangari, 2011).

Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen kaplamaların çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Kaplamaların endüstride kullanım alanlarından biri, çalışmaları esnasında temas halinde olan malzemelerin sürtünme katsayısı ve aşınma hacim kayıplarını azaltmak için kullanılan kendinden yağlamalı kaplamalardır. Bu kaplamalarda molibden disülfid, grafit, bor nitrür, baryum sülfat ve PTFE gibi sentetik polimerler uygun ikinci faz malzemelerdir. Bir diğer kullanım alanı ise aşınmaya dirençli kaplamaların elde edilmesidir. Kaplamaların aşınma direnci, tungsten karbür (WC), silisyum karbür (SiC), hegzagonal bor nitrür (hBN) veya elmas gibi sert ikinci faz malzemelerin eşdepolanması vasıtasıyla iyileştirilebilir (Mohamed ve Golden, 2016). Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen kaplamaların kullanılma sebebinin en temelini korozyona dirençli kaplamaların elde edilmesidir. Araştırmacılar birçok metalin depolanmasının, alaşım veya kompozit olarak biriktirilmesinin korozyon üzerine etkilerini incelemiş ve incelemeye devam etmektedirler. Özellikle Cr kaplamaların temel kullanılma sebebi korozyon dirençleridir. Ayrıca ikinci faz parçacıkların metalle birlikte elektrodepolanması yoluyla (Si_3N_4 , Al_2O_3 , V_2O_5 , $BaSO_4$ ve Cr_2O_3) da korozyon direncine sahip kaplamalar elde edilebilmektedir. Isıl işleme uygun kaplamalar elektrodepolama yöntemi ile elde edilebilirler. Isıl işlem uygulanan kaplamalar, geleneksel kaplamalarla kıyaslandığında yüksek sıcaklıklara kadar dayanımlarını korurlar ve altlık ile kaplama arasında difüzyon oluşturularak daha sağlam kaplamalar elde edilebilir (Huang ve Chen, 2009; Huang, Lin ve Chen, 2009). Elektrodepolama yöntemi ile çok katmanlı kaplamalar elde edilebilir. Böylelikle kaplamadan istenilen özellikler altlık yüzeyinden kaplama yüzeyine göre farklılık göstererek elde edilebilir. Medikal implantlar için biyouyumlu kaplamalar da bu yöntem ile üretilebilir (Tozar ve Karahan, 2018b). Elektrodepolamanın yoğun olarak kullanıldığı bir diğer alan ise elektronik endüstrisidir. Baskı devre kartları üretiminde ve cam fiber ile güçlendirilmiş epoksiler üzerinde yaygın bir şekilde bakır kullanılmaktadır. Nikel ile birlikte depolanan plütonyum (Pu) ile nükleer kaplamalar elde edilebilmektedir. Ayrıca tekstil makinelerinde kullanılan birçok mekanik parçaya uygulanan kaplamalar, üretim verimliliğinde iyileşme ve maliyetlerde düşüş yaratması nedeniyle oldukça sık kullanılmaktadırlar (Ünal, 2016; Morana, 2006).

Cr, ana metali aşınmaya ve korozyona karşı korumak için mekanik parçaların dış yüzeyi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Aghdam, Allahkaram ve Mahdavi, 2015). Genel olarak Cr tortuları, altı değerlikli Cr iyonları kullanılarak bir elektrokaplama banyosu ile elde edilir. Bununla birlikte, altı değerli Cr iyonunun yüksek derecede toksin olduğu ve insan sağlığına ve çevreye potansiyel olarak zararlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, Cr

bazlı alaşımların elektrodolanması için üç değerlikli Cr çözeltileri (Cr III) geliştirilmiştir (Kunyarong ve Fakpan, 2018). Cr (III) esaslı kaplamaların korozyon ve aşınma direnci, altı değerli Cr esaslı kaplamalara kıyasla daha düşüktür. Bu nedenle, Cr (III) esaslı kaplamaların özellikleri, kromun demir ailesi metallerle (Fe, Ni ve Co) alaşımlanması elektrodolanması ile geliştirilebilir (Kunyarong ve Fakpan, 2018; Aghdam ve diğerleri, 2015). Ni kaplama ayrıca çekici bir görsel görünüme sahip yüksek korozyon direnci için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Ni kaplamalar, gözeneksiz olmasına ve alttaki metali korozyondan korumasına rağmen, dış mekanda kullanıldıklarında kararmaya eğilimlidirler. Özellikle otomotiv sanayisinde oldukça sık bir şekilde Ni-Cr kaplamalar tercih edilmektedir. Krom çatlaksız veya gözeneksiz ise korozyon direnci mükemmeldir. Ancak, krom kaplamaları tipik olarak çatlaksız olmazlar (Dini, 1993). Bu üstün korozyon özellikli kaplamaların geliştirilmeye açık yönleri de, azımsanmayacak kadar çoktur. Özellikle altlık ile kaplama arasındaki termal genleşme farklılıklarından dolayı oluşan çatlamlar ve ilerleyen safhalardaki kopmalar endüstriyel uygulamalarda kullanılan malzemeler için büyük problem oluşturmaktadırlar. Ayrıca birçok uygulamada malzemelerden beklenen yüksek aşınma direnci ve sertlik değerleri ise bu alaşım kaplamaları için geliştirilebilir bir diğer konudur. Aynı zamanda Ni-Cr kaplamaların çatlaklı yapısı giderilmesi gereken diğer bir olumsuzluktur. Bu olumsuzlukların giderilmesi için kompozit kaplama fikri ortaya çıkmıştır. Kompozit kaplama parçacık (elektro kaplanan metalle birlikte eşdepolanan) içeren bir banyodan elektrokaplama yoluyla metal matrisli kaplamaların elde edildiği bir prosestir. Kaplama banyosuna eklenen parçacıklar, özellikle alaşım kaplamalardan elde edilen korozyon dirençlerini geliştirdiği gibi, aşınma ve sertlik değerlerinde oldukça yüksek artışlar sağlamaktadırlar. Ayrıca kaplama ile altlık arasındaki geçiş ile katmanlı ya da fonksiyonel olarak yapılan kaplamalar ile yöntemlerin dezavantajlarının bir kısmı (arayüz çatlakları, korozyona sebep olan çatlaklar, homojensizlik vb.) ortadan kaldırılmaktadır (Allahyarzadeh, Aliofkhazraei, Rouhaghdam ve Torabinejad, 2016c; García-Lecina ve diğerleri, 2009; Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013; Lajevardi, Shahrabi ve Szpunar, 2013; Lajevardi, Shahrabi, Szpunar, Sabour Rouhaghdam ve Sanjabi, 2013; Torabinejad, Aliofkhazraei, Assareh, Allahyarzadeh ve Rouhaghdam, 2017).



Resim 1.2. Çalışmanın grafik özeti

Bu tez çalışması için 4 farklı amaçtan bahsedilebilir.

Birinci amaç: Deney tasarımı sayesinde rastsallıktan kurtularak daha bilimsel sonuçlar elde edinebilecek ve bu da çalışmada daha az deney yapılarak daha ekonomik olmasının önünü açacak şekilde Ni-Cr alaşım kaplamalar üretilmiştir. Kaplamaların üretiminde Taguchi deney tasarımı metodu kullanılarak korozyon hızına etkileyen ideal parametrelerin bulunması hedeflenmiştir.

İkinci amaç: Ni-Cr kaplamalarda çatlak varlığı karakteristiktir. Bu çatlakların giderilmesinde katkı maddelerinin etkisi oldukça fazladır. Kaplama içerisine eklenen farklı miktarlardaki sakkarin ile kaplamanın korozyon, yüzey morfolojisi ve mekanik dayanım açısından ne tür değişiklikler olduğunun tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Üçüncü amaç: Ni-Cr kaplamalar içerisine eklenen farklı miktarlardaki hBN nanoparçacıkları ile kompozit kaplamalar elde edilmesi amaçlanmıştır. Banyoya eklenen hBN miktarı optimize edilmeye çalışılmıştır.

Dördüncü amaç: Kaplama ile altlık yapışmasının daha iyi duruma getirilmesi için Saf Ni, Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr/hBN kompozit kaplamaların fonksiyonel olarak elde edilmesi amaçlanmıştır.

Elde edilen kaplamaların dönüşümlü voltametri (CV), optik, SEM, EDS, XRD, nano indentasyon, mikro sertlik ve yüzey pürüzlülük testleri ile karakteristik özelliklerinin belirlenmesidir. Ayrıca kaplamalara korozyon deneyleri uygulanarak, kaplamaların korozyon dayanımı tespit edilmiştir. Tüm bunların yanında ek olarak kaplamaların aşınma dirençlerindeki değişimleri tespit edilmiştir. Çalışmanın grafik olarak özeti Resim 1.2’de verilmiştir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Ni-Cr Alaşım Kaplamaları

Ni-Cr alaşımları teknolojiye ve sanayide çok önemli yere sahiptirler. Günümüz teknolojisinin hafiflemeye verdiği önem nedeniyle Ni-Cr kaplamalar oldukça öne çıkmaktadırlar. Krom dekoratif ve koruma amaçlı nikel ile birlikte kullanılmaktadır. İyi korozyon ve yüksek oksidasyon dirençleri sayesinde çok farklı ortamda kullanılmaya müsaittirler. Ayrıca yüksek sıcaklığa dayanıklılıkları bakımından endüstride birçok uygulamada rastlanmaktadır. Bu endüstrilerin başında petrokimya, havacılık, güç üretimi, enerji dönüşüm sistemleri, yağ ve gaz üretimi, atık kontrol sistemleri, denizcilik uygulamaları, tarım kimyasalları, elektrik elektronik, haberleşme ve savunma sanayi gelmektedir. Ayrıca Ni ve Cr'un metalurjik olarak iyi alaşım yapabilme kabiliyetleri nedeniyle alaşımlar üretebilmekte ve kullanılacağı yere özgü özelliklere sahip olunabilmektedir. Alaşım içerisindeki Cr ve Ni oranına göre çok farklı alanlarda kullanılmaya müsaitlerdir. Örneğin %40-50 Ni, %50-60 Cr içeriğine sahip alaşımlar yüksek sıcaklık (1090 °C) dirençlerinden dolayı potalar ve askı gereçlerinde kullanılabilirler. % 70-80 Ni, % 20-30 Cr içeren alaşımlar ise yüksek sıcaklıklardaki (1150 °C hava ortamında) oksitleyici ortamlardan korumak için kullanılabilirler (Murat Danışman, 2011).

Ni-Cr'un birlikte depolanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bu eşdepolamanın amaçları ve yöntemleri ile ilgili çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

Firouzi-Nerbin Nasirpour ve Moslehifard (2020) elektrodopolama yöntemi ile bakır bir altlık üstüne Ni-Cr alaşım kaplamışlardır. Kaplamalarında akım türünü ve AC akım parametrelerinden olan çevrim döngüsü, frekans parametrelerini değiştirmişlerdir. Parametrelerin değişimi ile kaplama içerisinde bulunan Cr miktarının değiştiğini ve kristal tanecik büyüklüklerini etkilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca Cr varlığı %24'e kadar korozyon direncinden iyileştirme yaparken, bu miktardan fazla olan Cr'un kaplama korozyon dirençlerinde düşüşe sebebiyet verdiğini belirtmişlerdir.

Kunyarong ve Fakpan (2018) çalışmalarında, Cr-Ni alaşımının elektrolitik hale getirilmesi amacıyla üç değerlikli krom ve iki değerlikli nikel iyonları içeren bir banyoda T22 çelik altlık üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Elektrodopolama parametrelerinin (akım

yoğunluğunun 10 A/dm²'den 30 A/dm²'ye değişmesi ve iki aşamalı elektrokaplama prosesi) etkileri ve tavlama sıcaklığının morfoloji, mikro sertlik, kimyasal bileşimi ve kaplamanın korozyon davranışı üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Cr-Ni alaşım kaplamasının yüzeyinde az sayıda çatlak gözlemlemişlerdir. Daha sonra 700 °C'de 60 dakika tavlama işlemi uygulanarak daha iyi korozyon dirençleri elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Zhang Liu, Bai ve Liu (2015) karıştırılmış bir dimetilformamid (DMF) çözücüsü ve Cr (III) ve Ni (II) tuzlarının çözündüğü suya sahip başka bir banyo ile kaplama işlemini gerçekleştirmiş ve kıyaslamışlardır. Burada sunulan elektrokimyasal ölçümler, yüksek kaliteli ve çatlak içermeyen Ni-Cr kaplamalarının oluşumunu teşvik etmede DMF'nin baskın işlevi hakkında yeni bilgiler sunmayı amaçlamışlardır. Yüksek Cr içeriğiyle bile Ni-Cr kaplamalarında çatlamanın tamamen giderdiklerini belirtmişlerdir.

Aghdam ve diğerleri (2015) çalışmalarında, amaçlarının Cr (VI)'nın Cr (III) ve Ni (II) gibi daha az tehlikeli kaplama ile değiştirilmesi olarak belirtmişlerdir. Akım yoğunluğunun kaplamaların birikim hızı, morfolojisi ve kimyasal bileşimi üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Sonuç olarak, kaplama içerisinde Cr varlığı ile korozyon ve aşınma dirençlerinin ciddi şekilde arttığını belirtmişlerdir.

Sun, Du, Lv, Zhou, Wang ve Qi (2015) düşük karbonlu çelik altlık üzerine DC ve AC akımı kullanarak Ni-Cr kaplamalar üretmişlerdir. Ni-Cr alaşımlı kaplamaların mikroyapısının ve korozyondirencinin elektrodopolama yönteminden büyük ölçüde etkilendiğini tespit etmişlerdir. AC alaşımlı kaplamalar, DC alaşımlı kaplamalara kıyasla daha kompakt bir yüzey, daha yüksek mikro-sertlik ve daha iyi korozyon direnci sergilediğini bildirmişlerdir.

Surviliene, Češuniene, Selskis ve Butkiene (2013) çalışmalarında, farklı konstanrasyonlarda Ni ve Cr tuzları kullanarak kaplamalar elde etmişlerdir. Ayrıca kompleks yapıcı ajan olarak glisin veya oksalat kullanmışlardır. Cr-Ni alaşımlı kaplamaların, mikro çatlaklı yapılarla karakterize edilirken ve glisin banyosundan biriken kaplamalar gözeneklere ve boşlukların varlığı devam ettiğini bildirmişlerdir. Ancak oksalat banyosundan elde edilen kaplamalarda hiçbir gözenek tespit etmemişlerdir. Çözeltinin kimyasının Cr-Ni alaşımının oluşumunu önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir.

Moniruzzaman Rakib ve Matin (2012) Cr-Ni alaşım biriktirme tekniğini incelemişler ve alaşım kaplama özelliklerini geleneksel Cr kaplamalı olanlarla karşılaştırmışlardır. elik altlık üzerine biriktirdikleri kaplama banyolarında farklı konsantrasyonlarda Ni, Cr ve kompleks yapıcılar eklemişlerdir. Ayrıca akım yoğunluğu ve sıcaklığın kaplama üzerine etkilerini incelemişlerdir. Korozyon direnci ve sertlik olarak elde edilen Ni-Cr kaplamaların geleneksel Cr kaplamalara nazaran daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. İki aşamalı olarak ürettikleri Cr-Ni alaşımlı kaplamanın, Cr-Ni alaşımlı kaplamaya kıyasla korozyon direnci ve sertlik açısından daha iyi olduğunu bulmuşlardır.

Surviliene, eşuniene, Jasulaitiene ve Jureviiute (2012) alışmalarında, bakır altlık zerine Ni-Cr alaşım kaplama elde etmişlerdir. Kaplamaların kimyasal bileşimlerini XPS ile tespit etmişlerdir. Kaplamalarında farklı konsantrasyonlarda Ni ve Cr tuzları kullanmışlardır. Ni zengin kaplamalarında Cr zengin olanlara göre daha küçük boyutta tanecikler elde etmişlerdir. Ayrıca Cr'un varlığının çatlaklara yol açtığını belirtmişlerdir. Hem Ni, hem de Cr'un kaplama yüzeyinde oksitlendiğini tespit etmişlerdir.

Ohgai, Tanaka ve Fujimaru (2012) Ni-Cr ve Co-Cr alaşımlı ince filmleri glisin içeren çözeltelerde depolamışlardır. Kaplamalardaki Cr varlığı ile kaplama kristal yapısının saf Ni ve saf Co kaplamalara göre incelendiğini belirtmişlerdir. Ayrıca manyetik özellikler ve korozyon direncinin, artan Cr içeriği ile iyileştirildiğini bildirmişlerdir.

Marwah ve diğerleri (2011) %0,2 C içeren elik altlık üzerine elektrodepolama yöntemi ile Ni-Cr biriktirmişlerdir. Kaplamadan sonra 400 C ve 600 C'de 5 dakika, 30 dakika, 1 saat ve 2 saat süreyle tavlamışlardır. 400 C'de yaptıkları tavlamalarda çatlaklar, gözenekler ve boşluklar gzlelenmişlerdir. Bu durumun 600 C'de yaptıkları tavlamalarda oluşan oksit tabakalarından dolayı gzlelenmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca 600 C'de 1 ve 2 saat yaptıkları tavlamalar sonucunda malzeme korozyon dirençlerinin diğer numunelere göre daha iyi durumda olduğunu belirtmişlerdir.

Li-jian, Zhu-qing ve Jian-xin (2007) elektrodepolama yöntemi ile demir bir altlık zerine Ni-Cr alaşımı kaplamışlardır. alışmalarında parametrelerin kaplama bileşimi üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Optimal şart olarak akım yoğunluğunun 16 A/dm², kaplama çözeltisi sıcaklığının 30 C ve pH değerinin 2,5 olduğu çözeltiyi tespit etmişlerdir. Kaplamanın Cr içeriği arttığı, sertliğin ve korozyon direncinin arttığını bildirmişlerdir.

Yang ve diğeri (2006) kaplanmadan önce özel olarak hazırlanmış alüminyum altlık üzerine Ni-Cr biriktirmişlerdir. Akım yoğunluğu, sıcaklık, pH değeri ve banyo konsantrasyonu gibi elektrodopolama parametrelerinin birikintilerin bileşimi ve sertliği üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Sonuç olarak, Cr içeriğinin akım yoğunluğunun artması ve sıcaklığın azalmasıyla arttığını ve pH değerinin maksimuma çıkarılmasıyla arttığını ve daha sonra azaldığını bildirmektedirler. Cr içeriğinin artması, sertliğini artmasına ve iyi korozyon direncine sahip olmasına sebep olmuştur. Elde ettikleri Ni-Cr alaşımının ince, parlak, pürüzsüz ve kompakt olduğunu tespit etmişlerdir.

Tharamani Hoor, Begum ve Mayanna (2006) Ni-Cr alaşımının elektrokaplanması uygun kaplama çözeltisi ve çalışma koşulları kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Kaplamanın yüzey morfolojisi ve mikro yapısının, banyo bileşenlerinin doğası, banyo bileşimi, alaşım bileşimi ve kaplamanın işleme sonrası ile yakından ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. XPS çalışmalarında Ni ve Cr'un varlığını ispatlamışlardır. Kaplanmış alaşımlar asidik ortama iyi korozyon direnci sergilediğini ve kaplamanın ısıtılmasına tabi tutulmasının korozyon direncini arttırdığını belirtmişlerdir.

Lin ve Ho (1992) çalışmalarında çelik altlık üzerine Ni-Cr ve Ni-Cr-P alaşımları biriktirmişlerdir. Her iki kaplama banyosu için ideal şartları belirlemişlerdir. Banyo sıcaklığının artması ile Cr biriktirme yüzdelерinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca 500 °C'de kaplama fazlarında değişiklik oluştuğunu belirtmişlerdir.

Ni-Cr'un birlikte biriktirildiği çalışmalar genellikle karakterizasyon üzerine olmuştur. Özellikle çalışmalarda vurgulanan en önemli özelliğın Ni-Cr kaplamaların karakteristik özelliğın olan çatlaklardır. Ancak çeşitli işlemler uygulayarak bu çatlakların elimine edildiğini belirten çalışmalar mevcuttur. Çatlakların giderilmesi için elektrolit çözelti içerisine katılan kompleks yapıcıların, akım yoğunluğunun ve tavlamanın etkili olduğu sonucu çalışmalardan çıkarılabilir. Ni-Cr'un eşdepolanması ile korozyon dirençlerinde iyileştirme olduğu sonucu çalışmalardan elde edilmektedir. Çalışmaların birkaçında ise sertlik ve aşınma değerini incelemişlerdir. Sertlik değerlerinin ve aşınma dirençlerinin tekil Ni ve Cr kaplamalara göre arttığını ifade etmişlerdir. Ni-Cr ile birlikte başka üçüncü bir metalin kullanıldığı çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalara örnek birkaç çalışma aşağıda verilmiştir.

Bertero ve diğeri (2018) çalışmalarında, farklı akım yoğunluğu ve banyoya eklenen farklı Cr ağırlıkları (%5-%40 arasında) ile Cr-Ni-Fe kaplamasını elde etmişlerdir. Biyolojik ve asidik ortamlarda elde ettikleri kaplamaları AISI 304 ve 316L paslanmaz çelikler ile kıyaslamışlardır. Kaplamalarında amorf bir yapı elde ettikleri ve bu yüzden yüksek korozyon dirençleri, düşük toksit tutuculuk ve ayarlanabilir manyetik özellikler elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Tavoosi ve Barahimi (2017) çalışmalarında, Fe-Ni-Cr'un elektrodepolama yöntemi ile amorf nanokristalin üretimi ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. Farklı akım yoğunlukları (10-40 A/dm²) denenerek kaplamayı elde etmişlerdir. İstenen mikro yapıyı elde etmek için, yatırılan kaplamalar 250 °C'de tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi sonrasında demirin farklı fazlara geçmesi ve çökmesi nedeniyle korozyon dirençlerinde düşüş elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Adelkhani ve Arshadi (2009) çalışmalarında, Fe-Ni-Cr'u DC ve AC akımla kaplamışlar ve korozyon dirençlerini incelemişlerdir. Değişen çevrim döngüsü değerleri ile element biriktirme oranlarının değiştiğini belirtmişler, mikro sertliğin AC akım elektrodepolama ile yaklaşık 1,5 kat arttığı tespit etmişlerdir. DC akıma nazaran AC akım ile elde ettikleri kaplamaların mikro çatlakları ortadan kaldırması nedeniyle daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Dolati Ghorbani ve Afshar (2003) çalışmalarında, Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarının farklı banyo ve akım yoğunluğundaki biriktirme koşullarını incelemişlerdir. Akım yoğunluğunun artışı ile Cr'un arttığını ve Mo'in azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu dördü alaşım yapısı ile kompakt, pürüzsüz ve ince taneli yapılar elde etmişlerdir.

Rastlanan çalışmalarının tamamında Fe ikili gruba eş olarak girmiş ve alaşımlandırma yapılmıştır. Sadece bir çalışma da ise Mo varlığına rastlanmıştır. Çalışmalarda iyi korozyon direncine sahip kaplamalar elde edilmiş ve hatta paslanmaz çelik ile yarışır seviyelere geldiği gösterilmiştir.

Elektrodepolama yöntemindeki parametre çokluğu nedeniyle deneylerin oldukça çok olacağını ve bu yüzden de deney tasarım metodununun kullanılması gerekliliğini kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu tez çalışmasında Ni-Cr alaşım kaplamasının

elektrodepolanması için operasyon şartları ve banyo kimyasal kompozisyonu deney tasarım metodu ile optimize edilmiştir. Elektrodepolama yöntemine uygulanan deney tasarım metodları ile ilgili literatürde oldukça az çalışma mevcuttur.

Jeyaraj, Arulshri, Rameshve Muthukumaran (2018) yapmış oldukları çalışmada, nikel matriste mikron boyutlu krom parçacıklarının elektrodepolama prensipleriyle depolanması için bir çalışma yapmışlardır. Banyo içeriği tespit deneylerini, Taguchi deney tasarım yaklaşımıyla L27 ortagonel dizilimiyle tasarlamışlardır. Tasarımlarında 5 farklı değişken, 3 farklı seviye kullanmışlardır. Bunlar, akım yoğunluğu, pH, sıcaklık, banyo partikül yoğunluğu ve karıştırma hızı olarak belirlemişlerdir. Elektrodepolama proses değişkenlerinin Ni-Cr ince film kaplamalarının mikro sertliği üzerindeki doğrudan etkileri sinyal-gürültü oranı, ortalama etkiler ve varyans analizi ile incelemişlerdir.

Güler, Karakaya ve Konca (2014) Ni ve MoS₂ parçacıklarının birlikte kaplanması ile ilgili çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında Taguchi deney metoduna göre L8 ortagonel dizilimlerini kullanmışlardır. Değişken parametreleri olarak; MoS₂ partikül miktarı, sıcaklık ve kaplamanın iki farklı seviye kullanmışlardır. Sonuç olarak ise bu değişkenlerin malzeme iç gerilmesine etkilerini incelemişlerdir.

Hou ve Chen (2011) Ni-W/Al₂O₃ kompozit kaplamanın eldesinde Al₂O₃ konsantrasyonunun, görev döngüsünde, akım yoğunluğunun ve darbe frekansının etkisini incelemek için istatistiksel Taguchi yöntemi kullanmışlardır. L9 ortagonal dizileri dört kontrol parametresinden ve üç seviyeden oluşturmuşlardır. Sonuç olarak, elektrodepolama parametrelerinin seçiminin, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri değiştirdiğini ve önemli olduğunu tespit etmişlerdir.

Elektrodepolama ile biriktirme işlemi kuvvetli bir banyo kompozisyonu, pH, biriktirme potansiyeli veya akım, sıcaklık, karıştırma hızı, süre vs. gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Bu değişimler nedeniyle yapılacak her yeni çalışma için defalarca deney yapma zorunluluğu doğmaktadır. Ancak rastlanan çalışmalarda deney tasarım metodlarına çok fazla başvurulmadığı görülmektedir. Parametrelerin çok olması nedeniyle deney sayısının da bir o kadar artacağı kaçınılmazdır. Bu yüzden deney tasarım metodlarından faydalanılması kaplama yöntemine daha ekonomik ve pratik yaklaşım kazandırmaktadır.

2.2. Sakkarin Önceki Çalışmalar

Elektrodepolama yönteminde kaplamanın yapısını, morfolojisini veya özelliklerini değiştirmek için kaplama banyosu içerisine nispeten düşük miktarlarda çok çeşitli organik moleküller eklenebilir. Kaplamaya etkileri neredeyse tamamen ampiriktir (deneyseldir) ve bu nedenle çalışma biçimleri net bir şekilde ortaya konulamamıştır. Ancak yapılan çalışmalar ışığında bazı genellemeleri yapmak mümkündür. Katkı maddeleri birikintinin parlaklığını arttırmak için kullanılabilirler. Bu durum genellikle düzgün ve ince taneli bir tortunun oluşumu ile sağlanır. Oluşan ince taneli bu yapı ile daha pürüzsüz ve parlak yüzeyi elde etmek mümkündür. Böylece çekirdeklenmenin modifikasyonuna da etki edebilirler. Katkı maddeleri tesviye etmede (düzleştirme)'de kullanılabilirler. Yüksek serbest adsorpsiyon enerjisi nedeniyle kaplamanın çıkıntı olduğu yerlerde birikim daha hızlı olur. Birikimin fazla olduğu yerlerde daha fazla katkı maddesi miktarının artmasına neden olur. Artan katkı maddesi elektron transferini azaltır. Azalmanın sonucunda daha düşük seviyede bulunan bölgelerde birikim artar. Böylece daha düzgün kaplamalar elde edilmiş olur. Ayrıca katkı maddeleri yapı değiştirmek için kullanılabilirler. Bu katkı maddeleri tortunun yapısını veya kafes tipini değiştirebilirler. Bazıları birikintiyi optimize etmek için kullanılır. Bazıları ise kafes yapısındaki uyumsuzluk nedeniyle birikintide oluşan iç gerilmeleri düzenlemek için kullanılırlar. Katkı maddeleri ıslatıcı olarak kullanılabilirler. Bunlar, hidrojen gazı kabarcıklarının yüzeyden salınmasını hızlandırmak için eklenebilir (Djokic, Stojan S. ; Cavalloti, 2010; Kanani, 2004; Tebbakh ve diğerleri, 2015).

Araştırmacılar çalışmalarında sakkarin, jelatin, sodyum dedoksil sülfat, trimetilamin boran kompleksi (TMAB), Setrimid (CTAB) vb. çok çeşitli katkı maddeleri kullanmışlar ve etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın odak konusu olan sakkarin ilavesi Ni (Mockute, Bernotieneve Vilkaite, 2002; Wasekar, Haridoss, Seshadrive Sundararajan, 2016), Co (Pan, Yang, Zhangve Zhang, 2017; Sekar, 2015), CoNi (Singh, Tripathive Singh, 2014; Tebbakh ve diğerleri, 2015), CoPt (Tabakovic, Qiuve Dragos, 2016), NiMo (Hu, Zheng, Shive Lu, 2017), ZnNi (Mosavat, Bahrololoomve Shariat, 2011), NiFe (Nakamura ve Hayashi, 1983), NiW (Zheng ve Hilty, 2010), NiWP (Y. Wang ve diğerleri, 2016) ve NiFe/SiC (Ataee-Esfahani, Vaezi, Nikzad, Yazdanive Sadrmezhaad, 2009) gibi farklı alaşım veya kompozit kaplamalara etkileri araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalardan önemli görülenlerden bazıları aşağıda irdelenmiştir.

Wang ve diğeri (2016) 0-6 g/L sakkarin ($C_7H_{12}NO_3S$) içerikli saf bakır altlıklar üzerinde elektrodolanmış NiWP alaşım kaplamaları, mikro sertlik, polarizasyon eğrileri, birikme hızı ve aşınma direnci bakımından araştırmışlardır. Sonuçlar, NiWP alaşım kaplamaların korozyon direnci, mikro sertlik ve aşınma direncinin, 2 ile 4 g/L arasında değişen sakkarin içeriğindeki artışla optimize edildiğini 6 g/l sakkarin ilavesinde ise düşüş gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sakkarin ile kaplama içerisinde eş depolanan P, W'nin arttığını bildirmişlerdir. SEM yoluyla gözlenen NiWP alaşım kaplamaların morfolojisi tipik bir küresel nodüler yapı sergilediğini ve sakkarin içeriğindeki artışın, çatlak oluşumunu azalttığını belirtmişlerdir.

Wasekar ve diğeri (2016) çalışmalarının temel amacının, mevcut yoğunluk, birikim modu ve bir katkı maddesi olarak sakkarin varlığının nanokristal Ni kaplamaların mikro yapısı, kükürt içeriği, tane büyüklüğü ve mikro sertliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu amaca yönelik kaplamalar Watt tipi banyoda doğru, puls ve puls ters akım kullanmışlardır. Akım türünün etkisinin irdelendiği makalede sakkarin varlığı ile tane büyüklüğünde incelmeye olduğunu ve XRD analizlerine göre pik fazlarının değiştiğini bildirmişlerdir.

Tebbakh ve diğeri (2015) Co-Ni alaşım kaplamasını elde ederlerken, ruthenyum altlık üzerine farklı konsantrasyonlarda sakkarin ilave etmişlerdir. Elektrokimyasal biriktirme, korozyon direnci, kimyasal bileşim, tortuların fiziksel ve manyetik özellikleri üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Elektrolitik banyoya sakkarin ilave edilmesinin biriktirme işlemini değiştirdiğini ve Co yüzdesini arttırdığını tespit etmişlerdir. Sakkarin ilavesinin tane incelmeye sebep olduğunu gözlemlemişlerdir. Sakkarin ilavesinin EIS sonuçlarında çift katmanlı kapasitansı arttırdığını ve yük transfer direncini azalttığını belirtmişlerdir. Öte yandan, tafel grafiklerinde sakkarin varlığının korozyon direncini iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Ek olarak, katkı maddesinin Co-Ni alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerini etkilediği bulunmuştur.

Li, Huang ve Deng (2011) sakkarin ilavesinin katodik polarizasyon, katodik akım verimliliği, sertlik, yüzey morfolojisi ve Watt tipi bir kaplama banyosundan Ni elektrodolanmaun iç gerilimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçların, sakkarin ilavesinin katodik polarizasyonu artırabileceğini, yüzey morfolojisini değiştirebileceğini, sertliği artırabildiğini ve gerilme stresini azaltabildiğini ifade etmişlerdir. Ancak bu

değişimlerin artışla paralel olmadığını sakkarin miktarı artışı ile kaplama özelliklerinde düşüş olduğuna vurgu yapmışlardır.

Mosavat ve diğerleri (2011) nanokristalin Zn-Ni alaşım kaplamalar, katkı maddesi olarak sakkarin içeren bir banyoda üretmişlerdir. Sakkarin konsantrasyonunun ve akım yoğunluğunun kaplamaların kristalin boyutu ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkileri incelemiştir. Kristalin boyutunun ve ortalama yüzey pürüzlülüğünün, artan sakkarin konsantrasyonunun bir sonucu olarak azaldığını belirtmişlerdir. Bu mekanik özelliğin kristalit büyüklüğüne bağımlılık derecesini belirlemek için mikro sertlik testi yapmışlardır ve mikro sertliğin kristalit büyüklüğüne (Hall-Petch) bağlı olmadığını belirtmişlerdir.

Çalışmalarda, artan sakkarin miktarı ile yüzey pürüzlülük değerlerinin düştüğü ve çatlakların azaldığı veya yok edildiği daha düzgün, kompakt yüzeyler elde edildiği rapor edilmiştir. Genel manası ile eklenen sakkarin ile kaplama yüzey sertliğinin arttığı belirtilmiştir. Ancak artan sakkarin miktarı ile korozyon direncinde oluşan artışlar doğrusal değildir. Belli miktara göre artış korozyon dirençlerinde olumlu etki yaparken belli miktardan sonra ise bu durum tersine dönmüştür. Sakkarin miktarının artışı biriktirme hızında düşümlere sebep olmuştur. Ayrıca iç gerilmelerde düşümlere sebep olduğu çalışmalarda rapor edilmiştir. Eş depolama yapılan çalışmalarda ise sakkarin miktarının artışı ile biriktirilen ikincil element miktarında da artışlar meydana geldiği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir.

2.3. Ni-Cr-X ve hBN Takviyeli Kaplamalar

Gelişen teknolojiyle birlikte sanayide kullanılacak malzemelerden istenen özellik ve performans beklentilerinde de artış olmuştur. Her yeni gelişme malzemelerden özel kabiliyetler talep etmeye başlamıştır. İşte bu yeniliklere paralel olarak üretilen en önemli malzemeler günümüzde kompozit malzemeler ve daha da önemlisi nanokompozit malzemelerdir. Birbirlerinin zayıf yönlerini düzeltmek ya da malzemeye fonksiyonellik katmak üzere bir matris içerisinde kombine edilmiş maddelerden veya farklı fazlardan oluşan malzeme sistemine kompozit malzeme denir. Nanokompozit malzemeler araştırmacılar tarafından oldukça araştırılan konular içindedir. Bunun nedeni olarak ise çok yaygın olarak sektörde (gıda, tekstil, otomobil, mikroelektronik vb.) kullanılıyor olması söylenebilir. Elektrodepolama yönteminde metal veya metal alaşımlarının yanı sıra

seramik tozların (SiC, TiO, hBN, B₄C vb.) altlık üzerine biriktirilmesi prosesine kompozit elektro eşdepolama denilmektedir.

Ni ve Cr alaşımlarına benzersiz korozyon dirençleri nedeniyle fazlaca başvurulmaktadır. Fakat korozyon direncinin yanında malzemelerden bazı zamanlarda beklenen iyi aşınma direncini yeterince karşılamamaktadır. Bu olumsuz durumun önüne geçilmesi için elektrokimyasal kaplamalarda kompozit yapılması fikri ortaya çıkmıştır. Ni-Cr-X üzerine çalışmalar kısıtlı sayıdadır.

Qin ve Huang (2017) çalışmalarında, tek HPB / CTAB ve kombine HPB ve CTAB aktif maddelerinin Ni-Cr kaplamalar içindeki Cr parçacıklarının biriktirme oranına etkisini incelemişlerdir. Kaplama banyosunda Cr nanoparçacıklarının varlığı Ni+ biriktirilmesini zorlaştırmıştır. Ayrıca yüzey üzerinde var olan Cr parçacıklarının oksitlendiğini bildirmişlerdir.

He ve diğerleri (2013) nano Fe-Ni-Cr/SiC kompozit kaplamaları AC akımlı elektrodepolama yöntemi ile hazırlamışlardır. SiC eklenmesi ile kaplama kalınlıklarının ve korozyon dirençlerinde artış gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

Mousavi, Bagheri, Peikari ve Rashed (2012) yapmış oldukları çalışmalarında Ni-Cr alaşımı içerisine PRC akımlı elektrokaplama ile TiO₂ ekleyerek nanokompozit kaplama elde etmişlerdir. Bulgularında Ni-Cr/TiO₂ nanokompozit kaplamaların yüzeyinin, Ni-Cr kaplamalarınkinden daha muntazam ve kompakt görünümü olan daha ince bir yapı gösterdiği bulmuşlardır. Ni-Cr kaplamaların PRC kaplama yöntemiyle uygulanması, Ni-Cr alaşımlı kaplama yapısında bir sorun olan çatlakları ortadan kaldırmıştır. Ayrıca, korozyon direncini, alaşım matrisine TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesiyle geliştirmişlerdir.

He, Zhou, Zhang ve Sun (2011) Cr-Ni alaşımı içine ZrO₂ parçacığı ekleyerek kompozit bir kaplama oluşturmuşlardır. Çatlak içermeyen bir morfoloji elde ettikleri çalışmalarında, sertlik değerlerinde de artış yakalamışlardır. Ayrıca Tafel grafikleri incelediklerinde Ni-Cr kaplamalara göre daha iyi korozyon direncine sahip olan kaplamalar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Zhao, Peng ve Wang (2010) Ni banyosu içine Cr parçacıkları ilave etmişlerdir. Üzerine nitrüleme yaparak Cr parçacıklarını CrN'ye dönüştürmüşlerdir. Kaplama kalınlığının azalmış olmasına rağmen sertlikte artış olmuştur. Ayrıca sertliğin alt yüzeyden kaplama üst yüzeyine doğru kaymasını sağladıklarını belirtmişlerdir.

Peng, Zhou, Wang ve Zhang (2004) farklı Ni banyoları içine Cr ve Al nanoparçacıkları ekleyerek kompozit kaplama oluşturmuşlardır. Oluşturulan bu kaplamalarda Cr_2O_3 ve Al_2O_3 oluşturularak, NiO büyümesinin önüne geçmişlerdir. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda üstün oksidasyon direnci elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Zhang, Peng ve Wang (2004) ve diğerleri Ni banyosu içerisine Cr parçacıkları ekleyerek yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon dirençlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak ince film kaplamanın üzerine Cr_2O_3 tabakası oluşturularak iyi bir oksidasyon direnci elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Bu tez çalışmasının ana hedef üstün özellikleri bilinen Ni-Cr alaşımlarına rastsal bir seramik katmaktan ziyade hBN gibi aşınma ve yağlayıcılık özellikleri ile öne çıkan ve Ni-Cr alaşımı ile birleştirildiğinde hem bu alaşımın niteliklerini arttıracak hem de seramik parçacıklarının kompozit oluşturma gücünden faydalanılarak yeni tip kompozitler oluşturmaktır. Elde edilen bu kaplamaların yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanıldıklarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek difüzyon işlemi sonucunda daha yüksek sertliklere ulaşabilecek dolayısıyla aşınma dirençlerine olumlu katkıda bulunacağı öngörülmüştür. Rastlanan çalışmalar incelendiğinde Ni içerisine Cr nanoparçacıkları ve seramikleri ekleyerek kaplamaların korozyon ve sertlik değerlerini geliştirmişlerdir. Ayrıca TiO_2 , ZrO_2 ve Al_2O_3 ekleyerek kaplama özelliklerini iyileştirmişlerdir. Çalışmalarda en çok vurgu yapılan noktalar ise yüzey özelliklerinin daha kompakt ve homojen olduğunu belirtmeleridir. Yapılan incelemerde Ni-Cr alaşımı içerisine B seramikleri eklenerek yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Ülkemiz bor rezervleri bakımından (%72,8) oldukça önemli bir konumdadır. Ancak dünya rezervleri açısından lider ülkemizde bor çalışmalarının yalnızca küçük bir miktarını gerçekleştirmektedir. Ni ve Cr ile yapılacak olan alaşım içine destek bor bileşeni hBN eklenerek kompozit bir kaplama elde edilmesi bu tez çalışmasının en başlıca hedeflerindedir. Yapılan literatür çalışmalarında Ni-Cr Bor seramikleri'nin birlikte

kullanılarak bu yöntem ile kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bor bileşenlerinin kullanılmasıyla özellikle endüstriyel kompozitlerin mekanik ve korozyon dayanımı özelliklerinin geliştirilmesine yönelik bu çalışma katma değeri yüksek bor ürünlerinin üretimi için de önemlidir. Bor seramikleri her ne kadar Ni-Cr kaplamalarda kullanılmamış olsa da farklı bileşenli kaplamalarda çalışılmıştır. Ayrıca bor benzersiz özellikleri nedeniyle çok farklı kaplama çeşitlerinde de kendisine yer edinmiştir. Literatürde rastlanan bor seramikleri eklenerek elde edilen kompozit kaplama çalışmaları aşağıda sunulmuştur.

Ünal (2016) yapmış olduğu tez çalışmasında St-37 çelik altlık üzerine elektrodopolama yöntemi ile Ni-B alaşımı hBN ile takviye edilerek kompozit kaplama elde etmiştir. Karşılaştırma yapmak için saf Ni ve Ni-B alaşımı üretmiştir. Ayrıca farklı hBN banyo konsantrasyonlarının (5, 10, 15, 20 g/l) kaplamaya etkisini incelemiştir. Sonuç olarak kompozit kaplamaların sertlik ve korozyon değerlerinin alaşım ve saf Ni kaplamaya göre daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında yapmış oldukları çalışmada mevcuttur (Ünal ve Karahan, 2018b).

Tozar ve Karahan (2019) kullandıkları CTAB'ın, Ni-B matrisli hBN destekli kompozit kaplama üzerine etkisini incelemiştir. Araştırmalarında kaplamaların mekanik, tribolojik, korozyon ve yapısal incelemelerini yapmışlardır. Genel olarak, CTAB düşük konsantrasyonlarda faydalı bir etkiye sahip olduğunu ve düşük konsantrasyon aralığında metal matris nano seramik takviyeli kompozit kaplamalar için faydalı olabileceğini bildirmişlerdir.

Ünal ve Karahan (2018a) çalışmalarında, çelik altlık üzerine watt tipi banyoda Ni-B/hBN kaplaması yapmışlardır. Çalışmada, biriktirmeden önce banyodaki katkı maddelerinin ve ultrasonik karışımın kompozit kaplama özellikleri üzerine etkileri değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, kompakt ve pürüzsüz özelliklere sahip kompozit kaplamaların elde edildiğini ve ultrasonik karıştırma (agitation), kompozit kaplamaların korozyon direncini ve dahil edilen hBN partiküllerinin düzgün dağılımını önemli ölçüde etkilediğini gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca ultrasonik karıştırmanın korozyon direncine olumlu katkı sunduğunu belirtmişlerdir.

Gyawali ve Lee (2015) çalışmalarında ise SiC ve hBN nanoparçacık miktarının değişiminin kompozit kaplamaya etkisini incelemişlerdir. Ürettikleri kompozit kaplamanın ince taneli ve düzgün yüzeyli olduğunu ve saf nikel kıyasla daha yüksek mikrosertlik elde ettiklerini bildirmişlerdir. En yüksek sertlik değerini en yüksek SiC içeriğinde elde etmişlerken, en iyi aşınma dayanımı ve en düşük sürtünme katsayısı en yüksek hBN içeriğinde elde etmişlerdir. Saf Ni kaplamaya göre iyileştirmenin çok fazla olduğunu ancak kendi aralarında çok büyük farklar olmadığını belirtmişlerdir.

Sangeetha ve Kalaignan (2015) Ni-W/hBN kaplamasını yumuşak çelik altlık üzerine, doğru akım ve puls akım kullanarak, elektrodopolama metoduyla elde etmişlerdir. Kaplamaları 2-8 g/l hBN parçacık konsantrasyonlarında gerçekleştirmişlerdir. Doğru akıma nazaran puls akımlı kaplamalarda daha kompakt yüzey, daha yüksek sertlik ve iyi korozyon direnci elde edilmiştir. Kaplama banyosundaki hBN içeriğinin artmasıyla korozyon direncinde ve tribolojik özelliklerde iyileşmeler elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Tripathi, Singh ve Singh (2015) bakır altık üzerine, Ni-Fe alaşımı matrisine, hBN parçacıklarını takviye ederek kompozit kaplama elde etmişlerdir. Çalışmalarında 0,5-3 A/dm² akım yoğunluğu arasında ve 5-20 g/l hBN konsantrasyonlarında kaplamalar elde ederek birbirleri ile kıyaslamışlardır. Akım yoğunluğunun artışı ile biriktirilen hBN miktarının arttığı ancak 1.5 A/dm² değerinden sonra keskin düşüş olduğunu tespit etmişlerdir. hBN varlığı ile sertlik değerlerinin arttığını, akım yoğunluğunun artışı ile de tane büyüklüğünün azaldığını belirtmişlerdir. hBN varlığının kompakt düzgün yüzeyler elde edilmesinde faydalı olduğunu belirtmişlerdir.

Gyawali, Kim, Tripathi, Kim ve Lee (2014) Ni matrisli banyo içerisine 10 g/l SiC ve 10 g/l hBN ekleyerek kompozit kaplamalar elde etmişlerdir. Kaplamalarında bakır altlığı tercih etmişlerdir. Ayrıca SDS ve CTAB aktifleştirici maddeler kullanarak, kompozit kaplamanın yapısına etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri numunelerde SiC ve hBN takviyesiyle mikrosertlik ve tribolojik özelliklerde iyileşme sağladıklarını belirtmişlerdir.

Shahri, Allahkaram ve Zarebidaki (2013) elektrodopolama yöntemi kullanılarak bakır altlık üzerine hBN parçacıkları ilave edilmiş kobalt metalini nanokompozit olarak kaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre hBN varlığı ile sertlikte artış ve sürtünme katsayısında düşüş olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak konstantrasyonda artan hBN miktarı

ile sertlikte düşüş oluşmaya başladığına çalışmalarında vurgu yapmışlardır. Kaplamada yer alan hBN ile daha kompakt ve düzgün yüzeyler elde etmişlerdir. Ayrıca saf Co kaplamalara göre daha iyi aşınma direncine sahip kaplamalar elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Shahri ve Allahkaram (2013) başka bir çalışmalarında ise yine bakır bir altlık üzerine elektrodepolama metoduyla kobalt metal matris içersine hBN parçacıklarıyla takviye ederek kompozit kaplama elde etmişlerdir. Puls akım kullandıkları kaplamalarında akım yoğunluğunun, işlem döngüsünün (duty cycle) ve frekansın kaplama üzerine etkilerini incelemişlerdir. Genel olarak elde ettikleri sonuçlarda akım yoğunluğu ve frekans artışıyla parçacık içeriği ve sertliğin önce arttığını daha sonra azalma eğilimi gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Paydar, Jafari, Bahrololoom ve Mozafari (2013) Ni matrisiyle birlikte bor tozlarının en sık kullanılanlarından olan B_4C ve hBN parçacıklarının karışımını kullanarak, kompozit kaplama elde etmişlerdir. Kullandıkları Ni banyosu watts olup surfaktant olarak sakkarin ve SDS kullanmışlardır. Sıcaklık, akım yoğunluğu ve karıştırma miktarının sertlik üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında bu parametrelerin artışı ile sertliğin arttığını bildirmişlerdir.

Pompei, Magagnin, Lecis ve Cavallotti (2009) elektrodepolama metoduyla, farklı hBN konsantrasyonlarında ve pirinç altlık üzerine Ni/hBN kompozit kaplamasını depolamışlardır. Banyodaki parçacık konsantrasyonunun artışı ile kaplama içerisindeki parçacık miktarının da arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca surfaktan ilavesi üzerine yaptıkları yorumlarında surfaktant ilavesi ile kaplama sertliğinin arttığını belirtmişlerdir. hBN takviyesi ile aşınma dayanımını artırmışlar ve sürtünme katsayısını düşüğünü belirtmişlerdir. hBN parçacıkları takviyesiyle tane boyutunda da küçülme gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Elektrodepolamanın dışında kullanılan kaplama çeşitlerinde hBN'in kullanılması ile ilgili çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

Aghili, Shamanian ve Najafabadi (2019) mekanik alaşımlama tekniği ile bir Ni(Cr)/hBN kendi kendini yağlayan nanokompozit üretmeyi amaçlamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara

göre, Cr'in Ni içinde çözülmesinin 5 saat sonra başladığını ve 30 saat mekanik alaşımlamadan sonra tamamlandığını tespit etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmanın mekanik alaşımlama işleminin metal bazlı kendinden yağlamalı kompozitlerin üretimi için yüksek potansiyel sahip bir teknik olarak kabul edilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Du, Zhang, Liu ve Zhang, (2010) plazma spray yöntemiyle üretilen Ni₃Al kaplamalar içerisine hBN ilavesinin %10 ve aşağısı olması durumunda bu kaplamalarda gözlenen gevrek kırılmayı azalttığı ve kayganlaştırıcı etkisinden dolayı aşınma direnci üzerine olumlu etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Ancak %10 üzerindeki hBN ilavesinin ise kaplama bağ kuvvetini zayıflattığından aşınma direnci üzerine olumsuz etkisi olduğunu belirtmişlerdir (Du, Zhang, Liu ve Zhang, 2010).

Du, Huang, Zhang, Li ve Liu (2011) plazma spray yöntemiyle üretilen NiCr/Cr₃C₂, NiCr/hBN kaplamaların aşınma davranışlarını 20 °C'den 800 °C'ye kadar inceledikleri çalışmalarında hBN katkısının aşınma çiftleri arasındaki doğrudan temas ve şiddetli yapışma olayını azalttığı dolayısıyla yüksek sıcaklık ortamlarında sürtünmeyi azaltma ve aşınma direncini arttırmada umut verici bir madde olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve diğerleri (2008) Lazer yöntemiyle üretilen Ni/hBN kompozit kaplamanın 600 °C'ye kadar düşük sürtünme katsayısı ve iyi aşınma direnci gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Leon, Staia ve Hintermann (2005) akımsız Ni-P-hBN kaplamalarda optimum hBN ilavesinin ağırlıkça %35 olduğu ve bu şekilde üretilen kaplamaların hBN içeriksiz kaplamalara göre 2 kat aşınma direnci gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Lipp ve diğerleri (1989) hBN üretimi, özellikleri ve uygulama alanları ile ilgili yaptıkları çalışmada hBN'ün 900 °C' ye kadar termal stabilite ve mükemmel bir yağlayıcı özelliği sahip olması dolayısıyla umut verici bir yağlayıcı olduğunu ifade etmişlerdir.

Çalışmalarda bahsedildiği gibi eklenen takviyenin büyüklüğü, şekli ve tipi kadar miktarı da önem arz etmektedir. Takviye elemanı genellikle kaplamaya düşük sürtünme katsayısı, korozyon direnci ve fiziksel dayanım gibi olumlu özellikler katsa dahi miktarının ideal olarak oluşturulması gerekmektedir. Aksi halde askıda kalma, topaklanma, çökme, metal iyonları tarafından taşınmasında oluşacak zorluklar vb. gibi birçok problem ile

karşılaşılabilir. Ayrıca metal iyonları ile birlikte fazla miktarda seramik tozlarının taşınması kaplama ile altlık veya kaplamalar arasındaki katmanlarda yapışma mukavemetinde de düşüşe sebebiyet verebilmektedir. Biriktirmenin oluşmasında deney parametreleri önemlidir.

2.4. Katmanlı ve Fonksiyonel Kaplamalar

Elektrokimyasal kaplamalar daha yüksek mukavemet ve mikro sertlik, düşük elastisite modülü, daha yüksek elektrik direnci, yüksek spesifik ısı, daha yüksek termal genişleme katsayısı, süper yumuşak manyetik özellikler, daha iyi yapışma, daha iyi korozyon direnci ve daha yüksek aşınma direnci özellikleri sunabilir. Yöntemin geliştirilmesiyle birlikte bahsi geçen özellikler bileşik halde de metallere kazandırılmaktadır (Man, Zhang, Li, Zhaove Chen, 2014; Tripathi, Singh ve Singh, 2013; Min Zhang, Chen, Zhang, Rao ve Ling, 2013). Ayrıca kompozit, katmanlı ya da fonksiyonel olarak yapılan kaplamalar ile yöntemlerin dezavantajlarının bir kısmı (arayüz çatlakları, korozyona sebep olan çatlaklar, homojensizlik vb.) ortadan kaldırılmıştır (Allahyarzadeh ve diğerleri, 2016c; García-Lecina ve diğerleri, 2009; Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013; Lajevardi, Shahrabi ve Szpunar, 2013; Lajevardi, Shahrabi, Szpunar, Sabour Rouhaghdam ve diğerleri, 2013; Torabinejad, Aliofkhazraei, Assareh ve diğerleri, 2017). Yapılan çalışmalardan bazıları metal banyoların içine eklenen seramik tozlarıyla birlikte (faz olarak Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 gibi sert oksitler, WC, B_4C , hBN, SiC gibi yapılar, elmas ve polikarbürler kullanılır) yapılan kaplamalarda ise, yüksek aşınma direnci ve sertlik değerine ulaşılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı kompozit kaplamaların elektrodepolama ile üretilmeleri yoğun bir ilgi görmektedir (Rezaei-Sameti, Nadali, Rajabive Rakhshi, 2012; Torabinejad, Sabour Rouhaghdam, Aliofkhazraei ve Allahyarzadeh, 2016; Y. Yang ve Cheng, 2013). Ancak kompozit kaplamalar veya katmanlı kaplamaların çok önemli bir dezavantajı vardır. Kaplama ile metal altlık birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler taşır. Bu farklılıklar ısıl genişleme katsayılarını etkilerler ve bu da özellikle yüksek, düşük sıcaklık çevrimlerinde çalışan malzemelerde ısıl gerilmeleri oluşturur. Zamanla altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında ara yüz çatlakları meydana gelir ve devamında kaplama ile altlık birbirinden ayrılır (Guo, Huang, Zhangve Jia, 2018; Xia ve Hutchinson, 2000; Hua Zhang ve diğerleri, 2018). Bu problemin giderilmesi ise kaplamalara kazandırılan fonksiyonellik ile mümkündür. Fonksiyonel kaplamalarda altlık ile kaplama arasına geçiş kademeli olarak sağlanabilmektedir. Özellikle metal altlık üzerindeki geçiş katmanının ilk aşaması metal

içerisine difüze olabilen ve çok iyi adhezyon oluşturabilecek metallere oluşturulurken üst katmanlara çıkıldıkça metalden beklenen özellikler (aşınma, korozyon vb.) kazandırılmasını sağlayacak metallere oluşturularak, keskin katman değişikliklerinden kaplamayı kurtararak olumsuz özellikler (arayüz çatlakları vb.) minimize edilebilmektedir. Bu sayede farklı sıcaklık ortamlarında (düşük-yüksek) dahi karakteristik özelliklerini kaybetmeyen kaplamalar elde edilir (García-Lecina ve diğerleri, 2009; Miyamoto, Kaysser, Rabin, Kawasakive Ford, 1999; Torabinejad, Aliofkhazraei, Rouhaghdam ve Allahyarzadeh, 2017b).

Kaplamalara bahsedilen özelliklerin kazandırılabilmesi için ilk olarak katmanlı kaplamalar incelenmiştir. Literatürde rastlanan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Torabinejad ve diğerleri (2016) çalışmalarında Ni-Fe/Al₂O₃ kullanarak katmanlı kaplamayı elde etmeyi amaç edinmişlerdir. Çelik altlık kullandıkları çalışmalarında %88 sabit çevrim döngüsünde 100 ve 6400 Hz frekansları birbiri ardına biriktirme yapmışlardır. İkinci olarak ise sabit frekansta %11 ile %88 arasında değişen çevrim döngülerinde kaplamalar elde etmişlerdir. EDS sonuçlarında, frekans varyasyonunun nanopartiküllerin adsorpsiyonu üzerinde veya Ni ve Fe içeriği üzerinde önemli bir etkisi olmadığını ve buna karşılık, çevrim döngüsünün değişmesi, farklı Fe ve nanoparçacık içeriklerine sahip kaplamaların elde edilmesine yol açtığı belirtmiştir.

Etminanfar ve Sohi (2012) çalışmalarında, düşük karbonlu çelik altlık üzerine tek katmanlı krom, nikel ve çok katmanlı Cr/Ni kaplamalar oluşturmuşlardır. Yüksek bir korozyon direncine sahip kaplama elde etmek için ince nikel kaplamanın elektro çökelmiş krom çatlakları ve mikroküresel kusurlarının sorunlarının üstesinden gelmek için basit bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada, Cr/Ni elektro kaplamalarının çoklu tabakaları üretilecek ve korozyon dayanımı, tek tabaka Ni ve Cr kaplamalarındaki ile karşılaştırmışlardır. Kaplamalarında darbe akımını ve ajanları değiştirmişlerdir. Sonuç olarak tek katmanlı kaplamalara göre çok katmanlı kaplamaların (çatlak içermemesi münasebetiyle) daha iyi korozyon direncine sahip olduklarını saptamışlardır.

Huang ve diğerleri (2009) bir başka çalışmalarında, pirinç altlık üzerine puls akım kullanarak çok katmanlı Cr-Ni kaplama yapmışlardır. Kaplamaların ardından 30 dakika süreyle 400, 550 ve 650 °C tavlamışlardır. Daha sonra bu numunelerde ki sertlik ve mikro

yapıları incelemişlerdir. Deneyle sonucunda tavlamanın sertliğe olan etkisini incelemişlerdir.

Huang, Chen, Hsu ve Lin (2007) çalışmalarında, Cr ve Ni kompozit kaplamasını birlikte biriktirmeyi amaçlamışlardır. Ni tabakaları ve Cr tabakalarının yoğun olduğu bölgelerde ki karakterizasyonları yapmışlardır. Yığılma hatalarının genellikle Ni katmanlarında olduğunu bu yüzden bu gibi olumsuzlukların giderilmesinde Cr'un önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Dong, Lin ve Wang (2006) Ni-Al₂O₃ dereceli kaplamaların üretimi için yeni bir teknik geliştirmek amacıyla, bir sekizgen naylon prizmanın yan yüzeylerine sabitlenmiş sekiz adet bakır folyodan oluşan bir polihedron katodu kullanılmışlardır. Dereceli kaplamaları katodu döndürerek elde etmişlerdir. Ayrıca kaplama kalınlıkları karakterizasyonunu sağlamak amacıyla farklı oranlarda (20, 40, 80, 100,120 g/l) Al₂O₃ parçacıkları kullanmışlardır.

Edigaryan Lubnin ve Polukarov (2001) çok katmanlı Ni-Cr ince filmler, nikel ve krom iyonları içeren çözeltilerde periyodik akımların etkisi altında biriktirmişlerdir. Akım değerleri 0.5 A/dm² ile 3 A/dm² değerlerinde değiştirerek katmanlı kaplamalar elde etmişlerdir. Krom bakımından zengin katmanlar amorf bir yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Ding ve Merk (1997) çalışmalarında matris olarak aldıkları Ni ya da Cu kaplama içerisine farklı miktarlarda alümina ve silikon karbür eklemişlerdir. Çalışmalarında elde ettikleri kompozit kaplamaların mükemmel kalitede gözeneksiz ve iyi bağlanmış olduğunu bildirmişlerdir. Kaplamalardaki kademeli artışın, aşınma direncinin optimizasyonuna ve elektrodepolanmış kompozit kaplamaların altlığa iyi yapışmasını sağladığı: benzer bir şekilde aşınma direncinde kompozit kaplama ile karşılaştırdıklarında daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Araştırmacılar katmanlı kaplamanın yanı sıra fonksiyonel olarakta katmanlar arası geçişler elde etmeye çalışmışlardır.

Abedi (2019) çalışmalarında Ni-Cr/Al₂O₃ kaplamayı %45'ten %80'e artan 7 çevrim döngüsü ile fonksiyonel olarak elde etmişlerdir. Cr içeriği ilk katman için ağırlıkça %3'ten üst katman için %78'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, nanopartiküllerin kaplama boyunca dağılımının kademeli bir forma sahip olduğunu, en yüksek nanopartikül içeriğinin üst tabakada olduğunu belirtmişlerdir. Sertliğin kaplama boyunca üst yüzeye doğru arttığını ve aşınma direncini iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Kaplamanın katmanlı yapısına ve dış yüzeydeki yüksek Cr ve nanopartikül içeriğine atfedilen FD nanokompozit için korozyon direncinde %99,7'lik bir azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Bostani, Ahmadi, Yazdani ve Arghavani (2018) çalışmalarında, Ni-ZrO₂ kullanarak kompozit kaplamayı fonksiyonel hale getirmeye çalışmışlardır. Bu amaçla kaplamanın karıştırma hızında değişikliğe gitmişlerdir. Başlangıçta karıştırma yapmadıkları banyoda hızı arttırarak 250 dev/dk ya ulaşmışlar ve böylece fonksiyonel kaplama elde ettiklerini iddia etmişlerdir. Ni matrisindeki partikül içeriğinin arttırılmasıyla mikro sertliğin ara yüzeyden kaplamanın yüzeyine doğru arttığını tespit etmişlerdir. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş kompozit kaplamanın, aynı altlık üzerindeki normal dağıtılmış Ni-ZrO₂ ile karşılaştırıldığında altlığa daha mükemmel bir yapışma gösterdiğini belirtmişlerdir. Aşınma direnci ise fonksiyonel kaplamanın, kompozit kaplamaya göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir.

Kumar ve Prasad (2018) puls elektrodopolama kullanılarak ultra ince ve kaba taneli yapı ile mikroyapısal olarak derecelendirilmiş demirin sentezlenmesi ve mühendisliği için yöntemler sağlamayı amaçlamışlardır. Banyoda, banyo pH'ı ve uygulanan akım yoğunluğu ve içindeki CaCl₂ ve sakkarin içerikleri gibi çeşitli parametrelerin mikroyapısal olarak derecelendirilmiş demir yataklarının geliştirilmesi üzerindeki etkisi incelemişlerdir. Banyodaki CaCl₂ konsantrasyonu mikroyapı ve kristalografik doku gelişimi üzerinde derin bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Artan akım yoğunluğu, banyo pH'ı ve sakkarin içeriği ile tane yapısında belirgin bir düzelme olduğunu tespit etmişlerdir. Optimize edilmiş elektrodopolama koşulları altında üretilen mikroyapısal olarak derecelendirilmiş kaplamanın, sertlikte ~3 GPa ile 10 GPa arasında kademeli bir değişiklik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Torabinejad ve diğerleri (2017b) yapmış oldukları bir diğer çalışma da Ni-Fe-Al₂O₃ üçlüsüne birde Mn ekleyerek fonksiyonel bir kaplama elde etmeyi hedeflemişlerdir.

Önceki çalışmalarında benzer bir şekilde ilk denemelerini sabit frekansta çevrim döngüsünü kademeli olarak düşürmek suretiyle sentezlemişlerdir ve ikinci olarak ise, frekansı kademeli olarak bir sabit çevrim döngüsünde arttırarak kaplama yapmışlardır. Birinci tip kaplamalarda Mn içeriği yavaş yavaş azaldığını, ayrıca Fe ve alümina içerikleri zıt yönlerde değiştiğini rapor etmişlerdir. İkinci tipte kimyasal bileşiminin, frekans değişimlerinden etkilenmediğini belirtmişlerdir. Farklı FD Ni-Fe-Mn/Al₂O₃ nanokompozit kaplamaların frekans ve görev döngüsünün mikro sertlik, korozyon ve aşınma üzerindeki etkisi araştırılmışlardır.

Li ve diğerleri (2017) çalışma amaçlarının, dahil edilen hBN nanoparçacıklarının içeriğinin kalınlık boyunca değiştiği fonksiyonel olarak derecelendirilmiş (FD) Ni-W/hBN nanokompozit kaplamaların puls elektrodepolama yöntemiyle incelemek olduğunu belirtmişlerdir. FD yapısını yapmak için puls parametreleri (frekans/çevrim döngüsü) dört aşamada değiştirmişlerdir. Dört katmanlı yapı boyunca artan frekans veya çevrim döngüsünün azaltılması ile hBN nanoparçacıklarının ve tungsten içeriğinin farklı ölçüde arttığını ortaya koydu. FD Ni-W/hBN kaplamaların aşınma direnci ve mikro sertliği, tek tip Ni-W/hBN kaplamalara kıyasla önemli ölçüde geliştiğini ayrıca, yapıdaki hBN nanopartikül içeriğinin artması nedeniyle FD kaplamalarının korozyon direncinin arttığını belirtmişlerdir.

Allahyarzadeh, Aliofkhazraei, Rouhaghdam ve Torabinejad (2016b) çalışmalarında Ni-W/Al₂O₃ üçlü kompozit kaplamayı fonksiyonel elde etmeyi amaçlamışlardır. Alümina muhtevasının altlıktan kaplamanın yüzeyine doğru arttığı şekilde uygulayarak, Ni-W kaplamaya gelişmiş aşınma ve korozyon direnci özelliklerini kazandırmaya çalışmışlardır. Bu amaçla çevrim döngüsünü ve frekansların farklı varyasyonlarını deneyerek fonksiyonel kaplamayı elde etmişlerdir. Sonuçlar, alümina içeriğinin ve mikro sertliğin yüzeye doğru arttığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak Al₂O₃ nanoparçacıklarının eklenmesiyle FD kaplamaların korozyon ve aşınma direncinin önemli ölçüde iyileştirildiğini tespit etmişlerdir. Profilometri ve AFM sonuçları da yüzey pürüzlülüğünün puls kaplama parametrelerinden etkilendiğini tespit etmişlerdir.

Lajevardi, Shahrabi ve Szpunar (2013) yapmış oldukları çalışmada darbeli akım ile Ni-Al₂O₃ biriktirme işlemlerinde ultrasonik karıştırma altında sabit frekansta (10 Hz) çevrim döngüsünü (1. katman %90 - 5. katman %10) değiştirerek oluşturmuşlardır. Düşük çevrim

döngülerinde daha fazla alümina biriktirdiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca, düşük çevrim döngüsünde daha ince taneler elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Baghal Sohi ve Amadeh (2012) nano yapılı Ni-Co/SiC'ü fonksiyonel olarak alüminyum altlık üzerine biriktirmişlerdir. Bu amaçla akım yoğunluklarını (2, 5, 10, 15 A/dm²) arttırarak biriktirme yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre FD Ni-Co/SiC kaplamanın FD Ni/SiC'den daha düşük sürtünme katsayısı ve daha yüksek aşınma direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ek olarak, FD Ni-Co/SiC kaplamalar kompozit kaplamalara kıyasla daha yüksek yapışma mukavemeti ve aşınma direnci sergilediğini bildirmişlerdir.

Sohrabi, Dolati, Ghorbani, Monfaredve Stroeve (2010) yapmış oldukları çalışmada, Ni-SiC'ün birlikte depolanmasını incelemiştir. Fonksiyonel kaplamanın nanomekanik özelliklerine akım yoğunluğu ve banyo içerisindeki SiC muhtevasının etkisini incelemiştir. SiC parçacıklarını nano ve mikro boyutlarda banyoya eklemiştir. Kaplama banyosunda artan SiC miktarı ile kaplama içerisine gömülen miktar benzer şekilde arttığını tespit etmişlerdir.

Garcia-Lecina ve diğerleri (2009) farklı konsantrasyonlardaki SiC partiküllerine sahip nikel watt banyolarında Ni/SiC fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar elektrodepolamışlardır. Çözeltideki SiC partiküllerinin konsantrasyonunun nikel tabakada biriken SiC miktarı üzerindeki etkisi araştırılmışlardır. Partikül katılma derecesinin nikel matrisinin dokusunda değişikliklere neden olduğunu tespit etmişler ve Ni/SiC dereceli kompozit kaplamaların parlak ve kompakt olduğunu, iyi yapışma sağladığını ve saf nikel elektrot birikimlerinin sertliğini ve aşınma direncini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Wang, Yao ve Matsumura (2004) yapmış oldukları çalışmada Ni-SiC'ü dereceli olarak birlikte biriktirmeyi hedeflemişlerdir. Fonksiyonel kaplamanın elde edilmesi için farklı konsantrasyonlarda SiC, farklı akım yoğunlukları ve karıştırma hızlarını seçmişlerdir. Kademe artışı ile sertliğin arttığını rapor etmişlerdir. Ni/SiC fonksiyonel birikiminin iyi dövülebilirlik ve aşınma direnci performansına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Elektrodepolama yöntemi ile fonksiyonel bir kaplama elde edilmesi için benimsenen yöntemler incelendiğinde temel parametre değişiklikleri ile kaplamaların yapıldığı gözlenmiştir. Bu parametreler yukarıda bahsedildiği gibi genel olarak çevrim döngüsü ve

frekans değişiklikleridir. Artan veya azalan değerler ile altlık malzeme üzerine fonksiyonel olarak biriktirilen kaplamaların karakterizasyonu veya mekanik özelliklerini genellikle kıyaslamalı olarak incelemişlerdir. Bunun yanısıra bazı çalışmalarda özellikle seramik parçacıkların eklendiği kompozit kaplamalarda ki konsantrasyon değişiklerinin kaplama üzerine etkileri nadir de olsa çalışılmıştır. Yalnızca bir çalışma da karıştırma hızının fonksiyonelliği sağlayıp sağlayamadığı ile ilgili inceleme yapılmıştır. Elektrodepolama yöntemi ile yapılan metal kaplama işlemlerinde her metal iyonunun taşınması için gereken akım yoğunluğu farklıdır. Ni-Cr özelinde yapılan çalışmalar incelendiğinde Ni için 10 A/dm², Cr için ise 30 A/dm² değerinde biriktirme yapıldığı gözlemlenmiştir. Ancak tek bir banyoda iki farklı metal iyonunun bulunması nedeni ile taşıma akım yoğunlukları birbirinden farklı olsa dahi %100 olarak tek bir metal iyonunu altlık üzerine taşımanın mümkün olmadığı söylenebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Nikel

Nikel kaplamalar en yaygın kullanılan kaplama türlerinden biridir. Nikel kaplamalar dünyada kullanılan toplam nikel miktarının yarısından fazlasını kapsamaktadır (Gamburg ve Zangari, 2011). Nikel kaplamaların eldesinde kullanılan en yaygın yöntem ise elektrodopolama yöntemidir (Gamburg ve Zangari, 2011). Nispeten düşük maliyeti ve çok çeşitli ortamlardaki korozyon direnci sağlaması nedeniyle kullanıma sebeplerinin başında gelmektedir. Ancak nikel yatakları çeliğe göre katodiktir ve bu nedenle çelik ürünlere fedakâr koruma sağlayamaz. Ni kaplamalarda iyi adhezyon kuvveti sağlar (Kaplan, Uyaner ve Karaoglanli, 2017; Parlakyigit ve Karaoglanli, 2014).

Avantajları;

- İyi bir aşınma direncine sahiptir. Buna ek olarak kompozit şeklinde bir başka metalle biriktirilerek veya çökertilerek aşınma direnci daha da arttırılabilir. Ayrıca yüzey yağlayıcılığı özelliği de iyidir.
- Altlık malzemeye göre üzerine biriktirilen nikel daha yüksek sertlik değerlerine ulaşabilir.
- Özellikle sülfamat çözeltilerinde depolandığında iyi süneklik değerlerine ulaşırlar. Kolayca parlatılabilir ve işlenebilirler. Bu da kaplamaya yansımaya özelliği kazandırır.
- Çok iyi difüzyonu engelleme özelliğine sahiptir. Altlık malzemeyle çevre arasında bariyer oluşturarak geçişleri engeller.
- İyi bir elektriksel iletkenlik ve temas direncine sahiptir. Bu özelliği sayesinde yüzey iletkenliğini arttırmak için nikel kullanılır. 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda elektrik kontaklarında iletkenliği sağlamak için kullanılırlar.
- Korozyon direnci yüksek nemli ortamlarda ve organik asit çözeltilerinde oldukça iyidir.
- Lehimle birleştirme yöntemlerine uygundur. Ayrıca nokta kaynağı da yapılabilir.
- Siyah nikel kaplamalar iyi ışık ve ısı emilimi özelliğine sahiptirler.
- Dekoratif olarak kullanılabilirler.
- Nikel düşük iç gerilimlere sahip çok kalın tabakalar halinde elde edilebilir.
- Manyetiktir. Altlığa manyetik özellikler kazandırılmak isteniyorsa kullanılabilir.

Dezavantajları;

- Çelik üzerine nikel biriktirildiğinde altlığın mekanik özelliklerinde düşüş olabilir.
- Çekme dayanımı perçinleme gibi mekanik zorlamalara direnç göstermesi düşüktür.
- Kükürt, amonyak ve nemli klor atmosferinde stabil değildir.
- Nikel kaplanmış çelik üzerindeki çatlaklar veya süreksizlikler altlık olarak kullanılan çeliğin korozyon dirençlerini daha da aşağıya çeker.
- Nikel banyo içerisindeki safsızlıklara oldukça duyarlıdır.

3.2. Krom

Krom kaplamalar çoğu zaman yüzeyde çok ince bir oksit tabaka oluşturur. Buda kaplanan altlık malzemeyi korozyondan çok iyi şekilde korur. Sertlik, korozyon ve dekoratif özelliklerini sağlamasından dolayı krom endüstride çok kullanılan metal kaplamalar arasında yerini almıştır. Dekoratif filmler genellikle ince ve nikel kaplama üzerine yerleştirilir. Fonksiyonel krom kaplamaların toplam uygulama aralığı çok geniştir.

Avantajları;

- Krom kaplamalar çok yüksek sertliğe çıkabilirler. Ayrıca kaplanan malzemenin aşınma direncinde de çok keskin artış sağlarlar. Ancak yüksek sertlik değerlerini ancak 350 °C'ye kadar korurlar ve ancak 480 °C'ye kadar çalışabilirler.
- Yüksek sıcaklıklarda dahi korozyon direncini korur.
- Çelik, nikel ve bakır ile iyi bir yapışma sağlar; soyulma gözlenmez. Ek olarak, iyi difüzyon bariyeri özelliklerine de sahiptir.
- Sürtünme katsayısı düşüktür. Özellikle çatlak içeren kaplamalarda yağı tutar ve bu sayede iyi yağlama özelliğine sahip olur.
- Çok ince veya kalın kaplamalar yapılabilir. (0.5 mm'ye kadar)
- Dekoratif amaçla kullanılmasının en önemli sebeplerinden olan çok parlak bir görüntüye sahiptir.
- Siyah krom çok yüksek ışık emme kabiliyetine sahiptir.

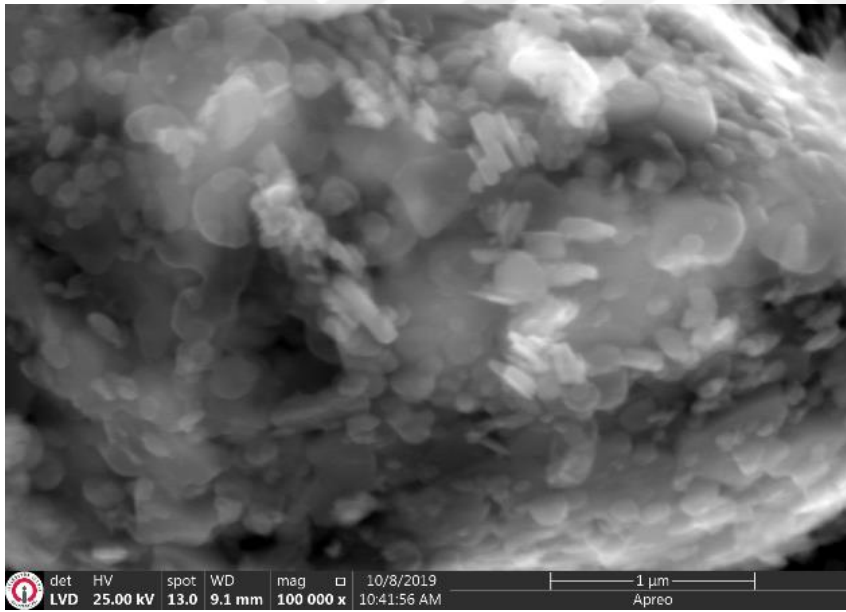
Dezavantajları;

- Yüksek gevrekliğinden dolayı metalde çatlama olasılığını artırır ve sonuç olarak yorulma direncini düşürür.

- Hidroflorik ve hidroklorik asit ortamlarında korozyona uğrar.
- İç gerilme değerleri oldukça yüksektir.
- Lehimlenebilirliği ve kaynaklanabilirlik özellikleri düşüktür.
- Krom biriktirme verimliliği düşüktür.
- Çözeltiler ve atık suları zehirli ve aşındırıcıdır.

3.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN)

İnce partiküller elektrolit içinde kolayca süspansedilirken daha kaba olanlar, yerçekimi kuvvetiyle topaklanma ve/veya çökme eğiliminde olurlar. Tercih edilen tozların banyo içerisinde kolayca süspansedilebilmesi, askıda kalabilmesi ve neticesinde kaplama içerisinde homojen bir şekilde dağılımını ve kaplamada meydana gelebilecek çatlaklara girebilmesi amacıyla hBN partikülleri nano boyutta seçilmiştir. Çalışmada kullanılan hBN tozunun SEM görüntüsü Resim 3.1’de verilmiştir.



Resim 3.1. hBN parçacığının SEM görüntüsü

hBN’in özelliklerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Ay, Ay ve Göncü, 2016; Çelik, Ay ve Göncü, 2013; Engler ve Ruisinger, 2016).

- Özkütlesi 2.25 g/cm^3 ’tür. Seramik malzemelerin en hafifidir.
- Yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri kararlılık nedeniyle, yüksek sıcaklık ortamlarında çalışmaya uygundur.

- Birçok madde için (Ergimiş camlar, cüruflar, oksitler, kriyolit, tuzlar, alüminyum içeren ergimiş metallere) kimyasal olarak inerttir.
- İnce tabakalı kafes yapısı sayesinde mükemmel katı yağlayıcılık özelliğini gösterirler. Ayrıca 900 °C'ye kadar bu özelliklerini koruyabilir.
- Yüksek elektriksel yalıtkanlık gösterirler. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda yarı iletken malzeme olarak kullanılmaya elverişlidir.
- Yüksek termal iletkenlik gösterir.
- Düşük termal genleşme gösterir.

3.4. Altlık malzeme: AISI 1040 Çeliği

Yüksek maliyetli yüksek dayanımlı ve mekanik özellikleri ile bilinen pahalı malzemelerin zor şartlar altında kullanılması yerine düşük maliyetli malzemelerin yüzey işlemleri ile modifiye edilerek yüksek maliyetli malzemeler yerine kullanılması hem ticari, hem de işletme maliyeti açısından en mantıklı yaklaşımlarından birisidir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, karbon çelikleri (Jiang ve diğerleri, 2011; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015), bakır (Eugénio, Rangel, Vilarve Botelho Do Rego, 2011; Uysal, Cetinkaya, Alp ve Akbulut, 2015) veya pirinç (Huang ve diğerleri, 2009) gibi metallere kolayca kaplanabildiği gözlenmiştir. Çalışmaların büyük bir kısmını bu altlık (kaplanan) malzemeler oluşturmaktadır. Ancak paslanmaz çelik (Zhang ve diğerleri 2013), alüminyum (Panagopoulos ve diğerleri 2011) gibi özel bir ön işleme tabi tutulması gereken malzemelerinde kaplanabildiği görülmüştür. Ayrıca seramikler de ve polimerlerde kullanıldığı örnekleri de vardır (Gamburg ve Zangari 2011). Deneylerde orta karbonlu çelik (C40 – AISI 1040 imalat çeliği) kullanılmıştır. Karbon miktarına bağlı olarak orta derecede mekanik özelliklere sahiptirler. Çalışmada bu çelik grubunun seçilmesinin temel nedenleri endüstride yaygın kullanım alanı bulunması, mekanik, korozyon ve aşınma dirençleri düşük olan çeliği kaplama yaparak daha mukavemetli, aşınmaya ve korozyona karşı daha dirençli hale getirmektir. Böylelikle adi bir çeliği paslanmaz çelik, monel, inconel gibi katma değeri daha yüksek malzemelerle yarışır hale getirmek hedeflenmektedir. Ayrıca kullanılan çeliğin ısı işleme elverişli olması kaplanacak malzemelerin difüzyonuna izin vermesi nedeniyle tercih edilmiştir. Kullanılan çeliğin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AISI 1040 çeliğinin kimyasal bileşimi

C	Si	Mn	Pmax	Smax
0,38-0,42	0,25-0,35	0,60-0,90	0,040	0,050

3.5. Potansiyostat / Galvanostat

Puls akım veya tersinir puls akımları elde edebilmek için doğrusal akım oluşturan cihazlara nazaran daha özel cihazlara ihtiyaç vardır. Darbe üretimi için Potansiyostatlar/Galvanostatlar kullanılmaktadır. Gelişen ihtiyaçlar ve talepler ile bu cihazlarda elde edilen iyileşmeler ile eskilere göre daha doğru ve kesin sonuçlar elde edilebilmektedir. Temel olarak elektrokimyasal analiz cihazı, çalışma elektrotuna gönderilen potansiyeli ve akımı kontrol edebilen, istenildiği durumda akım çeşitini değiştirelebildiği, çözeltinin anlık olarak potansiyelinin ölçebildiği analog ya da dijital bir güç kaynağı olarak tanımlayabiliriz (Tozar, 2012). Bu tez çalışmasında kaplama, dönüşümlü voltametri ve korozyon deneylerinde Resim 3.2’de gösterilen CHI 608 ve CHI 602 marka Potansiyostat/Galvanostat cihazı ve kendilerine ait yazılımları kullanılmıştır.



Resim 3.2. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği sistem

3.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını kırınımı malzemelerin (kaplamaların) yapısal analiz ve karakterizasyonunu (örgü sabitlerini ve kristal düzlemleri) belirleyen bir yöntemdir. Bu yöntem malzeme üzerine gönderilen X-ışını dalgalarının malzeme atomik düzlemlerinden yansıyarak, algılanması ve anlamlandırılması esasına dayanır. X-ışınlarının kristal ağdan saçılması Bragg yasası olarak adlandırılır. Bu yasaya göre; malzeme yüzeyine θ açısı ile X-ışını demeti gönderilir. Gönderilen bu X-ışınlarından birinin üst atomik tabakadan, diğerinin ise alt atomik tabakadan yansıdığı düşünülürse, ikinci ışının birinciye göre $2a$ kadar daha fazla mesafe aldığı görülür. Sonuç olarak; $2a$ mesafesi gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur. Bilgisayar üzerinde 2θ grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Her bir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası d mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir ve böylece malzeme üzerindeki fazlar tanımlanabilir. Bragg eşitliği Eş. 3.1'de verilmiştir.

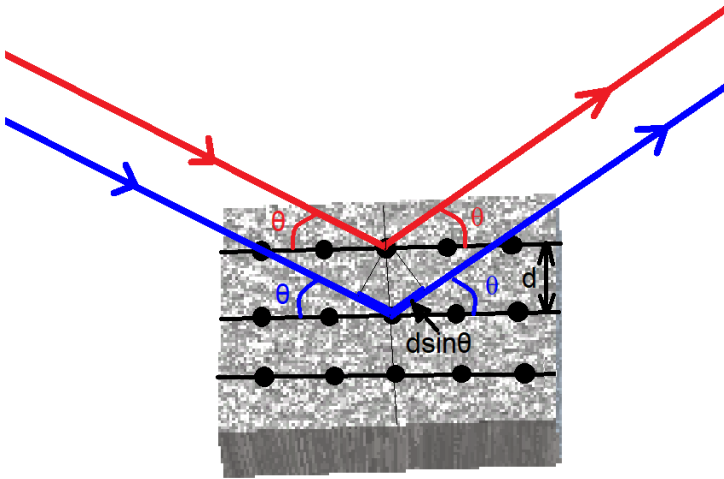
$$2a = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Burada; dalgaboyu sayısı n , düzlemler arası mesafe d , gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı θ ve dalgaboyu λ 'dır. Bragg yasasının şematik gösterimi Resim 3.3'de verilmiştir.

Kristalografide mikron boyuttan daha küçük parçacıkların veya kristalitlerin boyutlarının hesabı XRD analizlerinde elde edilen FWHM'ye göre Scherrer formülü kullanılır ve Eş. 3.2'de verilmiştir.

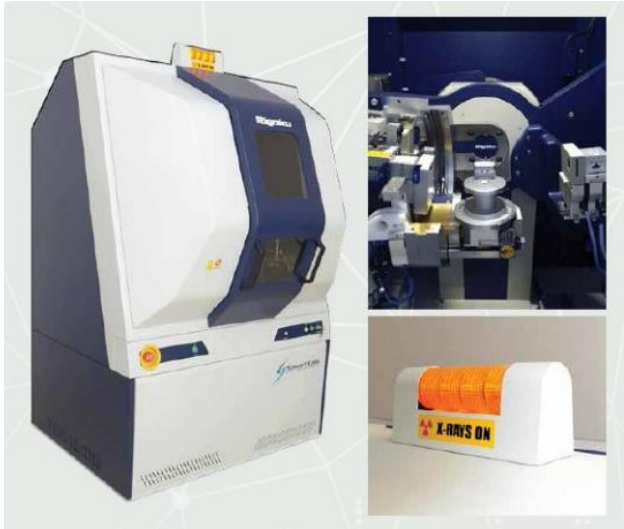
$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada; tane boyutu D , Scherrer sabiti K , FWHM pikin yarı maksimumdaki genişliğini ifade eder ve radyan cinsinden değeri b 'dir. Scherrer sabiti 0.94 olarak kabul edilir. Scherrer formülü $0,1 \mu\text{m}$ 'den daha büyük boyutlu parçacıklar için kullanılamaz. Sadece nano boyuta sahip parçacıkların boyut tespitinde kullanımına uygundur (Ersin Ünal, 2016; ÖZER, 2019; Tozar ve Karahan, 2018a).



Resim 3.3. Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansması (Ersin Ünal, 2016)

AISI 1040 yüzeyinde oluşan Nikel-krom-bor fazlarının varlığı, Resim 3.4'te gösterilen ve Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi'nde yer alan bilgisayar kontrollü bir RIGAKU Smart LabTM cihazı kullanılarak X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile tespit edilmiştir. Deneylede kullanılan değerler, Cu K α radyasyonu $\lambda=0.154$ nm, taranan açılar $2\theta=5^\circ-90^\circ$ arasındadır.



Resim 3.4. RIGAKU Smart LabTM marka XRD cihazı

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) elektronların malzeme yüzeyine gönderilmesi prensibine dayanır. SEM'de görüntü oluşumu elektron demetinin incelenen

örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ile oluşur (İnternet, n.d.). SEM analizleri için, İskenderun Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yer alan; Ultra Kuru EDS Dedektörlü Thermo Scientific Apreo S SEM cihazı kullanılmıştır ve Resim 3.5’te verilmiştir.



Resim 3.5. Thermo Scientific Apreo S SEM ve EDS cihazı

3.8. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), incelenen malzemelerin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur. EDS’de malzeme üzerine X-ışını demeti gönderilir. Malzemeye çarpan elektron atom iç yörüngesinden elektron kopmasına neden olur. Enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngede var olan elektron bu seviyeye geçer. Geçiş esnasında ortama bir X-ışını yayar. Buna karakteristik X ışını denir. Ortaya çıkan X ışını dedektör vasıtasıyla tespit edilir ve böylelikle malzeme içerisindeki elementler tespit edilirler. EDS analizleri için, İskenderun Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yer alan; EDS 30 kV hızlanma gerilimi ile donatılmış Quasor II EBSD kullanılmıştır.

3.9. Aşınma Deneyleri

Aşınma malzeme yüzeylerinden, mekanik etkenlerle ufak parçacıkların ayrılması ile arzu edilmeyen değişikliklerin ortaya çıkması olarak tanımlanabilir. Özellikle hareketli mekanik parçalarda aşınmanın olması kaçınılmazdır. Elde edilen kaplamalarda oluşan aşınma

şekillerini yorumlanabilmesi için aşınma şekillerinin de iyi bilinmesi gerekir. Bu amaçla aşınma şekilleri aşağıda açıklanmıştır (Fatih Taylan, 2009; Günen, 2012; Iturralde ve Iturralde, 2018; Kragelsky, 1981; Ludema, 1996; Stachowiak ve Batchelor, 2005; Temel Varol, 2016).

Abrasiv aşınma: Bu aşınma tipinde, malzemenin kendisinden daha sert olan parçacıkların malzeme yüzeyinde basınçla birlikte çizerek ya da yırtarak malzemeyi aşındırmasıdır. Yataklar arasına giren tozların oluşturduğu aşınmalar bu tipe örnek olarak verilebilir.

Adhesiv aşınma: Birbirleri ile kayma sürtünmesi yapan yüzeylerde soğuk kaynak ya da bölgesel bağlanmalar oluşabilir. Bu bağlanan notlarda yüzeyler arasında parçacıklar geçiş yaparlar. Geçiş yapan parçacıklar diğer yüzeyde küçük tepecikler oluşturur ve basınç altında karşı malzemeyi çizer ve sıvanmalar oluşur. İlerleyen safhalarda bu parçacıklar koparak malzeme yüzeylerinde aşınmalar meydana getirirler.

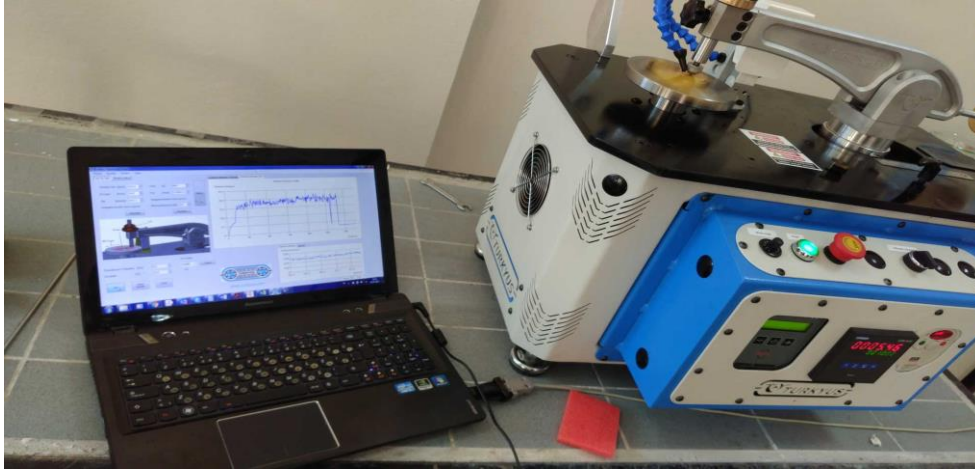
Erozyon aşınması: Sıvı veya gaz içerisinde bulunan aşındırıcı partiküllerin, akışkan ile birlikte malzeme yüzeyine çarpıp parça kaldırdığı aşınma türüdür. Bir uçağın toz bulutuna girmesi ile motor pervanesinde olan aşınma bu aşınma türüne örnek olarak verilebilir.

Kavitasyon aşınması: Yüksek hızlı bir sıvı ile temas eden katı yüzey üzerinde gerçekleşen aşınma türüdür. Sıvı kabarcıkları malzeme yüzeyine çarparak küçük boyutlu boşluklar oluşturur ve sonucunda aşınmayı oluşturur.

Korozif aşınma: Malzeme yüzeyi kimyasal korozyon sonucu aşınmaya uğrayabilir. Bu aşınma tek başına oluşabileceği gibi diğer aşınma türleriyle birlikte de görülebilir.

Oksidasyon aşınma: Yüksek sıcaklık ve havanın varlığı ile metal malzeme yüzeyinde oksitler oluşur. Oksidasyon malzeme yüzeyinde tipik çentikler oluşmasına sebep olabilir.

Yorulma aşınması: Birbiri ile sürekli temas eden yataklar ve dişli çarklar vb. parçalarda meydana gelir. Bu tür malzemelerin temas alanları küçük olduğu için yüzeylerinde Hertz basıncı oluşur ve yüzey altında kayma gerilmeleri oluşturur. Bu gerilmeler sonuç olarak deformasyona sebep olurlar.



Resim 3.6. Turkey POD ve HT ve WT pin-on disk aşınma test cihazı

Tüm aşınma testleri kuru ortamda 100 metrelik kayma mesafesi ile 5 N yük altında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 1917 HV sertliğine ve 6 mm çapa sahip aşındırıcı WC bilyeleri kullanılmıştır. Ayrıca deneyler, 25 °C'lık oda sıcaklığında ve İskenderun Teknik Üniversitesi'nde yer alan bilye tipi TURKYUS POD ve HT ve WT (Türkiye) aşınma test cihazında 0,25 m/s hızında gerçekleştirilmiştir (Resim 3.6). Her bir numune için üç örnek test edilmiştir. Aşınma testlerinden sonra, hacimsel aşınma kayıplarını belirlemek için dört farklı aşınma izinde 2D profilometre ile aşınma iz derinlikleri, optik mikroskop ile de aşınma iz genişlikleri ölçülmüştür. Oluşan aşınma tipinin belirlenmesi için SEM cihazı ile aşınma bölgeleri incelenmiştir. Aşınma kayıplarının hesaplanmasında kullanılan formüller Eş. 3.3-3.5'te verilmiştir (Güven, 2012).

$$L = 2\pi r \quad (3.3)$$

$$V = \frac{\pi W D}{4} \quad (3.4)$$

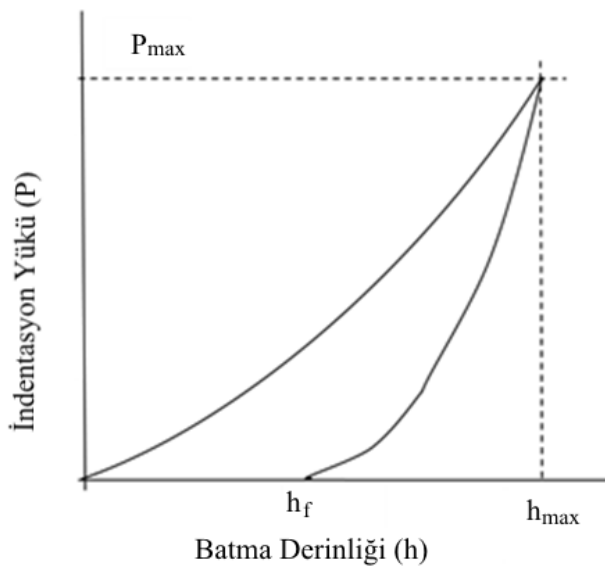
$$W_r = \frac{V}{F x S} \quad (3.5)$$

Burada; aşınma izi hacmi V (mm^3), aşınma izi uzunluğu L (mm), ortalama aşınma izi genişliği W (μm), r Aşınma izi yarıçapı r (mm), ortalama aşınma izi derinliği D (μm), aşınma oranı W_r (mm^3/Nm), kayma mesafesi S (m) ve test yükü F (N)' tir. Aşınma hızı Eş. 3.6'ya göre bulunur.

$$Aşınma hızı = \frac{Aşınma iz hacmi}{Uygulanan yük \times Kayma genliği} \quad (3.6)$$

3.10. Nanoindentasyon Testi

Malzemelerin ve kaplamaların sertliklerinin ve elastisite modüllerinin belirlenmesi için nanoindentasyon yöntemi son dönemde yaygın kullanılmaktadır. Son zamanlarda fazlasıyla tercih edilen ve çok küçük ölçekler kullanarak malzeme mekanik özellikleri bu yöntem ile hesaplanabilir (Gül, 2010; Özarlan, 2018).



Resim 3.7. Oliver-Pharr yöntemine göre yük ve yer değiştirme eğrisinin şematik gösterimi (Oliver ve Pharr, 1992)

Nanoindentasyonda uç malzeme üzerine belli bir kuvvet ile batırılır ve bu kuvvete bağlı olarak elde edilen yer değiştirme kaydedilir. Ucun batması ile malzeme üzerinde hem elastik hem de plastik deformasyon meydana getirir. Ucun malzeme üzerinden kaldırılması ile elastik deformasyona uğrayan bölge geri eski haline döner. Yük kaldırılır iken çizilen yük-yerdeğiştirme grafiğine göre malzeme elastik modülü belirlenir. Nanoindentasyon testlerinden elde edilen eğrilerin analizinde kullanılan birçok farklı analitik yöntem vardır (Fischer-Cripps, 2017; Nemecek ve diğerleri, 2012; Oliver ve Pharr, 1992; Özarlan, 2018). Ancak kullanılan yöntemler arasında en popüler olanı Oliver-Pharr yöntemidir (Oliver ve Pharr, 1992). Oliver-Pharr yöntemine göre çizilen nanoindentasyon testinin yük-yer değiştirme eğrisi Resim 3.7'de verilmiştir.

Kaplamaların sertlik dağılımı, Berkovich uçlu, Resim 3.8'de gösterilen Hysitron TI-950 TriboIndenter nanoindentasyon cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Testler, 5 mN pik yük altında 1x5 matris kullanılarak Oliver-Pharr analiz yöntemine uygun olarak gerçekleştirilmiştir (W. C. Oliver ve Pharr, 1992). Kuvvet kontrollü yükleme, yükün 5 saniye boyunca sabit yükleme hızında arttırıldığı, 2 saniye tutulduğu ve 5 saniye içinde aşamalı olarak çıkarıldığı bir yamuk fonksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoindentasyon testinden sonra, taramalı uç mikroskopu ile (Taramalı prob mikroskobu; SPM) ile yüzeyin görüntüsü kaydedilmiştir.

Bir malzemenin nano sertlik değeri (H), Eş. 3.7'de gösterilen temas alanına bölünen maksimum yüke göre belirlenir.

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.7)$$

Burada, Pmax uygulanan maksimum yük ve A_c temas alanıdır. Temas derinliği h_c, Eş. 3.8 kullanılarak hesaplanır.

$$h_c = h_{max} - \beta \frac{P_{max}}{S} \quad (3.8)$$

Eş. 3.8'de; h_{max}, maksimum derinliktir ve S, boşalma eğrisinin eğimini (S = dP/dh) ve kontak katılığını ifade eder. β ucun geometrisine dayanan bir sabittir. Bu çalışmada, Berkovich uç kullanıldığından β değeri 1,034 olarak alınmıştır. İndirgenmiş elastik modül E_r, Eş. 3.9'da gösterilmiştir.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.9)$$

Eş. 3.9'da; E ve ν sırasıyla Young modülü ve Poisson oranıdır. Alt simgede kullanılan s numuneyi, i ise ucu temsil eder. Böylece, geleneksel bir nanoindentasyon ölçümünde, indirgenmiş elastik modülü, Eş. 3.10'da gösterildiği gibi, maksimum yükte boşaltma eğrisinin eğiminden belirlenir.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \frac{s}{A_c} \quad (3.10)$$



Resim 3.8. Hysitron TI-950 TriboIndenter nanoindentasyon cihazı

3.11. Mikrosertlik Testi

Kaplamaların mikrosertlik ölçümlerinde Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılmıştır. Vickers sertlik ölçme yönteminde kare tabanlı 136° lik tepe açısına sahip elmas piramit uç kullanılmaktadır. Vickers testinde elde edilen sertlik HV olarak gösterilir ve izin köşegenleri ölçülerek bulunur. HV değerini hesaplanmak için kullanılan formül Eş. 3.11'de verilmiştir.

$$HV = 0,1897 P d^2 \quad (3.11)$$

Burada P, malzemede kullanılan kuvvettir ve d iz üzerindeki köşegen uzunluklarının ortalamasıdır. Bu tez çalışmasında, elde edilen numunelerin Vickers sertlikleri 50 g yük altında 5 saniyelik bekleme süresi ile tespit edilmiştir. Deneylerde Resim 3.9'da gösterilen Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi'nde bulunan Future Tech 700e cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.9. Future Tech 700e marka mikro sertlik test cihazı

3.12. Yüzey pürüzlülük ölçümleri

Kaplama içerisine eklenen katkı maddeleri ve seramik partikülleri malzeme yüzey pürüzlülüğünde kayda değer değişiklikler yapmaktadır. Yüzey pürüzlülük ölçümlerinde sıklıkla kullanılan aritmetik ortalama R_a ve maksimum pürüzlülük değeri R_z 'dir. R_a bütün ölçümlerin aritmetik ortalamasını ifade eder. R_z ise en tepe nokta ile en derin nokta arasındaki farkı ifade eder. Yüzey pürüzlülük ölçümlerinde Resim 3.10'da gösterilen Wave system hommelwerke T8000 modeli olan 2D profilometre kullanılmıştır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğün ölçülmesinin yanısıra bu cihaz aşınma izi derinliğinin tespitinde de kullanılmıştır. Deney parametreleri olarak 2 mm/s hız ve 4 mm tarama uzunluğu seçilmiştir. Yüzey pürüzlülük sınıfını belirlemek için kullanılan mastarın özelliği Çizelge 3.2'de verilmiştir (Bilgiç, Güvenç, Çakır ve Mıstıkoğlu, 2019).

Çizelge 3.2. Yüzey pürüzlülük sınıfları

Sınıfı	R_a (μm)	Sınıfı	R_a (μm)	Sınıfı	R_a (μm)
N1	0,025	N5	0,4	N9	6,3
N2	0,05	N6	0,8	N10	12,5
N3	0,1	N7	1,6	N11	25
N4	0,2	N8	3,2	N12	50



Resim 3.10. Wave system hommewelwerke marka yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı resmi

3.13. Korozyon Testleri

3.13.1. Açık devre potansiyeli (OCP)

Açık Devre Potansiyeli (OCP), açık devre voltajı, sıfır akım potansiyeli, korozyon potansiyeli, denge potansiyeli veya dinlenme potansiyeli olarak da bilinen pasif bir yöntemdir. Devrenin pasifliği karşı elektrotun (akımı hücreden geçirmek için gereklidir) atlamasıyla sağlanır. OCP’de, sadece referans ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel ölçülür. OCP’yi benzersiz kılan, termodinamik olarak tamamen elektrolitik bir ölçüm olmasıdır. Ancak kimyasal sistemin her zaman dengede olduğunu söylemek mümkün değildir. Bazı sistemler ölçümlere başlandığında dengeden uzak olabilirler ve zamanla dengeye gelebilirler. Açıklandığı gibi, OCP oldukça temel bir deneydir. Bu nedenle, bir potansiyostat, iki nokta arasındaki potansiyel farkını ölçmek için basit bir voltmetre olarak kullanılabilir. OCP ile elektrokimyasal sistemlerin kararlı olup olmadığı tespit edilebilir. Korozyon için en doğru cevap her zaman OCP ile alınmasada, genellikle diğer deneylerin dayandığı bir sistemin dinlenme potansiyelini bulmak için kullanılır. Özellikle Empedans spektroskopisi (EIS) gibi seçilmiş deneylerde potansiyel, referans yerine OCP’ye göre ayarlanır (Achterberg, 1996; Pletcher ve Walsh, 1990; J. Wang, 2000).

Bu tez çalışmasında, OCP deneyleri ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 3600 s süreyle yapılmış ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafikleri çizilmiştir.

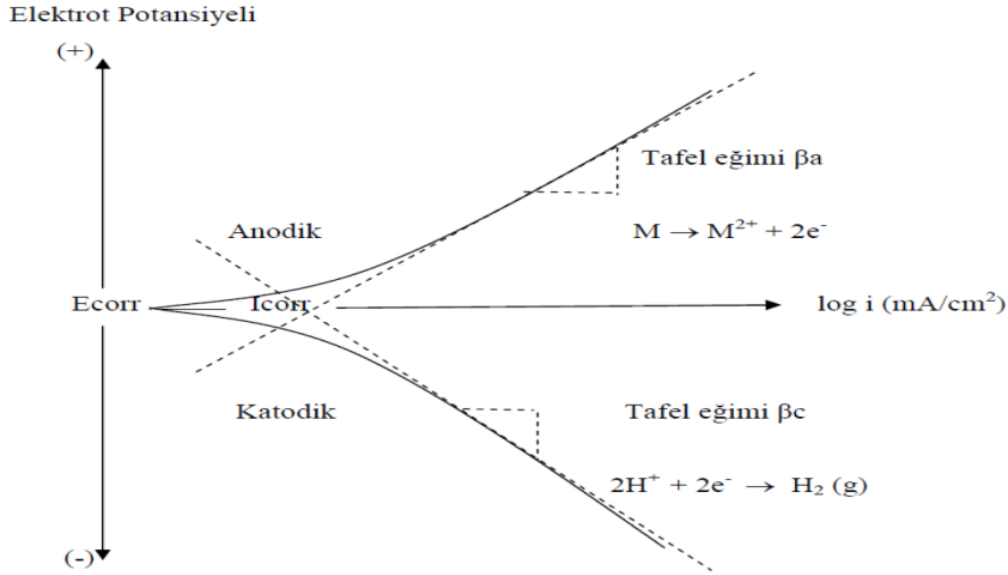
3.13.2. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Polarizasyon, elektrottan veya elektrota doğru oluşan bir akım nedeniyle elektrotun denge potansiyelinden sapması olarak tanımlanabilir. Elektrotun potansiyeli ve akımı arasındaki ilişki polarizasyon eğrisi ile tanımlanabilir. Aktivasyon kontrollü olarak gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlarının her ikisinin dahil olduğu korozyon süreci, polarizasyon eğrileri ile gösterilir. Numune ile çözelti ara yüzeyinde ilerleyen korozyon olayı yeterli olmasa da en basit şekilde anlatılacak olursa bir yük transferi ile gerçekleşir. Ancak bu yaklaşım ile elde edilen sonuçlar korozyon hızı ve diğer kinetik etkiler hakkında bilgi verirler. Tafel ekstrapolasyon yöntemi Stern diyagramı adı verilen tek bir polarizasyon eğrisi ile değerlendirilebilir. Bu diyagram ile β_a , β_c , E_{ocorr} , i_{corr} gibi değerler elde edilir. Resim 3.11'de anodik ve katodik iki kısımdan oluşan tafel eğrisi gösterilmiştir. Resim 3.11'de görüldüğü gibi akım değeri korozyon potansiyeli yakınında ve uzağında farklılıklar göstermiştir. Tafel eğrileri numunenin serbest korozyon potansiyelinden anodik ve katodik olarak 250 mV civarı polarize ederek çizilir. Gerçekte eğriler, anodik ve katodik tepkimelerin her birisine ait kendi üstel fonksiyonları vardır. Ancak korozyon potansiyeli civarında eğriler, anodik ve katodik reaksiyonlara ait akım değerlerinin toplamını fade etmektedir. Anodik ve katodik eğriler eğriler korozyon potansiyelinden uzaklaştıkça elde edilirler Toplam akım, korozyon potansiyeline göre aşırı polarize edilmiş bir sistem için anodik ya da katodik tepkimeye ait tek üstel fonksiyonla verilebilir. Tafel denklemi fonksiyonun lineer formda yazılması ile elde edilir (Eş. 3.12).

$$\eta = a \pm b \log i \quad (3.12)$$

Korozyon potansiyelindeki şartlara aşırı potansiyelin sifıra taşınması ile ulaşılır. Ulaşılan bu koşullar denklem ile elde edilen akım değerinin karşılığı olarak korozyon akımını vermiş olur. Bulunan akım değerinin, akım yoğunluğu olarak saptanması ile korozyon hızı tespit edilir. Aslında tafel denklemleri deneysel olarak çizildiğinde korozyon potansiyelleri civarında doğrusal olmazlar. Bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, eğrinin doğrusal bölgeye ulaşmasından sonra yapılır. Böyle korozyon akımı ve korozyon akımına bağlı olarakta korozyon hızları elde edilebilir (Ersin Ünal, 2016; Pletcher ve Walsh, 1990; Tozar, 2012).

Tafel ekstrapolasyon deneylerinde, numuneler için ölçülen serbest korozyon potansiyelin negatifinden ve pozitifinden 250 mV daha büyük seçilerek 0.166 mV/s hızla polarizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.11. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve Tafel sabitleri (Tozar, 2012)

3.13.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yüzyılı aşkın bir süredir birçok kurum tarafından kullanılan bir tekniktir. Bu teknik korozyon analizi, adsorpsiyon, moleküllerin özellikleri (Ara yüzey davranışı), pillerin ve yakıt hücrelerinin çalışmasını izlemek, boya karakterizasyonu ve sensör üretimi gibi çok geniş uygulama alanına sahip elektrokimyasal bir tekniktir (Pletcher ve Walsh, 1990; J. Wang, 2000). Bu kadar yaygın kullanılmasının temel sebebi ise elektrokimyasal bir sistem hakkında daha kapsamlı bilgiler vermesidir. Prensipten olarak, empedans basitçe bir devredeki elektrik akımına karşı mukavemettir ve dirençle aynı birimlerde (Ω) ölçülür. Bununla birlikte, direnç empedanstan farklıdır, çünkü direnç Ohm yasasına uyar ve direncin teknik olarak sıfır faz açısı ile empedans olduğu akımın değişmediği DC devrelerinde görülür. Direnç kavramı belirli kriterleri sağlayan AC devrelere uygulanabilir. AC voltaj ile akım birbirleriyle aynı fazda olduğu, direncin frekanstan bağımsız olduğu ve direncin tüm akım ve voltajlara uygulanabildiği durumlarda geçerlidir. EIS deneylerinde, bir potansiyostat tarafından, incelenen molekülü barındıran bir elektrolit çözeltisini içeren 3 elektrotlu hücreye geniş frekans aralığında bir sinüzoidal voltaj uygulanır ve bir potansiyostat tarafından kaydedilen ve yazılım (Eş. 3.13

aracılığıyla) tarafından gerçek ve hayali bir bileşenle bir empedans değerine dönüştürülerek kaydedilir (Randviir ve Banks, 2013; Tozar, 2012).

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (3.13)$$

Burada Z empedansı, V voltajı, I akımı, j imajiner bileşeni ve w ise frekansı temsil eder.

Sinüzoidal voltajın genliği ve yükü numune tipine bağlıdır. Bu çoklu frekans uyarımı elektrotta çok farklı hızlarda gerçekleşen birçok elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiğini anlamlandırılmasını sağlar. EIS tekniğini geniş frekans aralığında çalışması, elektrotta meydana gelen reaksiyonların ayırt edilebilmesini sağlarken bu reaksiyonlar hakkında daha net bilgiler verir.

Ancak EIS analizi yapılırken elektriksel gürültüden fazlaca etkilenir. Bu yüzden deneylerin dikkatli yapılması gerekmektedir. Bunun yanı sıra elde edilen verilerin değerlendirilmesinde henüz standart bir model geliştirilememiştir. ASTM'nin G 106 no'lu standardı EIS ölçüm metotlarında kullanılacak algoritma ve ekipmanlar için bir standart sağlamaktadır.

Empedans için gerçek değerlerin eldesi, karmaşık sayıların çözülmesi ile gerçekleşir. Bu işlem potansiyostatın bağlı olduğu yazılım sayesinde gerçekleştirilir. Elde edilen empedans verileri çeşitli şekillerde gösterilebilir. Örneğin; gerçek ve imajiner empedans bileşenleri, çözelti dirençlerini, yük transfer dirençlerini ve Warburg empedansını ve zaman sabitlerini ortaya çıkarmak için Nyquist grafiklerinde (Resim 3.12) birbirlerine karşı çizilir. Bode grafiklerinde ise empedans ve faz açısı, elektrokimyasal sistemlerin kapasitif veya endüktif etkilerini bulmaya yardımcı olabilecek frekansa göre çizilir.

Nyquist grafiğinde gerçek ve imajiner empedansların elde edildiği denklemler, Eş. 3.14 - Eş. 3.16'da verilmiştir.

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (3.14)$$

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (3.15)$$

$$Z'' = \frac{R_{ct}^2 C_{dl} \omega}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (3.16)$$

Burada Z' ve Z'' sırasıyla gerçekte ve imajiner parçalardan dolayı gözlenen empedanstır, R_s çözelti direncidir, R_{ct} yük transfer direncidir, ω açısal frekanstır ve C_{dl} çift katmanlı kapasitansdır. Ayrıca, kapasitans ve endüktans değerleri Eş. 3.17'de gösterildiği üzere akım ve voltajla ilişkilidir:

$$I = CV = \frac{V}{L} \quad (3.17)$$

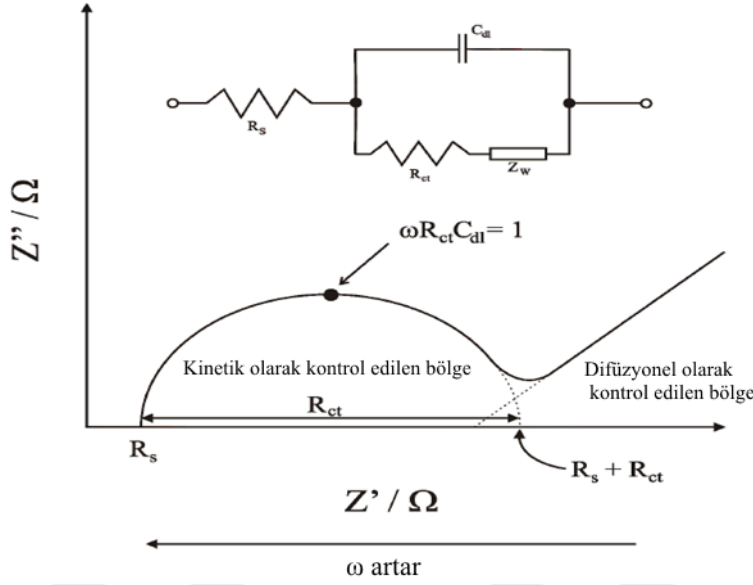
Burada, I akım, C kapasitans, V voltaj ve L endüktanstır. Böylece empedans fonksiyonu, Eş. 3.18'deki gibi yazılabilir.

$$Z = L = \frac{1}{C} \quad (3.18)$$

Ohm Yasasına benzer bir şekilde, bir devrenin toplam empedansını, her bir bileşenin empedanslarının toplamını alarak hesaplanır (Eş. 3.19).

$$Z_{top} = Z_1 + Z_2 \dots + Z_x \quad (3.19)$$

EIS veri analizleri genelde elde edilen verilerin bilinen bir elektriksel devreye eşleştirilmesi ile yapılır. Eşdeğer devre analizi yapılırken çok bilindik direnç (rezistör), kondansatör (kapasitör), bobin (indüktör) gibi elemanlar kullanılır (Randviir ve Banks, 2013; Tozar, 2012).



Resim 3.12. Elektrokimyasal hücre için basit eşdeğer devre (Randviir ve Banks, 2013)

3.14. Taguchi Deney Tasarım Metodu

Günümüzde teknoloji oldukça hızlı ilerlemektedir. Bu duruma paralel olarak oluşan taleplere hızlı cevap verme gereksinimi duyulmuştur. Bu talepleri karşılayan üretimler veya üretimleri oluşturan deneyleri, ekonomik şartları ve zaman kısıtlarını gözeterek en doğru şekilde gerçekleştirebilmek için Taguchi deney tasarımı yöntemi verimli bir yöntemdir. Ayrıca, elde edilen deney sonuçlarını doğru şekilde yorumlayabilmek için (kontrol edilebilen ve edilemeyen faktörler ile çıktılar arasındaki ilişkiyi tespit edebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirebilmek için) deney tasarımı yöntemleri idealdir. Bunlara ek olarak kalite ve verimliliği artırmak için kullanılan diğer tüm yöntemleri destekleyen ve yönlendiren bir rolü vardır. Bu nedenle; düşük maliyetli, yüksek kaliteli ürünleri üretebilmek için istatistiksel metotları tasarım aşamasında etkin bir şekilde kullanmak önemli bir husustur. Deney parametrelerinin tekil olarak incelenmesi ya da parametrelerin birbirlerinden etkileşiminin tespiti için klasik yöntemler yeterli gelmemektedir. Ayrıca, sistemi etkileyen faktörlerin sayısındaki artış deney sayısını da arttırmaktadır. Bu deney sayısındaki artış araştırmacıları deney tasarımı metodlarını geliştirmeye yöneltmiştir. Bu metodlar arasında sıkça kullanılan metodlardan biri de Taguchi metodudur. Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve endüstriyel ürün ve süreç geliştirilmesinde kullanılan Taguchi yöntemi, temeli istatistiksel deney tasarımı üzerine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile daha az deney ile daha geniş kapsamlı sonuçlara ulaşmak mümkündür (Demir, 2015; Roy, 2010). Taguchi Metodu bir deney tasarımı tekniği olmanın ötesinde yüksek kalitede

sistem tasarımı için son derece faydalı bir tekniktir. Deney şartlarının ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı minimum hassasiyet göstermesi yöntemin önemli özelliklerindedir.

Taguchi deney tasarım metodu; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olmak üzere üç safhadan oluşur. Sistem tasarımı bu metodun ilk adımındır. Bilimsel ve mühendislik prensipleri kullanılarak temel konfigürasyonları belirlendiği ilk adım sistem tasarımıdır. Taguchi yönteminde parametre tasarımı, süreç yenilemesi ve iyileştirmesinin en önemli adımındır. Kullanılan parametrelerin en iyi hale getirilmesi sağlanır. Sistem parametrelerinin özel değerleri belirlenir. Tolerans tasarımı, parametre belirleme çalışmaları sonucu istenilen hedefe ulaşılamadığı durumda yapılan ilave çalışmaları içerir. Taguchi yöntemi yapılacak deneylerde tüm kombinasyonlarının denenmesi yerine ortogonal dizinleri kullanarak sadece önerdiği bir bölümünün yapılması ile en iyi sonucu veren faktör seviyelerinin bulunabileceğini belirtmektedir. Bir sayı matrisi ortogonal dizinleri temsil eder ve her satır faktörlerin seviyelerini, her sütun ise faktörleri ifade eder. Ortogonal oluştururken önemli olan deneye tüm faktörlerin eşit seviyelerle katılmasıdır. Taguchi deney tasarım yönteminde elde edilen deney sonuçları sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. S/N oranı değeri küçük değer iyi, büyük değer iyi, nominal (hedef) değer iyi olarak kalite değerinin hedeflendiği değere göre farklı formüllerle hesaplanır ve analiz edilir. Üç S/N oranında da incelenen faktörlerin seviyeleri içerisinde en yüksek S/N oranına sahip değer seçilmesi gereken (ideal olan) değerdir. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve her biri için farklı bir S/N oranı tanımlamıştır (Demir, 2015; Tasgetiren ve Gökçe, 2009).

En küçük en iyi durumunda, y 'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda S/N oranı Eş. 3.20'de ki gibi tanımlanmıştır.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_i^2 \right) \quad (3.20)$$

Burada y_i : deneysel verileri, n : deney sayısını ifade etmektedir.

En büyük en iyi durumda y 'nin hedef değeri sonsuzdur ve S/N oranı Eş. 3.21'de tanımlanmıştır.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3.21)$$

Hedef değer en iyi durumunda, y için belli bir hedef değer (örneğin, ürün boyutları gibi) verilmiştir. Bu durumda Eş 3.22 S/N oranını bulmak için kullanılır.

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{y^2}{s^2} \right) \quad (3.22)$$

Yukarıda S/N oranları için belirtilen eşitliklerde “y” performans karakteristiği değerini, “s” ise varyansı ifade etmektedir (Taylan, 2009).

3.15. Elektrodepolama Yöntemi

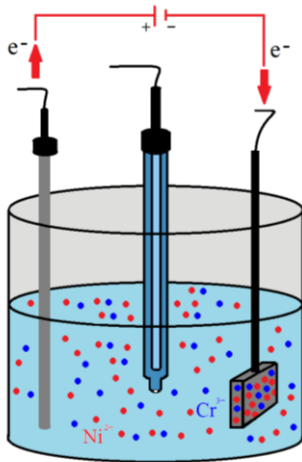
Gelişen teknoloji beraberinde malzemelerin de geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu amaçla malzemeleri alaşımlandırma olgusu ortaya çıkmıştır. Ancak zamanla tüm malzemenin alaşımlandırılması maliyet arttıracacağı için malzemelerin dışarıyla ilişkili olan yüzeylerini korunmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür. Kaplama, malzemelerin korunması ve gerekli özelliklerin kazandırılması için günümüzde oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Kaplama çeşitlerinden birisi de metallerin elektrodepolama yöntemiyle kaplanmasıdır. Elektrodepolama yöntemi koruma, dekoratif, korozyon direnci, manyetik özellik, ısı direnci, aşınma direnci, yağlayıcılık, elektrik geçirgenliği ve mücevher kaplamalar gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilir (Brenner, 1963; Gamburg ve Zangari, 2011)

Elektrodepolama, bir altlık üzerine elektrolit içerisindeki metal iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşturulan film biriktirme işlemidir. İndirgeme bir çözelti (elektrolit) içerisinde gerçekleşir. Elektrolit banyoları olarak da bilinen sulu elektrolitler, elektrik yüklü anyonlar ve katyonlar oluşturmak üzere su gibi uygun iyonlaştırıcı çözelti içinde çözündüklerinde iyonize olan metal tuzlarıdır (biriktirilecek metalin). Metal tuzlarına ek olarak, bazı katkı maddeleri, asitler ve tuzlar veya tamponlar gibi kimyasallar, iletimi arttırmak, kaplama özelliklerini optimize etmek ve pH'ı sabit tutmak için yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü bu parametreler bitmiş kaplamanın tercih edilen özelliklerinde önemli bir rol oynar (Bajwa, 2016). Elektrokimyasal depolama işlemi, kaplanacak nesne,

elektrolit ve bir karşı elektrotu içeren bir sistemdir. Akımı mümkün kılmak için iki elektrotun harici bir güç kaynağına bağlanması gerekir. Kaplanacak nesne, güç kaynağının negatif ucuna bağlanır ve metal iyonları metal atomlara indirgenir ve bu da sonunda yüzeyde birikinti oluşturur (Brenner 1963; Mohamed and Golden 2016; Schlesinger ve Paunovic 2010).

Elektrokimyasal bir hücrede 3 farklı elektrot vardır. Bunlardan birincisi referans elektrottur. Referans elektrotun reaksiyonla ilişkisi yoktur. Ancak çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmeyi sağlar. Referans elektrot yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, çözelti direncinin, bağlantılarda ve çözelti içinde oluşan potansiyel kaybın ortadan kaldırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kaplama banyosundaki karşı elektrot ise, elektrik alanı sağlayarak devreyi tamamlaması için kullanılmaktadır. Çalışma elektrotunda indirgenme olurken, karşı elektrotta yükseltme reaksiyonu gerçekleşir. Elektrotun metal iyonlarının çözeltiye karışması istenmiyorsa ona göre elektrot seçilmesi gerekmektedir. Çalışma elektrotu, depolanacak olan filmin üzerine biriktirildiği elektrottur. Altlık olarak adlandırabiliriz (Tozar, 2012).



Resim 3.13. Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama hücresi

Metal iyonları belli bir yönde hareket ederse, bir akı veya bir sürüklenme üretirler. Ayrıca metal iyonları yük taşıyabilirler. Bir yönde oluşturulan bir metal akısı beraberinde madde transferi ve yük akışına neden olur.

Metal iyonlarının akı oluşturmasının üç temel sebebi vardır;

- Elektrolit istenildiği gibi homojen olmayabilir. Oluşan konsantrasyon farkları bir akı oluşturur. Buna difüzyon denir.
- Elektrolitin farklı noktalarında elektro-statik farklılıklar varsa elektrolit içerisinde bir elektrik alan oluşur. Bu alan yönünde bir yük akısı üretilir. Buna taşınım veya iletim denir.
- Elektrolit içerisinde basınç, sıcaklık veya yoğunluk farklılıkları varsa sıvı bir bütün veya kısmen hareket eder. Buna hidrodinamik akış denir (Ünal 2016; Morana 2006).

Çeşitli kaplama yöntemleri içerisinde nispeten basitliği, karmaşık geometrilere sahip malzemelerin kaplanmasına imkân sağlaması, yüksek maliyetli vakum sistemlerine gerek duymaması, birkaç nanometrede birkaç mikron metreye kadar kaplama kalınlığı sunması, oda sıcaklığında depolama yapabilme imkânı sunması, püskürtme ve daldırma tekniklerinde oldukça çok karşılaşılan atıkların azaltılması, altlık malzemenin ısıya maruz kalmaması nedeniyle iç yapısında değişikliğe uğramaması, düşük kurulum maliyeti gibi özellikleri ile öne çıkan elektrokimyasal depolama yöntemi diğer kaplama yöntemlerine göre öne çıkan özelliklere sahiptir. Pek çok deney parametresine sahip olmasından dolayı tecrübe gerektirmesi, elde edilebilecek kaplama kalınlığının sınırlı olması ise dezavantajlarındandır.

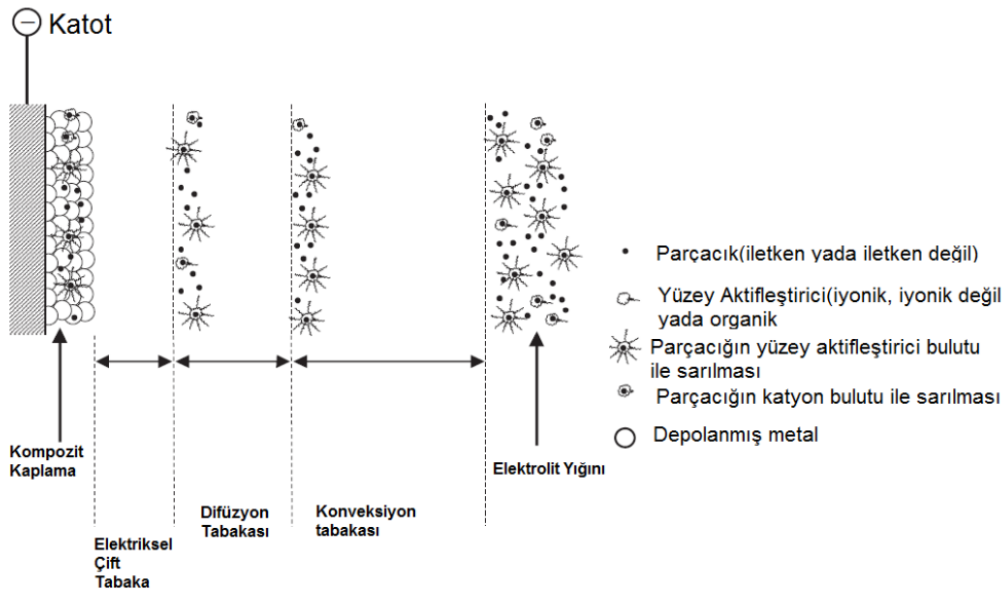
3.15.1. Elektro eşdepolama; Elektrolitik kompozit ve fonksiyonel kaplamaların üretimi

Elektrokimyasal kaplamalar daha yüksek mukavemet ve mikro sertlik, düşük elastisite modülü, daha yüksek elektrik direnci, yüksek spesifik ısı, daha yüksek termal genişleme katsayısı, süper yumuşak manyetik özellikler, daha iyi yapışma, daha iyi korozyon direnci ve daha yüksek aşınma direnci özelliklerine sağlayabilir. Yöntemin geliştirilmesiyle birlikte bahsi geçen özellikler bileşik halde de metallere kazandırılmaktadır (Man ve diğerleri 2014; Manoj Kumar Tripathi 2015; Xue ve diğerleri 2017; Zhang ve diğerleri 2013). Ayrıca kompozit, katmanlı ya da fonksiyonel olarak yapılan kaplamalar ile yöntemlerin dezavantajlarının bir kısmı ortadan kaldırılmıştır (Allahyarzadeh ve diğerleri 2016a; Garcia-Lecina ve diğerleri 2009; Ghanbarzadeh and Almasi 2013; Lajevardi, Shahrabi, and Szpunar 2013; Torabinejad ve diğerleri 2017). Yapılan çalışmalardan bazıları metal banyoların içine eklenen seramik tozlarıyla birlikte (faz olarak Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 gibi sert oksitler, WC, B_4C , hBN, SiC gibi karbürler, elmas ve polikarbürler

kullanılır) yapılan kaplamalarda ise, yüksek aşınma direnci ve sertlik değerine ulaşılmıştır. Kompozit kaplama çalışmaları hakkında çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaya da devam etmektedir (Rezaei-Sameti ve diğerleri 2012; Torabinejad ve diğerleri 2016; Yang and Cheng 2013). Kompozit kaplamalar veya katmanlı kaplamaların çok önemli bir dezavantajı vardır. Kaplama ile metal altlık birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler taşır. Bu farklılıklar ısıl genleşme katsayılarını etkilerler ve bu da özellikle yüksek, düşük sıcaklık çevrimlerinde çalışan malzemelerde ısıl gerilmeleri oluşturur. Zamanla altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında arayüz çatlakları meydana gelir ve devamında kaplama ile altlık birbirinden ayrılır (Guo ve diğerleri 2018; Xia and Hutchinson 2000; Zhang ve diğerleri 2018). Bu problemin giderilmesi ise kaplamalara kazandırılan fonksiyonellik ile mümkündür. Fonksiyonel kaplamalarda altlık ile kaplama arasına geçiş fonksiyonel olarak sağlanabilmektedir. Özellikle metal altlık üzerindeki geçiş katmanının ilk aşaması metal içerisine difüze olabilen ve çok iyi adhezyon kuvveti oluşturabilecek metallere oluşturulurken üst katmanlara çıkıldıkça metalden beklenen özellikler (aşınma, korozyon vb.) kazandırılmasını sağlayacak metallere oluşturularak, keskin katman değişikliklerinden kaplamayı kurtararak olumsuz özellikler minimuma indirilmektedir. Bu sayede farklı sıcaklık ortamlarında (düşük-yüksek) dahi özelliklerini kaybetmeyen kaplamalar elde edilir (García-Lecina ve diğerleri 2009; Miyamoto ve diğerleri 1999; Torabinejad ve diğerleri 2017).

Kompozit kaplamalarda da kompozit malzemelere benzer şekilde ana faz matris olarak isimlendirilirken, diğer faz takviye olarak isimlendirilmektedir. Kompozit elektrodepolama, kaplanan metalle birlikte eş depolanan küçük partikülleri içeren bir banyodan metal matrisli kompozitlerin üretildiği bir yöntemdir (Ersin Ünal, 2016). Partiküllerin elektrolit içindeki fiziksel dağılımı ve partiküllerin elektroforetik (Elektriksel bir alanın etkisi altında sıvı bir ortamda yüklü partiküllerin göçüdür.) göçü, partiküllerin metal ile birlikte biriktirilmesinde rol oynayan etmenlerdir (Borkar, 2010; Low, Wills ve Walsh, 2006). Kompozit elektrodepolama için geliştirilmiş iki farklı yöntem vardır. Guglielmi'nin modeline göre elektrodepolama sırasında partiküller adsorbe edilmiş iyon bulutu ile çevrelenir ve bu parçacıklar Vander Walls kuvvetleri tarafından katot yüzeyine zayıf bir şekilde yapıştırılırlar. İkinci adımda, gevşek adsorbe edilmiş partiküller katot yüzeyine Coulomb kuvveti ile güçlü bir şekilde adsorbe edilir ve sonuç olarak metal matris içine hapsolür. Bu modelin ana dezavantajı, elektrodepolama işlemi sırasında kütle transfer etkisinin olmamasıdır (Borkar, 2010; Kuo, Chen, Ger ve Hwu, 2004; Saha ve Khan, 2010).

Bu yüzden, Kurozaki tarafından geliştirilen başka bir yöntem araştırmacılar tarafından büyük ölçüde kabul görmüştür. Model katı parçacıkların çözeltilerden katot yüzeyine çalkalanarak (agitation) taşınmasını içermektedir. Modelde üç aşama mevcuttur. Öncelikle düzgün dağılmış parçacıklar, mekanik çalkalama ile elektriksel çift tabakaya taşınır. Daha sonra yüklü parçacıklar, elektroforez yoluyla katot yüzeyine taşınırlar. Partiküller ve adsorbe edilmiş anyonlar aralarındaki Coulomb kuvveti nedeniyle katot yüzeyine adsorbe edilir ve son olarak metale dönüşürler. Bu yöntemin şematik gösterimi Resim 3.14'te verilmiştir. Kompozit kaplamanın mekanizması beş bölgeden oluşur. Partiküllerin etrafında iyonik bulutların oluşumu, katoda doğru konveksiyon, hidrodinamik sınır tabakası yoluyla difüzyon, konsantrasyon sınır tabakası yoluyla difüzyon ve partiküllerin metal içine hapsedildiği katotta adsorpsiyon bölgesidir (Borkar, 2010; Low ve diğerleri, 2006).



Resim 3.14. Elektro eşdepolama yönteminin şematik görünümü (Low ve diğerleri, 2006)

Kompozit kaplamaların elektrodolanmasında matris malzemesi alaşım veya saf metal formunda olabilir. İkinci faz parçacıkları istenilen uygulamaya bağlı olarak fiber, toz, iletken ya da yalıtkan olabilir. İkinci faz malzemesinin ıslatılabilir olması elektrolit içinde çözünmemesi oldukça önemlidir (Ünal, 2016).

Banyo içeriği, pH, sıcaklık, akım yoğunluğu, elektrolitin karıştırılması, yüzey aktifleştiricileri, katkı maddeleri ve kompozit kaplama yapılacak ise ikinci fazın tipi, biçimi, konsantrasyonu ve boyutu gibi birden çok parametrenin sonuca etkiliyor olması

Elektrodepolama yöntemini oldukça karmaşık hale getirmektedir. Büyük ölçüde deneysel teknik bilgiye dayanması, agresif kimyasal ve çözeltiler içermesi nedeniyle kaplamanın başarısı genellikle tecrübeye bağlı kalır. Elektrodepolama işleminde oluşan kaplama özelliklerini etkileyen bu parametreler aşağıda başlıklar halinde incelenmiştir;

Akım Şekli, Yoğunluğu ve Çevrim Döngüsü (Duty Cycle)

Akım yoğunluğu tanım olarak, katodun birim yüzey alanı başına akımdır. Akım yoğunluğu aktif olarak metal biriktirme sürecini yönetir. Kompozit kaplamalarda akım yoğunluğundaki artış metal matrisin daha hızlı birikmesine neden olacağından daha az partikül kaplamaya gömülecektir. Elektrodepolama işleminde biriktirilen malzemenin toplam miktarındansa uniform bir kaplama kalınlığı çok daha önemlidir. Uniform biriktirme elde etmek için, akım yoğunluğu minimum olmalıdır. Böylece metal olmayan parçacıkların metal matrise gömülme oranı artacaktır. Parçacıkların metal matris içine takviye edilmesi sadece tane büyümesini kısıtlamakla kalmaz, aynı zamanda metalin tane incelmeye ve parçacıkların kaplama içerisinde dağılması nedeniyle plastik deformasyonu düşürür. Bu da kompozit kaplamaların sertliğinde önemli bir artışa neden olur (Buelens, Celis ve Roos 1983; Ünal 2016; Mohamed ve Golden 2016; Torabinejad, Aliofkhaezrai, Assareh ve diğerleri, 2017; Zech, Podlaha ve Lveolt 1999). Gönderilen akım doğru akım şeklinde olabileceği gibi pulse şeklinde de verilebilir. Doğru akım tekniği tek bir akımın sürekli olarak uygulandığı yöntemdir. Metal matrise uygun akım seçilerek yapılır. Kompozit kaplamalarda parçacıklar iyonik türlerin indirgenmesi ve sürüklenmesiyle biriktirilirler. Puls akım, çeşitli biriktirme sürelerinde iki veya daha fazla katodik doğru akımın değişimi olarak tanımlanabilir. Bu, daha yüksek konsantrasyonlarda parçacıkların kullanılmasına ve daha geniş yelpazede kaplamaların üretilmesine izin verir. Aynı zamanda puls akım tekniği ile, açık olduğu süre boyunca katodik bir akım ve kapalı olduğu zamanlarda ise anodik bir akım uygulanabilir. Bu yöntemle parçacıkların kaplamaya katılması daha başarılı olmaktadır. Bu akım tekniğiyle yapılan kaplamaların daha iyi aşınma ve daha iyi sertlik değerlerine sahiptirler (Karslioglu ve Akbulut 2015). Çalışmada puls akım kullanılacaktır. Puls akım elektrodepolama yönteminde görev döngüsünün düşük olmasıyla daha ince taneler biriktirilebilir. Daha ince tanelerin yüzeyde biriktirilmesi sebebiyle daha düzgün bir yüzey morfolojisi, daha yüksek korozyon direnci, daha iyi bir aşınma direnci ve daha yüksek mukavemetli bir kaplama elde edilebilir (Das ve diğerleri

2018; Kamnerdkhag ve diğeri 2017; S A Lajevardi ve diğeri 2013; Xue ve diğeri 2017).

Görev döngüsü (duty cycle) değerinin %10'dan %100'e doğru artışı nedeniyle kompozit kaplamalar içerisinde biriktirilen parçacıkların miktarında azalma meydana gelir. Bu azalmanın nedeni ise düşük görev döngülerinde kapalı kalma süresinin uzaması ile nanoparçacıkların çift tabakaya gelişi için daha uzun süreye sahip olmalarıdır. Dolayısıyla kompozit kaplamalarda daha düşük çalışma döngüsünde daha fazla nanoparçacık takviye edilir ve kaplamaların altlığa yapışması zorlaşır. Ancak görev döngüsünün artışı ile kaplama sertliklerinde önemli miktarda azalma yapışmada iyileşme olur (Borkar, 2010; Mohamed ve Golden, 2016; Rezaei-Sameti ve diğeri, 2012; Y. Yang ve Cheng, 2013)

Banyo Katkı Maddeleri ve pH

Banyo içerisindeki katkı maddelerinin metal biriktirmeye farklı etkileri vardır. Bunlar, tane inceltme, dentrit ve pürüzlülük önleme, dengeleme, askıda bırakma, ıslatma ve topklamayı engelleme gibi faydalardır (Dini, 1993). Ayrıca bu katkı maddeleri iç stresi azaltmak, kaplamayı düzeltmek ve kaplamanın parlaklığını değiştirmek gibi etkilere de sahiptir. Topklamayı engellemek ve kompozit kaplamada parçacıkların ıslanabilirliğini arttırmak için yüzey aktifleştiriciler kullanılır. Dendrit ve pürüzlülük önleyiciler, yüzeyi ince bir film tabakasıyla kaplayarak yüzeydeki çatlakların büyümesini engellerler. Tortudaki çukurların veya gözeneklerin önlenmesi, ıslatıcı maddelerin veya yüzey aktif maddelerin temel amacıdır. Ancak çözeltideki katkı maddeleri büyüyen birikim tabakalarıyla birlikte depolanırlar ve sonuç olarak kaplamada soruna sebep olabilmektedirler (Dini, 1993; Ersin Ünal, 2016; Morana, 2006).

pH'nın partikül katkısı üzerindeki etkisi, parçacıkların doğasına bağlıdır. Ayrıca iç stresi yönetmek için azalan pH tercih edilir. Kabul edilebilir stres seviyelerini elde etmek için düşük pH değerleri 5'ten küçüktür (Mohamed ve Golden, 2016; Schlesinger ve Paunovic, 2010). Çözelti pH değeri, hidrojen gelişimi ve hidroksit çökeltileri üzerindeki etkisi nedeniyle önemli bir rol oynar. pH, kütle elektrokimyasal dengeleri ve elektroaktif türler tarafından oluşturulan çeşitli bileşiklerin göreceli (her çözelti için farklı değerdir) konsantrasyonunu belirler. Çözeltinin elektrik iletkenliğini arttırmak için inorganik asitler veya alkali eklenir. Daha fazla iletken elektrolit, gerilimi azaltmaya (ve dolayısıyla enerji

tasarrufu) ve depo kalınlığının her bölgede eşit olmasına izin verir. Ayrıca asit ve alkaliler çözelti pH'ını ayarlamak için kullanılırlar. Elektrolit asitlik değeri tüm hücrede sabit olmalıdır. Bunu sağlamak için tamponlama maddeleri çözeltinin içerisine eklenir. Bunlara tamponlama maddesi denmesinin temel nedeni; elektrot yakınında H⁺ tüketiminin bir sonucu olarak pH artışı meydana gelir. Bu durumu engellemek için kullanılırlar (Brenner, 1963; Gamburg ve Zangari, 2011; Rezende, Cesar, do Lagove Senna, 2016). pH'taki farklılıklar ile değişik sonuçlar elde edilebilir. Araştırmacılar, pH değerinin 2'den büyük olduğunda eş depolamaya etkisinin az olduğunu fakat 2'den küçük olduğunda depolamada keskin düşüşler meydana getirdiğini bildirmişlerdir (Hovestad ve Janssen, 1995; Sautter, 1962; Verelst ve Rousset, 1991).

Elektrolitin Karıştırılması

Kaplama esnasında elektrolitin karıştırılması

Karıştırma hızı, parçacık katkısının mekanizmasını kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Kaplama banyosunda homojen sıcaklığın muhafaza edilmesi, hem iyonların hem de parçacıkların elektrolit içinde asılı kalmasını sağlamak ve hücre içerisinde taşınımlarına yardım etmek karıştırmanın kullanılmasının ana nedenleridir. Aynı zamanda kaplama kalınlığının tek düzeliği içinde doğru bir karıştırma önemlidir (García-Lecina ve diğerleri 2012; Mohamed ve Golden 2016). Ancak çok hızlı veya çok yavaş karıştırma ise kaplamaya olumsuz olarak etkileyebilir. Yüksek karıştırma hızları, parçacıkların katoda yüksek çarpma hızı ile ilişkilidir ve katot üzerinde parçacıkların adsorbe edilmesi için yeterli tutulma süresi sağlamaz. Ayrıca akışı türbülanslı akışa çevirmesi durumunda birikme miktarı da düşecektir (Buelens ve diğerleri, 1983). Düşük karıştırma hızları ise, topaklanmış tanecikleri kırmak için düşük enerjiye sahiptir ve bu nedenle birleşmeye uygunluğunu azaltır (Lee, Lee ve Jeon 2007). Nano parçacıkların içinde bulunduğu elektrolitler kompozit muadillerine göre daha hızlı karıştırılmalıdır. Çünkü nano parçacıkları banyoya eklediklerinde kolayca toplanırlar. Karıştırma ultrasonik veya mekanik olarak yapılabilir (Alavi ve Morsali 2010; Sombatsompop ve diğerleri 2004).

Ultrasonik deaglomerasyon ve homojenizasyon

Kaplama banyoları normal manyetik karıştırıcı yanı sıra ultrasonik homojenizasyon cihazı ile de depolanma öncesi belli sürelerde homojenize edilebilir. Kaplama yapılmadan önce

banyonun ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulması, kompozit kaplamalar için olumlu faydalar sağlamaktadır. Bu işlem muhtemel topaklanma miktarını azaltmanın yanı sıra kaplama içerisinde eşdepolanan parçacık miktarını da artırmaktadır. Bunun yanı sıra ultrasonik karıştırma ile paöacık boyutlarının azaldığı bilinmektedir. Ultrasonik karıştırma cihazı kullanılarak literatürde dental seramik, mineral, CuInS_2 (Bahrami Mousavi ve diğerleri, 2012), BaCO_3 (Alavi ve Morsali, 2008), SiC (Lan, Yangve Li, 2004), Mg(OH)_2 ve MgO (Alavi ve Morsali, 2010), ZnO (Lu, Zheng, Zhang ve Guo, 2014), hBN (Ünal ve Karahan, 2018a, 2018b) malzemeleri çalışılmıştır. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar, ultrasonik karıştırma cihazı kullanılarak üretilen malzemelerin, kullanılmayanlara göre kristal yapısının çok daha düzgün ve tekdüze olduğu, matriks içinde düzgün bir dağılıma sahip olduğu ve nano yapıda partiküller elde edilebildiğini göstermiştir.

Sıcaklık

Çözelti sıcaklığının birbirine zıt iki etkisi vardır. Bir yandan difüzyonu arttırdığı için kristallerin oluşum hızını artırır böylece küçük kristalli yapılar elde edilebilir. Ancak katot polarizasyonunu azalttığı için ise büyük kristalli yapıların oluşmasına sebep olabilir. Viskozite tortulaşma gibi çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine de etkisi vardır. Aynı zamanda sıcaklık artışı banyo bileşenlerinin hidroliz oranını, buharlaşma oranını ve katkıların depolanma oranını artırmaktadır. Bu karşılıklı etkilerden dolayı, bir banyo için çalışma sıcaklığının tespit edilmesi zorlaştırmaktadır. Bu sebeple çalışmalarda sıcaklık deneysel olarak saptanmaktadır. Elde edinilebilecek en doğru sonuçlar için sıcaklık, ideal değere göre ± 2 °C aralığında sabit tutulmalıdır (Ünal 2016; Sancakoglu 2013; Mohamed ve Golden 2016; Morana 2006; Rezende ve diğerleri 2016). Literatürde genellikle elektrodopolama ile elde edilen kompozitlerin 40-60 °C sıcaklığa sahip elektrolitlerden elde edildiği görülmektedir (Ünal ve Karahan 2018a, 2018b).

İkinci Fazın Tipi, Konsantrasyonu, Biçimi ve Boyutu

Kompozit kaplamaların özellikleri ikinci fazın parçacık büyüklüğüne ve dağılımına da bağlıdır. İkinci faz parçacıkları, elektrolit içinde eşit olarak askıya alınmalıdır. Bu amaçla elektrolit karıştırma, elektrolit akışı, ultrasonik çalkalama veya hava enjeksiyonu kullanılarak, ikinci fazın matris boyunca düzgün bir dağılımının elde edilmesi için sürekli olarak hareketlendirilmelidir. İnce partiküller elektrolit içinde kolayca süspansedilirken,

daha kaba olanlar, yerçekimi kuvvetiyle topaklanma ve / veya çökelme eğilimindedir. Sonuç olarak, elektrolit etkisinin agresif dolaşımından ötürü, elektrolitin stabilize edilmesinin bu özel işlemden çok daha fazla önemi vardır. Bu durumda iki alternatif vardır. Bunlardan biri elektrolit içinde mikron altı veya nano parçacıklar kullanmak, diğeri ise stabilizasyon problemini tamamen veya kısmen çözmek için elektrolit içerisine yüzey aktif kimyasallar (yüzey aktif madde, surfaktant) katmaktır. Elektro-çökeltilmiş metallerin ya da alaşımların özellikleri, ince parçacıkların metal ya da alaşım ile birlikte depolanmasını büyük ölçüde değiştirebilir. Bu parçacıklar inorganik (oksitler, karbürler, elmas), metalik (krom) veya organik (PTFE) olabilir. İkinci faza dahil olan partiküllerin miktarı, hesaba katılması gereken birikimin bir fonksiyonu olacaktır (Barletta ve diğeri 2013; Man ve diğeri 2014; Mohamed ve Golden 2016).

3.15.2. Altlığın hazırlanması

Kaplamada altlık olarak kullanılacak malzemenin yüzey temizliği elde edilecek kaplama kalitesi ile doğrudan ilişkilidir. Temizliğin iyi yapılmaması durumunda kaplama ile altlık arasında ki adhezyon kuvveti zayıf olacağı gibi kaplamanın depolanmasını da olumsuz bir şekilde etkileyecektir. Bunun yanı sıra, yüzeydeki istenmeyen pas, kir ve yağ gibi yabancı maddeler banyo bileşimini olumsuz bir şekilde etkileyecektir. Altlık malzemenin temizlenmesinde öncelikle mekanik olarak temizlemek için üç farklı zımpara ile (600-1200-2500) zımparalanmıştır. Zımpara işleminden sonra aseton ile temizlenen altlık, asetonun giderilmesi için saf su ile durulanmıştır. Daha sonra alkaline çözelti olan metanol ile temizlenerek, saf su ile durulanmıştır. Son olarak, HCl asit çözeltisinde 30 sn dağlanmış ve sonra saf su ile durulanmıştır ve depolama işlemine hazır hale getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Deney Tasarım Metodu Kullanılarak Ni-Cr Alaşım Kaplamanın Üretilmesi

Sert krom kaplamalar malzemelerin yüzey pürüzlülüğünü ve aşınmasını azaltırken, korozyon dirençlerini arttırmaları. Bu üstün korozyon ve aşınma özelliklerinden dolayı, sert krom kaplamalar dekoratif, havacılık, otomotiv ve diğer birçok endüstride oldukça sık kullanılırlar. Ancak +6 değerlikli Cr iyonlarının toksit oluşu ve insanların zararlı atıklara karşı artan duyarlılıkları nedeniyle birçok ülkede kullanımı ya yasaklanmış ya da kısıtlanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar bu kısıtlamalar nedeniyle çevreye zararı olmayan, kullanışlı ve düşük fiyatlı olan +3 değerlikli Cr kaplamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak tek başına üç değerlikli krom kaplamaların sert krom kaplamalar gibi iyi korozyon ve aşınma özellikleri göstermedikleri bilinmektedir. Bu kaplamaların özellikleri demir ailesinden olan (Ni, Co vb.) metallerin ilavesi ile geliştirilebilir (X. He ve diğerleri, 2013; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015). Krom nikel ile birlikte; iyi korozyon ve yüksek oksidasyon dirençleri ve yüksek sıcaklığa dayanıklılıkları özellikleri dolayısıyla tercih edilmektedir (Etminanfar ve Heydarzadeh Sohi, 2012; Peng ve diğerleri, 2004; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015; Hui Zhang ve diğerleri, 2015).

Öte yandan, elektrodepolama yöntemindeki parametre çokluğu nedeniyle elde edilecek kaplamaların optimizasyonunda deney tasarım metodlarının kullanılması soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşım getireceği aşikardır.. Tez Çalışmasında bu amaçla, Ni-Cr alaşım kaplamanın elektrodepolanması için operasyon şartları deney tasarım metodu ile optimize edilmiştir. Elektrodepolama ile biriktirme işlemi kuvvetli bir banyo kompozisyonu, pH, biriktirme potansiyeli ile akım, sıcaklık, karıştırma hızı, süre vb. birçok deneysel parametreye bağlıdır. Bu değişimler nedeniyle yapılacak her yeni çalışma için defalarca deney yapma zorunluluğu doğmaktadır. Ancak literatürde elektrodepolama üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalarda çalışmalarda deney tasarım metodlarına çok fazla başvurulmadığı görülmüştür.

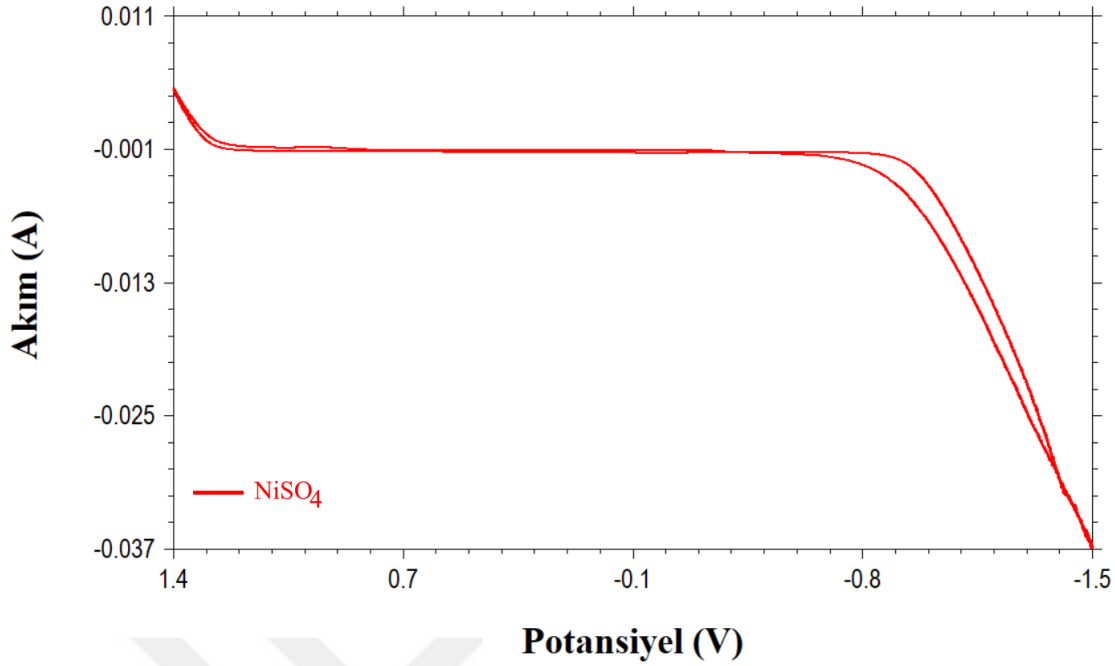
Tez çalışmasının bu bölümünde, üretim parametrelerinin Ni-Cr alaşımlarının korozyon davranışları üzerindeki etkileri istatistiksel ve bilimsel yaklaşımlarla araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan banyo bileşenleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elektrodepolama için 200 mL elektrolit içeren Watt tipi banyo ve altlık olarak ise 15 x 15 x 5 mm ölçüleri kullanılmıştır. Banyo pH değeri, H₂SO₄ veya NaOH ilave edilerek ayarlanmıştır.

Çizelge 4.1. Banyo bileşenleri

Banyo çözeltisi	Miktarı	Fonksiyonu
NiSO ₄ .7H ₂ O (Nikel Sülfat)	50 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
NiCl ₂ .6H ₂ O (Nikel Klorit)	45 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
CrCl ₃ . 6H ₂ O (Krom Klorit)	75 g/L	Cr ³⁺ kaynağı
H ₃ BO ₃ (Borik asit)	50 g/L	Engelleyici ajan
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik asit)	70 g/L	Engelleyici ajan
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (Sodyum Sitrat dihidrat)	105 g/L	Kompleks yapıcı ajan
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (SDS)	0,2 g/L	Islatıcı ajan

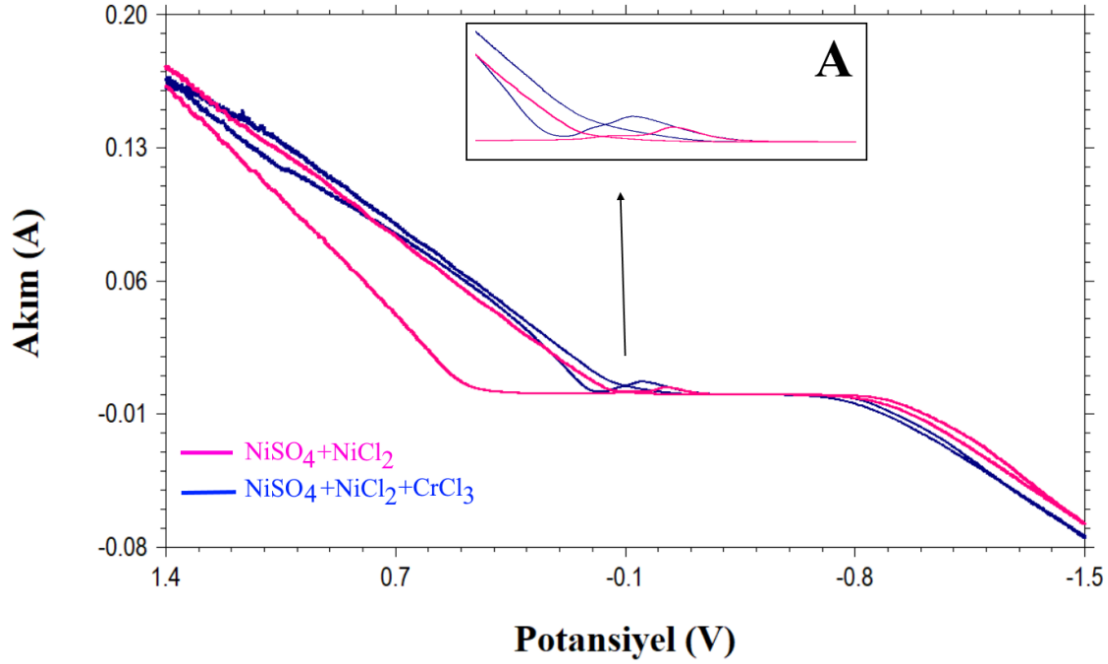
4.1.1. CV çalışması

Ni-Cr banyosu için çözeltiye eklenen nikel ve krom kaynaklarının depolanmaya başladığı potansiyel değerleri Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi ile belirlenmiştir. Öncelikle banyoya eklenen nikel sülfat banyosunun CV grafiği diğerlerinden farklı olduğu için ayrı verilmiştir. CV çalışmaları depolama banyosuna sadece borik asit, sitrik asit, sodyum sitrat dihidrat ve nikel sülfat ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışma, 10 mV/s tarama hızında ve 1,6 V ile -1,6 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de elde edilen CV grafiği verilmiştir. Şekilden -0,9 V civarında ani bir akım artışı gözlenebilmektedir Bu durum nikelin depolanmaya başladığını gösterir. -0,9 V ile 1,3 V aralığında akım 0 mA değerinde sabit kalmış ve bu aralıkta herhangi bir indirgenme reaksiyonu gerçekleşmemiştir. Tarama yönünün katodikten anodik tarafa dönmesi ile birlikte -0,4 V civarında bir adet geri pik tespit edilmiştir. Bu durum ile depolanan Ni metalinin çözünme aralığını göstermektedir.



Şekil 4.1. Nikel sülfat banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği

Depolama banyosuna nikel sülfata ek olarak önce nikel klorür daha sonra onlara da ek olarak krom klorür eklenerek CV grafikleri elde edilmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere nikel sülfat banyosuna eklenen nikel klorür ile birlikte indirgenmeye başlama potansiyeli -0,85 V civarında gerçekleşmiştir. Aynı zamanda 0 V ile 0,83 V arasında akım değeri 0 A civarında dolanmıştır ve indirgenme gerçekleşmemiştir. Anodik tarafa geçildiğinde ise -0,35 V civarında bir çözünme piki elde edilmiştir. Banyoya eklenen krom klorür ile indirgenmeye başlama potansiyeli pozitif tarafa yaklaşık 0,13 V kayarak, -0,7 V civarında elde edilmiştir. Ayrıca indirgenmenin gerçekleşmediği 0 A’de sabit olan akım aralığı -0,7 V ile -0,2 V aralığında görülmüştür. Anodik çözünme piki bir önceki banyoya benzer şekilde -0,35 V civarında gerçekleşmiş olsa da elde edilen tepe noktasının “A” kesitinde görüldüğü üzere daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgiler depolamanın tek fazda gerçekleştiğini göstermektedir (Ersin Ünal, 2016). Bu durum Ünal ve Karahan’ın Ni-B kaplamalar üzerine yapmış oldukları çalışmalarında NiSO₄ ün tek başına ve NiSO₄+NiCl₂ banyolarının CV çalışmaları ile uyushmaktadır (Ünal ve Karahan, 2018b).



Şekil 4.2. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri

4.1.2. Kaplamaların üretilmesi

Banyo bileşenleri sabit tutularak elektrodepolama koşulları değiştirilmiştir. Literatürden yapılan araştırmalar sonucunda dört farklı faktörün elektrodepolama sonucuna etkin rol oynadığı tespit edilmiştir. Bu dört faktörün üç farklı seviyesi araştırılmak üzere deney parametrelerinde yerini almıştır. Literatürle uyumlu şekilde elektrodepolama şartları ve banyo bileşenleri belirlenmiştir (Çizelge 4.2) (Bahrami Mousavi ve diğerleri, 2012).

Çizelge 4.2. Kaplamaya etki eden faktörler ve seviyeleri

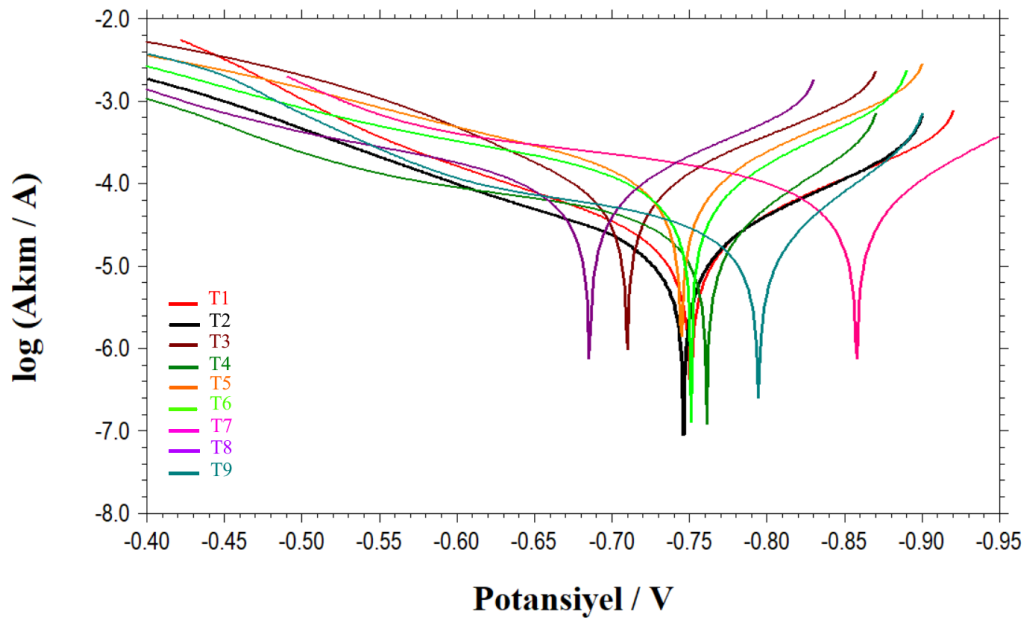
Deney Faktörleri	Birimi	Seviye		
		I	II	III
pH	-	2,5	3,5	4,5
Sıcaklık	°C	30	40	50
Akım yoğunluğu	mA/cm ²	100	200	250
Karıştırma Hızı	dev/dk	0	100	300

Üç seviyeli bu dört parametre tam faktöriyel bir deney tasarımı ile yapılacak olsaydı, $3^4=81$ deney ile yapılması gerekmekteydi. Ni-Cr alaşım kaplamasının korozyonu üzerindeki elektrodepolama parametrelerinin etkilerini tanımak ve doğrulamak için ise Taguchi yaklaşımı L9 dizisini önermiştir. Önerilen L9 dizisinin faktör seviyeleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Faktör seviyelerinin tespiti

Deney Adı	Deney Parametreleri			
	pH	Sıcaklık	Akım Yoğunluğu	Karıştırma Hızı
T1	I	I	I	I
T2	I	II	II	II
T3	I	III	III	III
T4	II	I	II	III
T5	II	II	III	I
T6	II	III	I	II
T7	III	I	III	II
T8	III	II	I	III
T9	III	III	II	I

Tercih edilen korozyon ölçme tekniği Tafel ekstrapolasyon yöntemi olmuştur. Deney sonucu olarak numunenin korozyona uğrama hızı (mm/yıl) alınmıştır. Elde edilen kaplamalardan alınan tafel grafikleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Tafel sonuçlarına bir ön değerlendirme yapılacak olursa, potansiyel olarak pozitif tarafa yakın olan numunenin daha iyi korozyon direncine sahip olduğu söylenebilir. Ancak değerlendirme yapılırken bu tek başına yeterli değildir. Aynı zamanda akımın logaritmik olarak daha küçük değerlere sahip olması numunenin korozyon direncinde daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Ni-Cr kaplamaların Tafel eğrileri

Elde edilen tafel eğrilerinin analizi sonucu elde edilen korozyona uğrama değerlerinin (mm/yıl) optimal seviyesi için optimizasyon Minitab-19 yazılımında Taguchi yöntemi ile belirlenmiştir. Optimal korozyon değerini veren değişken seviyelerinin belirlenmesi için deneysel verilerin S/N oranları Çizelge 4.4’de hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Seviye ve faktör değerlerinin atanması ve deneysel sonuçlar

Deney Adı	Deney Parametreleri				Korozyon Hızı (mm/yıl)	S/N Oranı (dB)
	pH	Sıcaklık	Akım Yoğunluğu	Karıştırma Hızı		
T1	2,5	30	100	0	0,31928	9,91657
T2	2,5	40	200	100	0,22260	13,04950
T3	2,5	50	250	300	1,20421	-1,61404
T4	3,5	30	200	300	0,35941	8,88820
T5	3,5	40	250	0	0,62001	4,15203
T6	3,5	50	100	100	1,32486	-2,44340
T7	4,5	30	250	100	0,94488	0,49247
T8	4,5	40	100	300	0,72898	2,74569
T9	4,5	50	200	0	0,26492	11,53771

Çizelge 4.4’te pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve karıştırma hızı faktörlerinin korozyon değerine etkisi gösterilmiştir. Çizelge 4.5’e göre en küçük değeri veren seviye o parametre için en iyi değerdir. Bu durum çizelgeden incelenecek olursa; pH değerinde en düşük değeri birinci seviye yani 2,5 pH değeri vermiştir. Sıcaklık için ise ikinci seviye olan 40 °C’de elde edilmiştir. Akım yoğunluğunda en iyi değeri yine ikinci seviye olan 200 mA/cm² değeri vermiştir. Karıştırma hızında, karıştırmanın yapılmadığı birinci seviye en küçük değeri vermiştir. Korozyon sonucuna etki eden bu parametreler aşağıda sırasıyla incelenmiştir.

Çizelge 4.5. Faktörlerin korozyon değerleri ve sıralaması

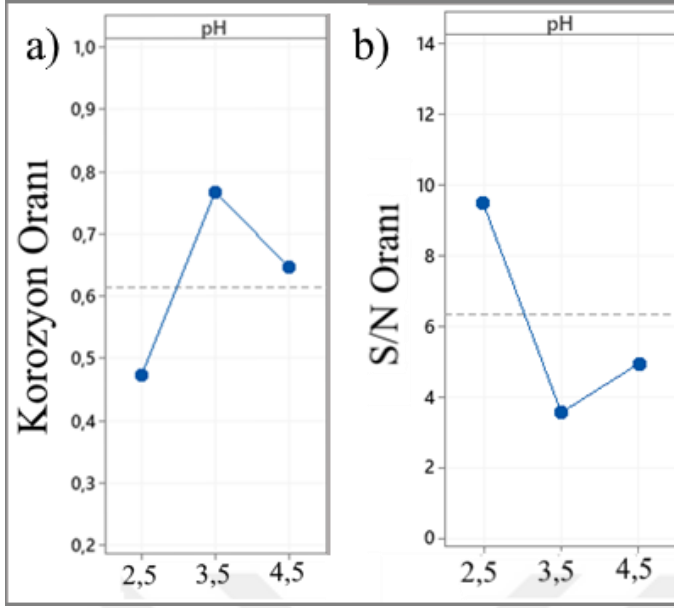
Seviye	pH	Sıcaklık	Akım Yoğunluğu	Karıştırma Hızı
1	0,47	0,54	0,79	0,34
2	0,77	0,43	0,25	0,83
3	0,65	0,93	0,92	0,76
Fark	0,29	0,50	0,67	0,49
Sıra	4	3	1	2

4.1.3. pH etkisi

Ni-Cr alaşım kaplama çalışan araştırmacılar farklı pH değerlerini çalışmalarında kullanmışlardır. Ancak genel olarak pH değerinde araştırmacıların tercih edildiği değer 2 ve 3 aralığında olmuştur ve tez çalışmasında elde edilen veriler ile uyumludur (Etminanfar ve Heydarzadeh Sohi, 2012; Firouzi-Nerbin ve diğerleri, 2020; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015; J. Sun, Du, Lv, Zhou, Wangve Qi, 2015; Surviliene, eşunieneve diğerleri, 2013; Tharamani ve diğerleri, 2006; Hui Zhang ve diğerleri, 2015). Yine Ni-Cr alaşımının pH aralığını tespit etmek üzerine yapılan çalışmalar 1,5 ile 4 aralığını kullanmışlardır (Y. F. Yang ve diğerleri, 2006). Xu Li-jian'ın yaptığı çalışma da Cr depolama miktarının ve sertlik değerinin en yüksek olduğu pH değerini 2.5 olarak tespit etmişlerdir (Li-jian ve diğerleri, 2007). Yang Yu-fang'ta aynı şekilde en yüksek sertlik değerini 2.5 pH değerinde elde etmiştir (Y. F. Yang ve diğerleri, 2006).

Ni-Cr dışında yapılan elektrodopolama yöntemi ile elde edilen kaplamalarda, asitlik değeri olan pH'ın değişiminin kaplama tabakası sertliğine (Ferkel, Müller ve Riehemann, 1997; Jeyaraj ve diğerleri, 2018), kompozit kaplamalarda var olan parçacık miktarına (Jeyaraj ve diğerleri, 2018; Kim ve Yoo, 1998; Lee ve diğerleri, 2007; Low ve diğerleri, 2006; Narasimman, Pushpavanamve Periasamy, 2011; Srivastava ve diğerleri, 2017; W. chang Sun, Zhang, Zhao, Tianve Wang, 2015), zeta potansiyeli (Lee ve diğerleri, 2007; Xu, Wang, Dong, Jiang ve Tu, 2005) ve yüzey zellikleri (NIU ve diğerleri, 2007) sonuçlarını etkileyen çalışmalar mevcuttur. pH'ın farklılaşması ile sonuçların doğrusal olmadığı durumu sadece korozyon açısından değil, anılan sonuçlarda da doğrulamıştır.

Çalışmada yapılan literatür taraması baz alınarak pH değeri 2,5 ile 4,5 arasında sınırlandırılmıştır. pH'ın Ni-Cr alaşım kaplamasında korozyona etkisi şekil 4.4'te gösterilmiştir. Önerilen banyoda en iyi pH değeri 2,5 olarak tespit edilmiştir. Kaplamalarda i stresin kontrolü pH ile oluşur. Kabul edilebilir iç gerilme değerlerinin elde edilebilmesi için genellikle düşük pH'lar tercih edilir (Mohamed ve Golden, 2016; Schlesinger ve Paunovic, 2010). Ancak bu durum her ozelti için farklıdır ve deneyseldir. pH değerinin artışı ile korozyon direnci artışı arasında doğrusal bir davranış yoktur. Korozyon davranışlarında pH değeri 4,5 olduğunda 3,5'a göre daha iyi korozyon direnci verdiği görülmektedir.



Şekil 4.4. pH değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi

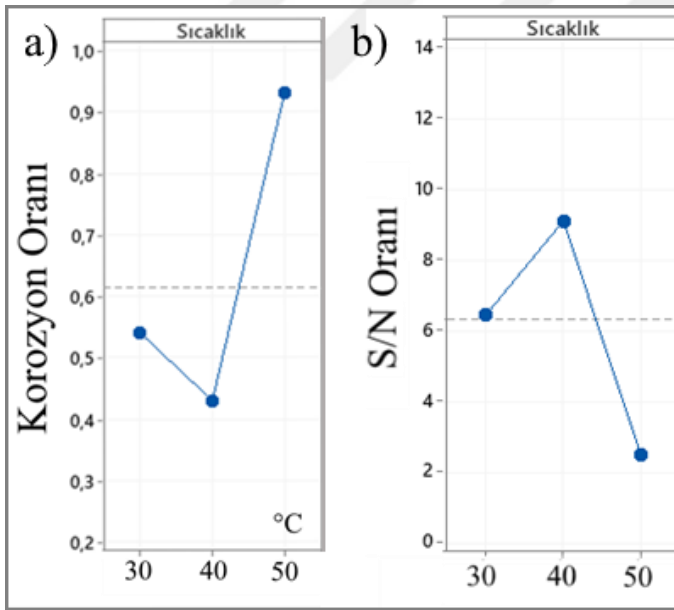
4.1.4. Sıcaklığın etkisi

Ni-Cr kaplamalarda genellikle kaplama banyosunun ısıtılmasının ve sabit sıcaklıkta tutulmasının zorluğu sebebiyle oda sıcaklığında ve 30 °C sıcaklığında çalışılmıştır (Etminanfar ve Heydarzadeh Sohi, 2012; Huang, Chang, Chen, Liao ve Mayer, 2013; Kunyarong ve Fakpan, 2018). Ni-Cr kaplama çalışmalarında sıcaklık aralığını inceleyen makaleler 30 ile 50 °C aralığını seçmişlerdir (Surviliene, Češunieneve diğerleri, 2013; Y. F. Yang ve diğerleri, 2006). Jeyaraj Ni-Cr kompozit kaplamayı optimize etmek üzerine yaptığı çalışmada 30 ile 60 °C sıcaklıkları arasında bir inceleme yapmış ve ideal değerini 45 °C olduğunu tespit etmiştir. Bu sıcaklık değerinin altında veya üstünde elde ettiği kaplamaların sertliklerinin olumsuz yönde etkilendiğini belirtmiştir (Jeyaraj ve diğerleri, 2018). Gamburg ve Zangari kitaplarının Cr ile alakalı bölümünde Cr Biriktirmenin ideal sıcaklığının 40 °C olduğunu bildirmişlerdir (Gamburg ve Zangari, 2011).

Ni-Cr kaplamalar dışında farklı alaşım veya kompozit kaplamaların elektrodepolama yöntemi ile biriktirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sıcaklık aralıkları kullanılmıştır. Kerimzadeh ve diğerleri yapmış oldukları review çalışmalarında Ni-Co sıcaklık aralığının çalışmacılar arasında sıcaklık bakımından tutarsızlık olduğunu belirtmişlerdir. Ancak banyo önerilerinde sıcaklık aralığını 40-60 °C olarak bildirmişlerdir (Karimzadeh, Aliofkhazraeive Walsh, 2019). Narasimman ve diğerleri Ni/SiC elektrodepolama çalışmalarında 30-60 °C aralığını incelemişlerdir (Narasimman ve

diğerleri, 2011). Elektrodopolama işleminde çalışma sıcaklığının doğru kontrolü, elektrolitin uygun performansı için hayati bir faktördür (Karimzadeh ve diğerleri, 2019).

Kaplamada sıcaklığın etkisini tespit etmek için 30 - 50 °C aralığı seçilmiştir. Şekil 4.5, banyo sıcaklığının Ni-Cr kaplamasının korozyon davranışı üzerindeki etkilerini göstermektedir. Oda sıcaklığı seviyesinin korozyon için uyumlu olmadığı gözlenmiştir. 40 °C seviyesine kadar sıcaklıkta olan artış ile daha iyi korozyon değerine sahip numuneler elde edilmiştir. Sıcaklığın bu değerden daha fazla artışı ile olumsuz yönde düşüş oldukça fazla olmuştur. Sıcaklığın birbirine zıt iki etkisinden dolayı oda sıcaklığından başlanıp sıcaklık arttığında, difüzyonda hızlandığı için birikimin daha homojen ve ince taneli yapı elde edildiği düşünülmektedir. Ancak sıcaklık artışının devamı ile katot polarizasyonuna olan etkisinden dolayı kaplama korozyon dirençlerinde düşüş olduğu düşünülmektedir (Morana, 2006). Bu karşılıklı etkiler herhangi bir banyo için çalışma sıcaklığını belirlemeyi zor veya imkânsız hale getirmektedir, bu yüzden sıcaklık deneysel olarak saptanmalıdır.



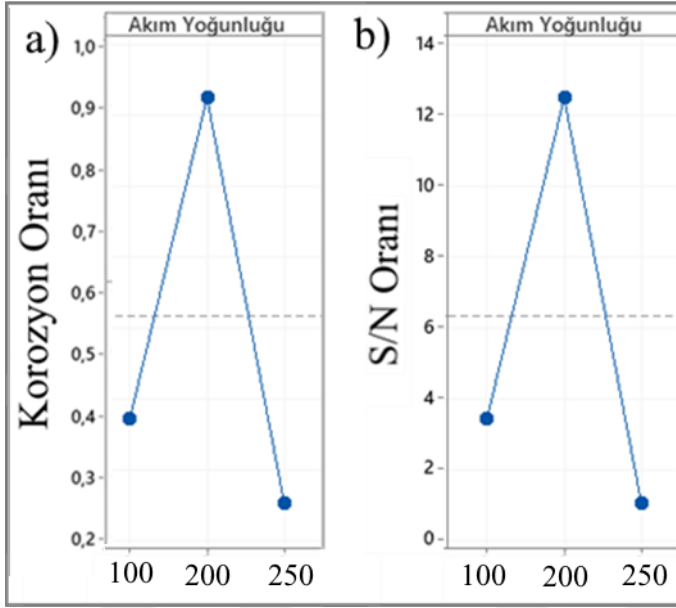
Şekil 4.5. Sıcaklık değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi

4.1.5. Akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğunun etkisinin araştıran çalışmalarda benzer şekilde akım yoğunluğunun değişimi ile korozyon değerlerinin değişiminin doğrusal olmadığı desteklenmiştir. Aghdam 170, 190, 210 mA/cm² aralığında almış ve en iyi korozyon değerini 190 mA/cm² değerinde

elde etmişlerdir (Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015). Sun ve diğerleri Ni-Cr kaplamalar için farklı akım yoğunluğu değerlerinde (150-350 mA/cm²) elde ettikleri kaplamaların mikrosertlik değerlerini incelemişlerdir. Mikrosertlik üzerine akım yoğunluğunun etkisini inceledikleri çalışmalarında en iyi sertlik değerini veren akım yoğunluğunu 250 mA/cm² olarak belirlemişlerdir (J. Sun, Du, Lv, Zhou, Wang, Qi ve diğerleri, 2015). Bu durum için benzer şekilde akım yoğunluğunun artması ile de sertlik değerinde sürekli bir artışın olmadığını göstermektedir. Razaghi ve diğerleri akım yoğunluğunu 100 ile 400 mA/cm² aralığında ve Cr miktarına etkisi üzerine inceleme yapmışlardır. Akım yoğunluğu ile Cr miktarının arttığı ancak korozyon direncinin önce arttığı, akım yoğunluğu değerinin artması ile azaldığını bildirmişlerdir (Razaghi, Rezaei ve Tabaian, 2020).

Akım yoğunluğunun Ni-Cr alaşım kaplamasında korozyona etkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 6'ya göre en iyi korozyon direncini veren akım yoğunluğu değeri 200 mA/cm²'dir. 100 mA/cm² ye göre korozyon direnci değerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bunun temel sebebinin artan akım yoğunluğu değerleri ile birlikte biriktirilen Cr miktarının artışı gösterilebilir (Huang, Chen, Chen, Kelly ve Lin, 2014; Huang ve diğerleri, 2009). Kaplama içerisindeki Cr varlığının artışının korozyon direncini iyileştirdiği bilinmektedir (Etminanfar ve Heydarzadeh Sohi, 2012; Kunyarong ve Fakpan, 2018). Ancak daha yüksek akım yoğunluk seviyelerinde, Cr metalinin varlığının artması kaplamada çatlakları arttırmaktadır. Cr kaplamaların karakteristik özelliği çatlak içermesidir (Surviliene, Češūnienė, Selskisve Butkienė, 2013; Tavoosi ve Barahimi, 2017). Ayrıca artan akım yoğunluğu kaplamada düzensizliklere de sebep olabilmektedir. Birçok araştırmacı, araştırmalarında, daha yüksek akım yoğunluğu seviyelerinin, gelişmiş biriktirme ve nihai özellikler için uygun olmadığını bildirmişlerdir (Jeyaraj ve diğerleri, 2018).



Şekil 4.6. Akım yoğunluğu değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi

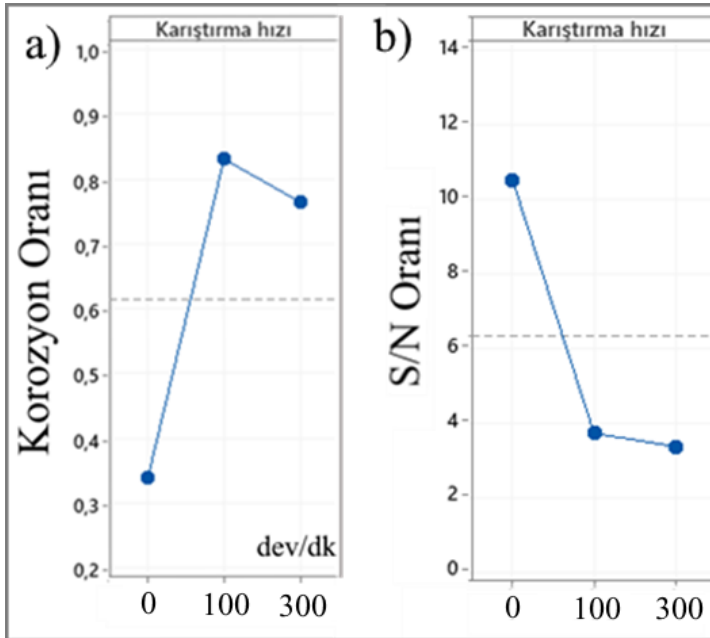
4.1.6. Karıştırma hızının etkisi

Alaşım kaplamaların elde edilmesinde genellikle karıştırmaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu tür kaplamalarda, karıştırmaya kaplama banyosu içerisine partikül eklendiğinde ihtiyaç duyulmaktadır. Kaplama banyosunda homojen sıcaklığın muhafaza edilmesi, hem iyonların hem de parçacıkların elektrolit içinde asılı kalmasını sağlamak ve hücre içerisinde taşınımlarını kolaylaştırmak için karıştırmanın kullanılmasının ana nedenleridir. Aynı zamanda kaplama kalınlığının tek düzeliği içinde doğru bir karıştırma önemlidir (García-Lecina ve diğerleri, 2012; Mohamed ve Golden, 2016).

Ni-Cr alaşım kaplamanın elde edilmesinde karıştırma hızının etkisi birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Yapılan araştırmalarda Ni-Cr alaşım kaplama çalışan araştırmacılar genel itibari ile karıştırmaya ihtiyaç duymamışlardır. (Adelkhani ve Arshadi, 2009; Kunyarong ve Fakpan, 2018; Li-jian ve diğerleri, 2007; Peng ve diğerleri, 2004; Razaghi ve diğerleri, 2020; Saravanan ve Mohan, 2011; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015; Surviliene, Češuniene ve diğerleri, 2013; Hui Zhang ve diğerleri, 2015). Bu çalışmada elde edilen karıştırma yapılmaması durumunun en iyi korozyon direnci vermiş olması literatürdeki bulguları destekler niteliktedir. Ayrıca karıştırma yaparak kaplama elde eden çalışmalarda mevcuttur. Çalışmalarda 300 rpm (Firouzi-Nerbin ve diğerleri, 2020; Huang ve diğerleri, 2013, 2007; Yousefi, Irannejad ve Sharafi, 2019), 250 rpm (Etminanfar ve

Heydarzadeh Sohi, 2012), 180 rpm (Zhong ve diğerleri, 2013) değerleri kullanılmıştır ve bu değerler çalışmada seçilen aralıklara uygundur.

Ni-Cr alaşım kaplama dışında yapılan çalışmalarda ise Ni/SiC kaplama üzerine yapılan çalışmada kaplama banyosu karıştırma aralığı 50-400 rpm aralığında seçilmiş ve depolanma oranının önce arttığı sonra azaldığı gözlenmemişlerdir (Lee ve diğerleri, 2007). Bahadormanesh ve Dolati Ni-Co/SiC kompozit kaplama çalışmalarında karıştırma hızını 100 ile 800 rpm arasında değiştirmişlerdir ve kaplama içerisinde bulunan SiC miktarını ölçmüşlerdir. Karıştırma hızının artması ile önce birikme oranı arttığı daha sonra ise azaldığını belirtmişlerdir (Bahadormanesh ve Dolati, 2010). Jeyaraj Ni matris içerisinde Cr partikülleri gömdükleri çalışmalarında 250-300-350 rpm karıştırma hızı kullanmışlardır. Bu karıştırma hızlarında içerisinde en yüksek sertlik değerinin 250 rpm karıştırma hızıyla elde etmişlerdir (Jeyaraj ve diğerleri, 2018). Belirtilen bu çalışmalarda tespit edildiği üzere karıştırma hızının artması, kaplama banyosu içerisinde parçacık olması durumunda dahi, optimize edilmesi gerekliliğini göstermektedir. Parçacık olmayan alaşım kaplamalarda ise karıştırma hızı araştırılmamıştır. Bu çalışmada karıştırma hızının korozyona olan etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.7. Karıştırma hızı değerinin a) korozyon b) S/N oranına etkisi

Karıştırma hızının Ni-Cr alaşım kaplamasında korozyona etkisi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'ye Ni-Cr alaşım kaplamada banyonun karıştırılmaması en iyi korozyon direncini

veren banyo olmuştur. Bu durumda kaplama banyosu içerisinde parçacık olmaması durumunda karıştırmaya gerek yoktur sonucu çıkarılabilir. Banyonun hızlı karıştırıldığı durumda korozyon direncinde hızlı bir düşüş görülmüştür. Bunun temel sebebinin banyonun karıştırılması durumunda banyo içerisindeki iyonların altlığa hızlı bir şekilde çarparak tutunmada problem yaşamış olması gösterilebilir.

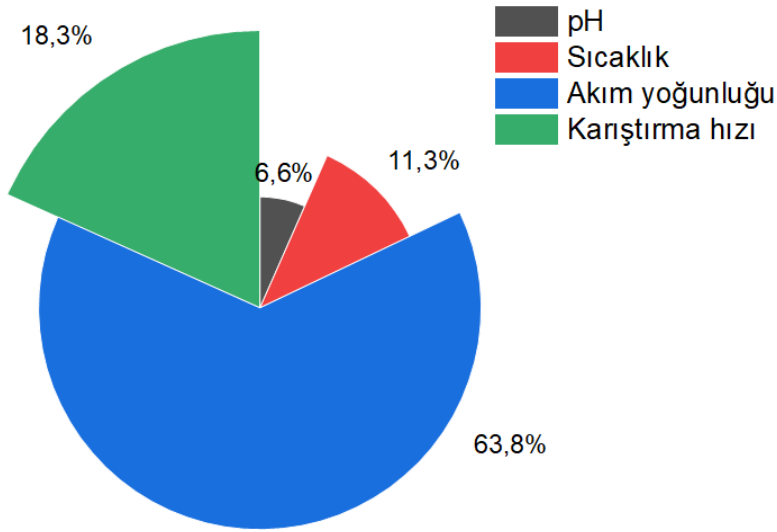
4.1.7. ANOVA analizi

Sonuçları güvenilirliğini doğrulamak için istatistiksel analizlerin yapılması faydalıdır. Taguchi yöntemi tek cevabı optimize etmek için kullanılmaktadır. Bir durumda en küçük en iyi iken diğer durumda en büyük en iyi olabilmektedir. Çoklu çıktılar optimizasyonunda ise çok değişkenli varyans analizi (ANOVA) kullanılabilir. Böylelikle parametrelerin sonuçlar üzerindeki etki yüzdeleri tespit edilebilir. Varyans analiz yöntemi, Taguchi (L9) ortogonal dizisi için uygulanmıştır ve girdi parametrelerinin korozyon üzerine etkileri incelenmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Korozyon değerlerinin S/N oranlarına göre varyans analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P	%P
pH	2	18,64	9,32	8,67	0,23	6,64
Sıcaklık	2	31,76	15,88	14,76	0,18	11,30
Akım yoğunluğu	2	179,14	89,57	83,28	0,08	63,76
Karıştırma hızı	2	51,42	25,71	23,90	0,14	18,30
Hata	1	1,08	1,08			
Toplam	9	282,03				

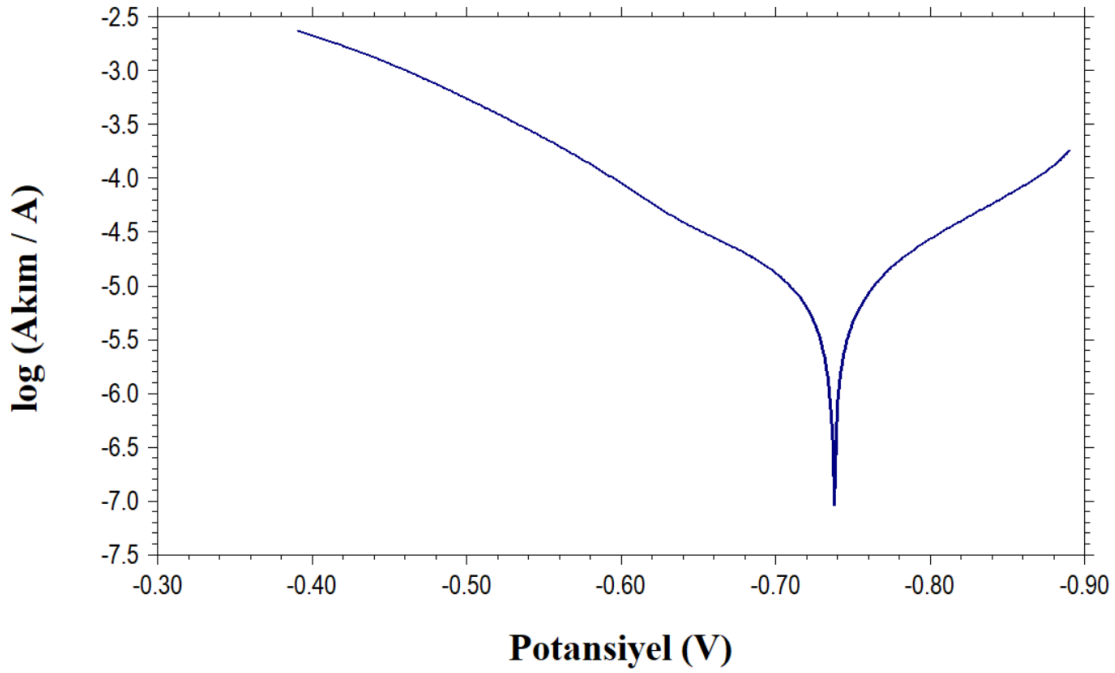
P değeri sıfıra yakın olan parametrenin sonuca etkisi daha fazladır. ANOVA çizelgelerinde korozyon hızına etki eden parametrelerin oranları yüzde (%) olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde kaplamaların korozyon direncine en çok etki eden parametrenin %63,76 ile akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Sırasıyla bunu takip eden parametrelerin %18,3 ile karıştırma hızı, %11,3 ile sıcaklık ve %6,64 ile pH değeri olduğu görülmektedir. İstatistiksel olarak R^2 değerinin 1'e yaklaşması, tahmin modelinin gerçek ilişkiye yakınlığını ifade etmektedir. Bu çalışmada elde edilen tahminsel denklemde R^2 % 97,49 olduğu için kabul edilebilirliği oldukça yüksektir. Ayrıca Şekil 4.8'te faktörlerin yüzdelerinin pasta grafik halinde gösterimi mevcuttur.



Şekil 4.8. Faktörlerin korozyon hızına etkisinin pasta grafiği

4.1.8. Doğrulama deneyi

Ni-Cr alaşım kaplamasının AISI 1040 çelik altlık üzerine elektrodopolama yöntemi ile kaplanması üzerine yapılan bu çalışmada Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Kaplama yöntemini etkileyen dört farklı faktörün üç farklı seviyesi belirlenmiş ve Taguchi L9 ortagonallerine göre deney parametreleri elde edilmiştir. Elde edilen deney parametrelerine göre deneyler yapılmış ve yapılan deneyler %3,5 NaCl tuzlu su içerisinde korozyona tabi tutulmuştur. Korozyon değerleri tafel ekstrapolasyon yöntemi ile ölçülmüş ve korozyon oranları mm/yıl cinsinden tespit edilmiştir. Yapılan Taguchi analizine göre; en iyi değerlerin sırasıyla pH için 2,5, sıcaklık için 40 °C, akım yoğunluğu olarak 200 mA/cm² ve karıştırma yapılmayan durumun en iyi sonucu verdiğini göstermektedir. Ancak yapılan dokuz deney arasında bu en iyi sonucu veren seviye seti bulunmamaktadır. Bu yüzden doğrulama deneyi yapılması gerekmektedir (Mohamed ve Golden, 2016; Pattanaik, Satpathyve Mishra, 2016; Siddhartha, Patnaik ve Bhatt, 2011). Yapılan doğrulama deneyinin tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir.



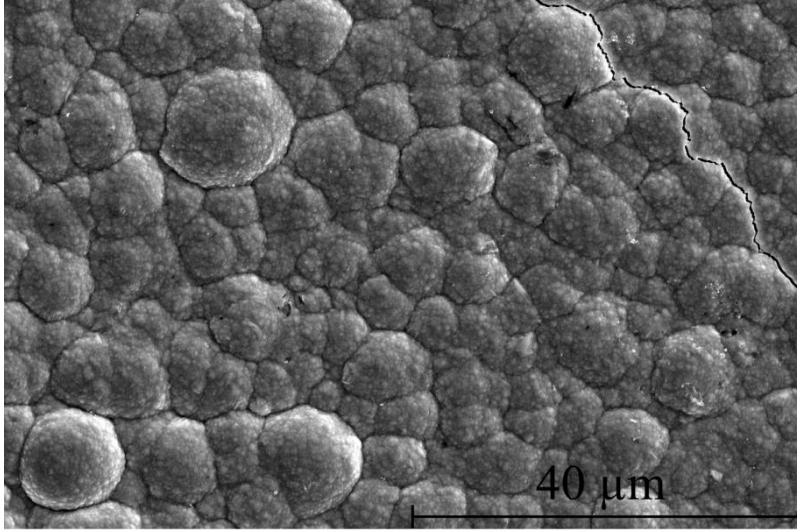
Şekil 4.9. Doğrulama deneyi tafel eğrisi

Elde edilen tafel eğrisine göre hesaplanan korozyon hızı ve deney parametreleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Çizelgeye göre L9 ortagonaller içerisinde en iyi sonucu veren T2 kaplamasından yılda yaklaşık 0,07 mm civarında daha az korozyona uğradığı görülmektedir. Ayrıca korozyon voltajı doğrulama numuesi için -738 mV ölçülmüş ve T2 numunesine göre 8 mV pozitif tarafa kaydığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. Doğrulama deneyi parametreleri ve korozyon hızı

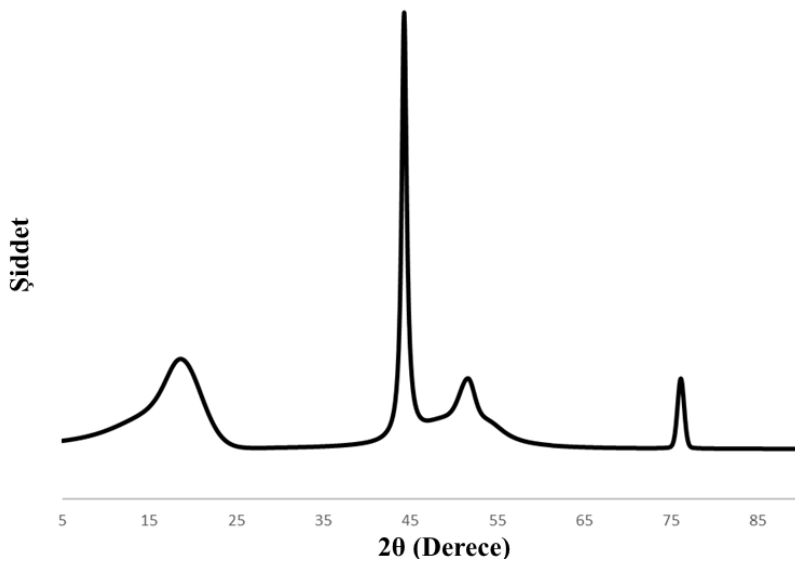
Deney Adı	Deney Parametreleri				Korozyon hızı (mm/yıl)
	pH	Sıcaklık	Akım Yoğunluğu	Karıştırma Hızı	
Doğrulama	2,5	40	200	0	0,15100

Doğrulama deneyi sonucu elde edilen kaplamanın 5 000 X büyütme SEM resimleri Şekil 4.10’de gösterilmiştir. Resim 4.1’de görüldüğü üzere Ni-Cr kaplama nın yüzeyinde literatürdeki çalışmalarda rastlanıldığı şekilde çatlaklar gözlenmiştir (Surviliene, Češūnienė ve diğerleri, 2013; Tavoosi ve Barahimi, 2017). Çatlak varlığı Ni-Cr kaplamaların karakteristik özelliğidir. Bu durumun giderilmesi için banyo içerisine parçacık veya katkı maddeleri eklenmelidir. Ayrıca Ni-Cr kaplamasının morfolojisi, tipik bir küresel nodüler yapı sergilemiştir (Demir, Kanca ve Karahan, 2020; Aghdam ve diğerleri, 2015).



Resim 4.1. Doğrulama deneyi SEM görüntüsü

Şekil 4.10'da doğrulama deneyi sonucu elde edilen Ni-Cr alaşım kaplamanın XRD analizleri gösterilmiştir. Elde edilen piklerinin sahip oldukları açılar ve DB card numaraları Çizelge 4.8'de verilmiştir. Grafikte en fazla dikkat çeken nokta nikel özü kırım zirvelerinin varlığıdır. Numunede en yoğun pik (111) piki olmuştur. Ni piklerinin oluştuğu 2θ değerine denk gelen yaklaşık 44,5, 51,8 ve 76,3 derecede $(Ni_2Cr_{23})_{0.16}$ alaşımına rastlanmıştır. Bu pikin varlığı literatürle uyumludur (Suswanto, Muhammad Suchaimi, Hariyati Purwaningsih, Rochman Rochiem, 2017).



Şekil 4.10. Ni-Cr alaşım kaplamanın X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.8. Açık değerleri ve DB kart numaraları

Kimyasal Formül	2-theta (derece)	Faz İsmi	DB Kart Numarası
Ni	44,4	111	00-004-0850
	51,8	200	
	76,3	220	
Cr	18,6	100	01-073-9565
	44,4	110	
(Cr ₂ Ni ₂₃) _{0.16}	44,4	111	01-077-7616
	51,8	200	

4.2. Sakkarin İlaveli Ni-Cr Alaşım Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Metal tuzlarına ek olarak, elektrodopolama banyoları genellikle çeşitli başka türlerde içerir. Bunlar, elektrolit iletkenliğini arttırmak için inorganik, organik tuzlar, asitler veya alkalilerdir. Hem organik hem de inorganik olan diğer türler, örneğin banyo stabilitesini arttırmak, metal dağılımını iyileştirmek veya biriken metalin kimyasal, fiziksel veya teknolojik özelliklerini optimize etmek için (korozyon direnci, parlaklık veya yansıtma, sertlik, mekanik mukavemet, süneklik, iç gerilim, aşınma direnci veya lehimlenebilirlik) kullanılırlar. Bu tür katkı maddeleri ile çalışırken, bunların sadece tanımlanmış bir konsantrasyon aralığında etkili oldukları ve konsantrasyonlarının bu aralığın dışında kalması durumunda, biriktirme işleminde veya depozit özelliklerinde benzer iyileştirici cevabı veremeyeceği bilinmektedir. Bu sebeple katkı maddelerinin banyo içerisindeki kullanımı deneyseldir (Djokic, Stojan S. ; Cavalloti, 2010; Kanani, 2004; Schlesinger ve Paunovic, 2010).

Genel olarak, elektrodopolama çözeltilerinde katkı maddelerinin kullanımı, çekirdeklenme büyüme mekanizması, birikme kinetiği ve ortaya çıkan tortuların mikro yapısı üzerindeki etkileri nedeniyle son derece önemlidir. Katkı maddelerinin, metal iyonlarının kompleks oluşturma eğilimini ve altlık üzerindeki aktif bölgeleri bloke ederek tekli iyonların aktivasyon polarizasyonunu artırarak elektrodopolama işleminde katalizörler veya inhibitörler olarak işlev gördüğü kabul edilmektedir. Katkı maddeleri suda çözünmeyen veya az çözünür bazı organik bileşikler çözülebilir veya çözeltideki dağılımları daha homojen hale getirilebilir. Askıda kalan katı maddenin, pürüzlü veya gözenekli tortulara yol açacak şekilde çözeltideki kir oluşturmasını, pıhtılaşmayı ve sedimentasyonu azaltır.

Kristal büyümesi engellenir ve kaplamayı parlaklaştırır. Organik katkı maddeleri arasında yer alan sakkarin, elektrokaplama birikintilerin iç stresini azaltmak, tahıl yapısını inceltmek ve film kalitesini artırmak için uzun zamandır kullanılmaktadır (Djokic, Stojan S.; Cavalloti, 2010; Kanani, 2004; Schlesinger ve Paunovic, 2010; Tebbakh ve diğerleri, 2015). Sakkarin molekülleri, elektrot yüzeyinin aktif bölgelerine geri dönüşümlü bir şekilde adsorbe edilir, böylece aktif yerleri bloke eder ve kristal büyümesini azaltır.

Ni-Cr alaşım kaplaması içerisine farklı miktarlarda sakkarin ilaveli kaplamalar elde edilmesi amaçlanmıştır. Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurularak elektrodopolama şartları ve banyo bileşenleri belirlenmiştir (Çizelge 4.9, Çizelge 4.10) (Bahrami Mousavi ve diğerleri, 2012). Tüm banyolar elektrodopolama işlemi öncesi ultrasonik karıştırıcı ile 0,5 döngü değeri ve %50 genlik değerlerinde 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Altlık malzemesinin yüzey temizliği kaplamanın kalitesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden kaplama yüzeyleri iyi bir şekilde temizlenmiştir.

Kaplamalar 200 mA/cm^2 sabit akım ile biriktirilmiştir. Elektrodopolama için 200 mL elektrolit içeren Watt tipi banyo kullanılmıştır. Altlık olarak 15 mm x 15 mm x 5 mm ölçüleri kullanılmıştır. Banyo pH değeri, H_2SO_4 veya NaOH ilave edilerek 2.5'e ayarlanmıştır. İşlem sırasında elektrolit sıcaklığı $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ayarlanmıştır.

Ni kaynağı olarak banyoya nikel sülfat ve nikel klorit (Watts tipi banyo) eklenmiştir. Krom kaynağı olarak ise krom klorit kullanılmıştır. Banyoya eklenen borik asit ve sitrik asitin görevi pH düzenleyici ve kompleks yapıcıdır. Sakkarin miktarı 0, 0,5, 1, 2 g/L olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 4.9. Elektrodopolama koşulları

Parametre	Miktar
Akım yoğunluğu	200 mA/cm^2
Ultrasonik karıştırma	5 min
Sıcaklık	$40 \text{ }^\circ\text{C}$
Karıştırma hızı	100 rpm
pH	2,5

Çizelge 4.10. Banyo bileşenleri

Banyo çözeltisi	Miktarı	Fonksiyonu
NiSO ₄ .7H ₂ O (Nikel Sülfat)	50 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
NiCl ₂ .6H ₂ O (Nikel Klorit)	45 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
CrCl ₃ . 6H ₂ O (Krom Klorit)	75 g/L	Cr ³⁺ kaynağı
H ₃ BO ₃ (Borik asit)	50 g/L	Engelleyici ajan
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik asit)	70 g/L	Engelleyici ajan
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (Sodyum Sitrat dihidrat)	105 g/L	Kompleks yapıcı ajan
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S • 2H ₂ O (Sodyum Sakkarin)	0, 0,5, 1, 2 g/L	Katkı maddesi

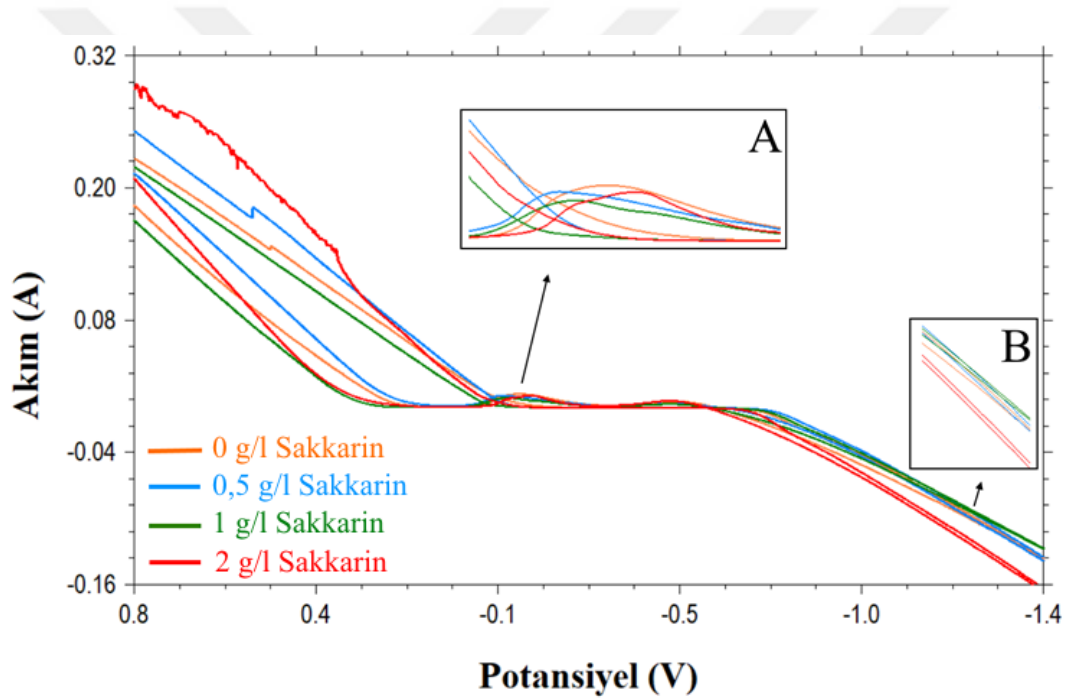
Literatürden edinilen tecrübeye göre sakkarinin elektrodepolama üzerine etkisi oldukça fazladır ve araştırmacılar tarafından bu durum birçok çalışmada vurgulanmıştır (Hassani, Raeissi ve Golozar, 2008; Y. W. Li ve diğerleri, 2011; Wasekar ve diğerleri, 2016). Ancak; yapılan literatür çalışmasında Ni-Cr'un elektrodepolanmasında sakkarinin rolünü inceleyen çalışmaya rastlanmamıştır. Tez çalışmasının bu bölümünde; Ni-Cr alaşımının düşük karbonlu çelik altlık üzerine biriktirilmesinde sakkarinin rolü incelenmiştir. Ana hedef olarak sakkarin (0, 0,5, 1, 2 g/l) miktarının değişmesi ile malzemenin korozyon dirençlerindeki değişimleri, mikro ve nano sertlik değerlerini ve aşınma dirençlerinin ne şekilde etkileneceği ve içyapıdaki değişikliklere olan etkisi araştırılmıştır.

4.2.1. Depolama banyolarının dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

AISI 1040 çelik altlık üzerine yapılan Ni-Cr kaplamalarda, çözeltiliye katılan sakkarin miktarına bağlı olarak altlık üzerine depolanmaya başladığı potansiyel değerleri CV yöntemi ile belirlenmiştir ve Şekil 4.11'de sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde başta çözeltinin açık devre potansiyeli pozitif değerde olduğu için çözeltiliye gerilim uygulanmasıyla akım değeri 0,28 A'den giderek düşmüştür. Bu durum herhangi bir depolanma olmasından değil, Hidrojen gaz çıkışından kaynaklanmaktadır. Negatif yönde uygulanan potansiyel 0,12 V olduğunda ise akım sıfır olmuştur ve -0.6 V değerine kadar sabit kalmıştır.

Katodik potansiyel -0.6 V değerinden sonra katodik akımda hızlı bir düşüş başlamış olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Bu durum depolamanın başladığının göstergesidir. Düşüş başladıktan sonra -1.4 V değerine gidiş ile bu değerden dönüşünde aynı yolu izlemediği B

kesitinde açıkça görülmektedir. Bu durum ilk depolama başlarken NiCr alaşım kaplamanın çelik üzerine yapıldığını fakat geri dönüşte altlığın sürekli olarak modifiye olmasından kaynaklanan bir altlık üzerine depolanmasından kaynaklanmaktadır. Altlık üzerinden çözünme gerçekleşirken platin tel üzerinde birikim olduğunu CV çalışması bittiğinde tel üzerinde açıkça görülmüştür. Geri dönüş potansiyellerinde A kesitinde gösterilen çözünme pikleri elde edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sakkarin içermeyen banyodan elde edilen çözünme piki en büyükken artan sakkarin miktarı ile birlikte çözünme pikinin yüksekliğinin azaldığı yani sakkarinin altlık üzerine adezyonunun artan sakkarin miktarı ile arttığı gözlenmiştir. Yine şekilden görüleceği üzere 2 g/l sakkarin miktarında akım verimliliğinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.11. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri

4.2.2. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)

Resim 4.2’de Ni-Cr alaşım kaplamanın ve sakkarin takviyesi yapılmış numunelerin SEM yüzey görüntüleri, Şekil 4.12’de ise SEM görünümü alınan bölgenin EDS analizi gösterilmiştir. Ni-Cr kaplamanın morfolojisi tipik bir küresel nodüler yapı sergilemiştir. Şekilde en dikkat çeken nokta Ni-Cr alaşım kaplamaların (Resim 4.2a) mikro çatlaklar içeriyor olmasıdır. Çatlaklar Ni-Cr kaplamaların karakteristik özelliklerindedir (Surviliene, Çeşuniene ve diğerleri, 2013; Tavoosi ve Barahimi, 2017). Resim 4.2a’da

görüldüğü üzere Ni-Cr kaplamada önceki çalışmalarda rastlanıldığı şekilde çatlaklar gözlenmiştir. Bu durum, kaplama içerisinde Cr varlığının iç gerilmeleri arttırması nedeniyle çatlaklar oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ni-Cr kaplamaların olumsuzluğundan olan bu durumun giderilmesi için katkı maddeleri kullanmak iyi bir seçenektir (Tabakovic ve diğerleri, 2016; Y. Wang ve diğerleri, 2016). Çalışmada, bu olumsuz durum banyo içerisine eklenen sakkarin miktarına bağlı olarak iyileştirilmiş veya giderilmiştir. Resim 4.2a- Resim 4.2d, sırasıyla 0,5 g/l sakkarin, 1g/l sakkarin, 2 g/l sakkarin içerikli kaplamaların SEM resimleridir. 0,5 g/l sakkarin içeren banyoda dikkat çeken durum tanelerin incelmış olmasıdır ve çatlakların tamamen kapanmış olmasıdır. 1 g/l sakkarin içeren banyoda ise taneler 0,5 g/l sakkarin içeren banyoya göre bir miktar büyümüş olsa da daha kompakt bir yüzeye sahiptirler. Bu da korozyon dirençlerinin ve yüzey pürüzlülük değerlerinin daha iyi olacağını göstermektedir. Ancak sakkarin miktarının 2 g/l'ye artışı ile iğne deliği şeklinde boşluklar oluşturmuştur. Bu durumun korozyon dirençlerine olumsuz etki edebileceği düşünülmektedir.

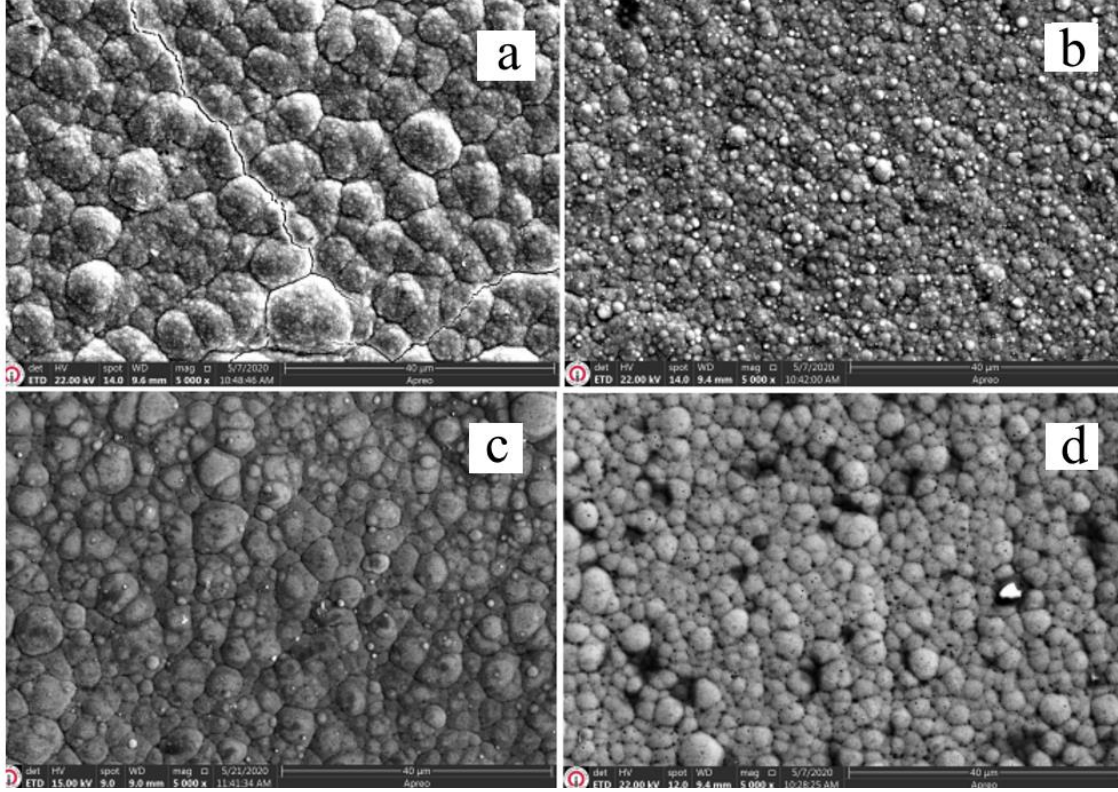
Özellikle, elektrolitlerdeki sakkarin içeriğindeki artışla yüzey daha pürüzsüz olacaktır. Bunun olası sebebi, sakkarin molekülünün elektrokaplama sırasında sülfidlere ayrılabilen kükürt içermesi olabilir. Ni-Cr alaşımlı kaplamada, ayrışan sülfürler, bir hacim genişmesinin oluşmasına yardımcı olacaktır. Genleşme, kaplamada, elektrodopolama işlemi sırasında üretilen iç gerilimi dengeleyecek olan bazı basma gerilmeleri üretebilir. Özellikle, doğru oranlarda ilave edilen sakkarin ile iç gerilmeler azaltılabilir. Bu nedenle sakkarin, kaplamada çatlak oluşumunu en aza indirir (Tabakovic ve diğerleri, 2016; Y. Wang ve diğerleri, 2016).

Çizelge 4.11. Kaplamaların kimyasal içerikleri

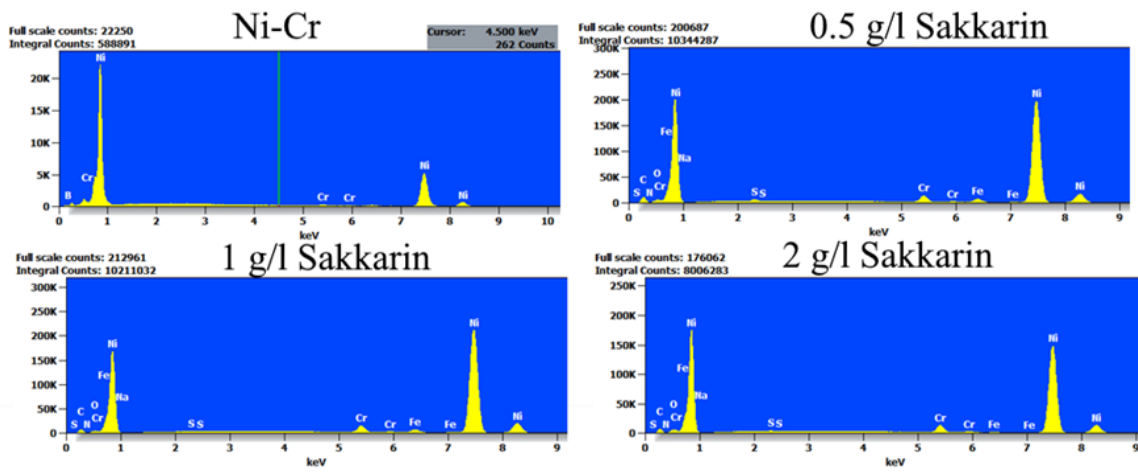
	C	N	O	Na	S	Cr	Ni
Ni-Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,18	98,82
0.5 g/l Sakkarin	7,83	2,27	1,77	0,17	0,17	2,53	85,27
1 g/l Sakkarin	8,64	2,37	0,00	0,13	0,19	2,84	85,83
2 g/l Sakkarin	7,87	1,85	0,29	0,19	0,22	3,38	86,21

Çizelge 4.11'de EDS sonuçları tablo halinde verilmiştir. Tabloda sakkarin ilavesi ile sakkarin içeriğinden gelen elementlerin varlığı dikkat çekmektedir. Tablonun en dikkat çeken kısmı ise sakkarin ilavesi ile birlikte artan Cr miktarıdır. Kaplama içerisinde artan sakkarin ile biriktirilen Cr miktarının neredeyse 3 kata kadar arttığı görülmektedir. Banyo

içerisindeki sakkarin varlığının yardımcı metal biriktirilmesinde faydası olması durumu literatüre uygundur (Hassani ve diğerleri, 2008; Tebbakh ve diğerleri, 2015).



Resim 4.2. Kaplamaların SEM görüntüleri a) Ni-Cr b) 0,5 g/l Sakkarin c) 1 g/l Sakkarin d) 2 g/l Sakkarin



Şekil 4.12. Kaplamaların EDS analizleri

4.2.3. Faz analizleri (XRD çalışmaları)

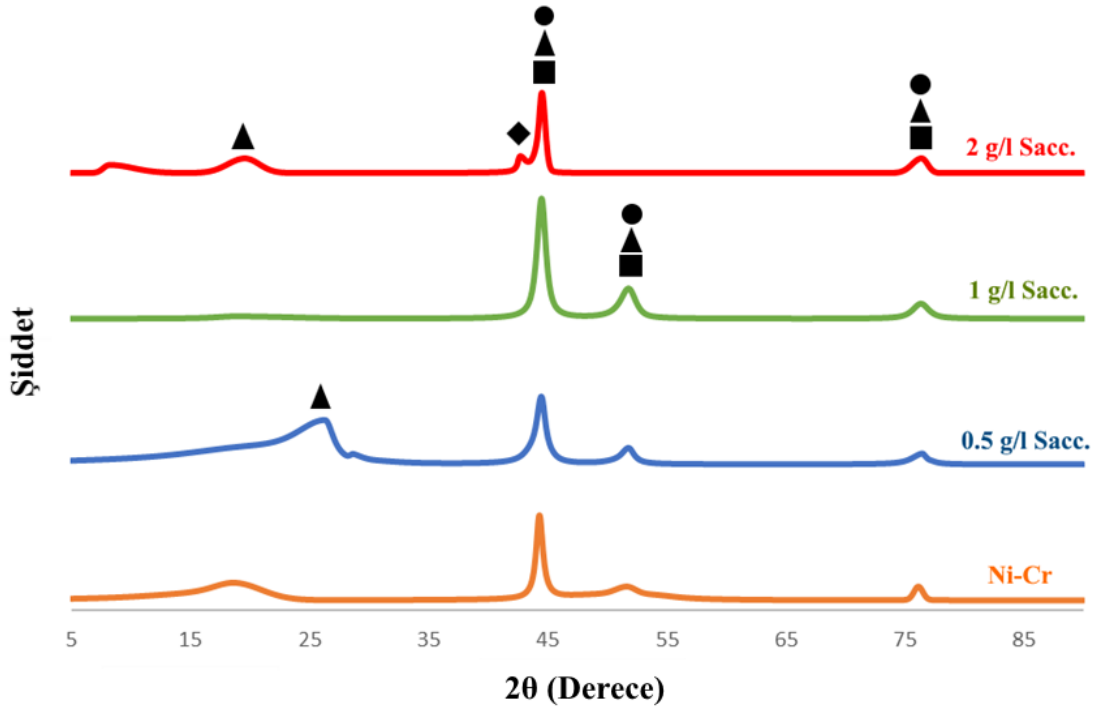
Şekil 4.13’de Ni-Cr alaşım kaplamanın ve sakkarin takviyeli kaplamaların XRD analizleri gösterilmiştir. Elde edilen piklerinin sahip oldukları açılı değerleri ve DB kart numaraları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Grafikte en fazla dikkat çeken nokta nikelin özgül kırınım zirvelerinin varlığını korumasıdır. Tüm numunelerde Ni-Cr alaşımlarında olduğu gibi en yoğun pik (111) piki olmuştur. Ni piklerinin oluştuğu 2θ değerine denk gelen yaklaşık 44,5, 51,8 ve 76,3 derecede $(\text{Ni}_2\text{Cr}_{23})_{0,16}$ alaşımına rastlanmıştır. Bu pikin varlığı literatürle uyumludur (Suswanto, Muhammad Suchaimi, Hariyati Purwaningsih, Rochman Rochiem, 2017). 2 g/l Sakkarin ilaveli kaplamada diğer numunelerde görülen farklı pikler oluşmuştur. 51,8’de görülen Cr piki bu kaplamada elde edilememiştir. Onun yerine ise 42,6’da Cr_7Ni_3 alaşım fazı ortaya çıkmıştır. Ayrıca 76,3’de görülen pikin genişliği sakkarin miktarı arttıkça artmıştır.

Çizelge 4.13’de, XRD modelleri verilen örneklerin tanelerinin kristalit olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tablo ortalama kristalit tane boyutunun karşılaştırmasını verilmiştir. Ortalama kristalit tane boyutunu belirlemek için, tüm örneklerde ana tepe noktası (1 1 1) kullanılmıştır.

Literatürle uyumlu şekilde sakkarin içermeyen kaplamanın tane büyüklüğü 32,42 nm iken, banyoya sakkarin ilave edilerek ortalama kristalit tane boyutlarında küçülmeler meydana gelmiştir (Hassani ve diğerleri, 2008; Wasekar ve diğerleri, 2016). En küçük tane boyutu (21,8 nm) 0,5 g/l sakkarin ilave edilen banyoda olmuştur. Sakkarin ilavesi artışı ile tane boyutları büyüme eğilimine geçmiştir. Özellikle 2 g/l sakkarin ilaveli numune de sakkarin ilavesiz ile aynı seviyelere gelmiştir.

Çizelge 4.12. Açılı değerleri ve DB Card numaraları

Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası	Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası
■ Ni	44,4	1 1 1	00-004-0850	▲ Cr	18,7	1 0 0	01-089-2392 01-077-7591
	51,7	2 0 0			26,3	1 1 0	
	76,3	2 2 0			44,4	2 1 0	
● $(\text{Cr}_2\text{Ni}_{23})_{0,16}$	44,4	1 1 1	01-077-7616	◆ Cr_7Ni_3	51,7	2 0 0	00-051-0637
	51,7	2 0 0			76,3	2 2 0	
	76,3	2 2 0			42,6	4 1 0	



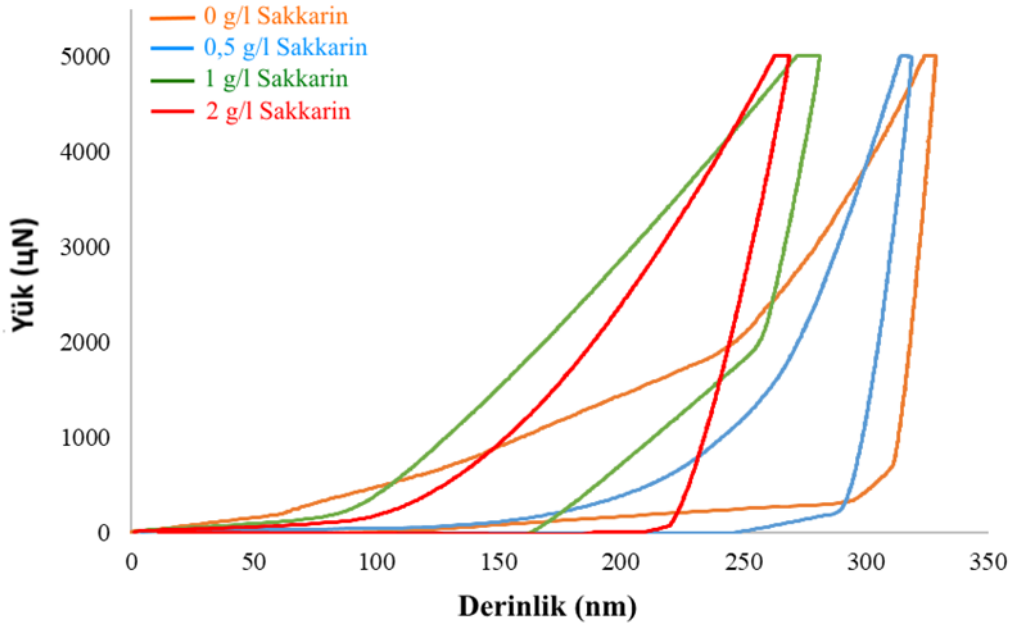
Şekil 4.13. Ni-Cr alaşım kaplama ve Ni-Cr sakkarin takviyeli kaplamaların X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.13. XRD modellerinden elde edilen parametreler

Numune	2θ (Derece)	FWHM	Tane Boyutu (nm)
0 g/l Sakkarin	44,28	0,650	32,42
0.5 g/l Sakkarin	44,44	0,960	21,87
1 g/l Sakkarin	44,46	0,875	23,99
2 g/l Sakkarin	44,47	0,644	32,58

4.2.4. Sertlik Çalışmaları

Sakkarin katkı maddesinin Ni-Cr alaşımlarının elektrodepolanması üzerindeki etkisini, mekanik özellikler bakımından daha iyi yorumlamak için (Çizelge 4.14), 5 mN yük uygulanarak nanoindentasyon testleri (Şekil 4.14) uygulanmıştır.



Şekil 4.14. Ni-Cr alaşım ve sakkarin ilaveli kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri

2 g/l sakkarin ilaveli numunenin yük-yer değiştirme eğrisi diğerleri ile kıyaslandığında oldukça dardır. Bu durum bu numunenin daha fazla sertlik değerine sahip olduğunu göstermektedir. Yükleme boşaltma eğrileri arasında kalan alanın dar olması da bu durumu oluşturan etmenlerdendir. Numunelerin mikro- ve nanosertlik değerleri karşılaştırıldığında nanosertlik değerlerindeki artışın nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, mikro izin daha ortalama bir sertlik değerini vermesidir, nano izin ise malzemenin daha küçük bir hacmi boyunca alınan sertlik değerini vermesi ve içindeki yerel yükselti mekanizmalarına bağlı olarak sertlikte daha büyük bir varyasyonun elde edilebilmesidir (Günen, Kurt, Milner ve Gök, 2019). Çalışmada elde edilen bir diğer sonuç ise sakkarin ilavesi ile elastisite modüllerinde ortaya çıkan düşüştür. Sakkarin ilavesi her ne kadar daha iyi yüzey özellikleri eldesi sağlasa da kaplamanın altlık ile yapışmasında olumsuz bir davranış sergilediği düşünülmektedir. Kaplama yüzeyinde daha kompakt bir yapı elde edildiği için sertlik değerlerinde artış gerçekleşmiştir.

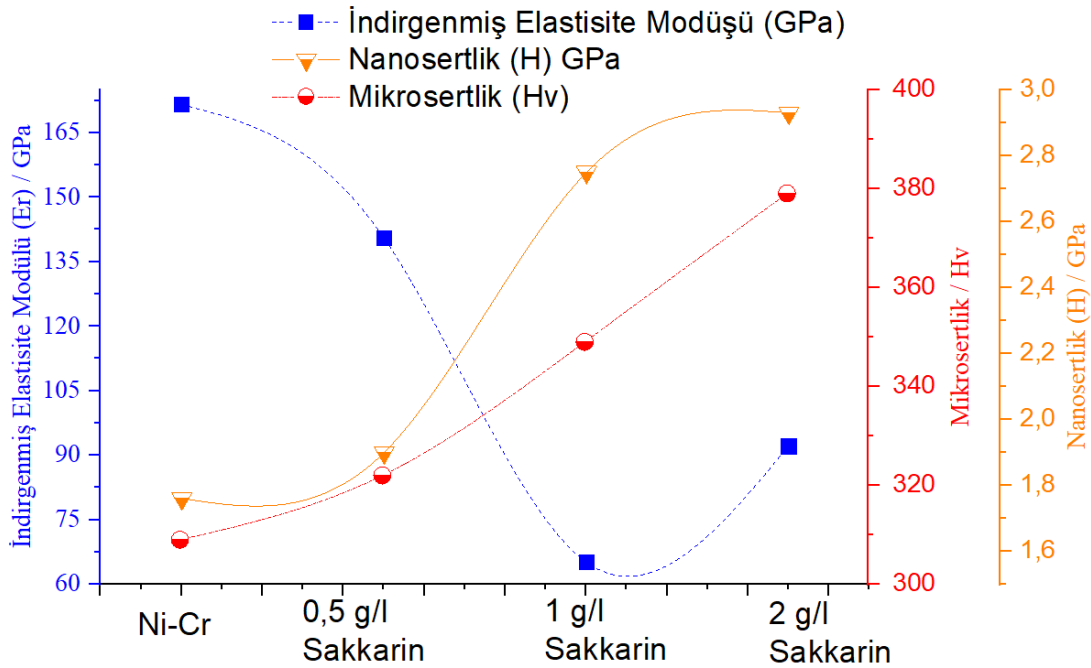
Sakkarin konsantrasyonunun artışı ile kaplama sertliğinin arttığı görülmektedir. Nanoindentasyon sonuçlarına göre Ni-Cr alaşım kaplamanın sertlik değeri 1,76 GPa'dır. Sakkarin ilavesinin artışı ile kaplama sertliğide artarak 2,93 GPa sertliğe kadar ulaşmıştır. Aynı zamanda sakkarin ilavesiz kaplamanın mikro sertliği 308 HV iken en yüksek sertliğe

sahip 2 g/l Sakkarin ilaveli kaplamanın sertliği 378,6 HV'dır. Tablodan görüldüğü üzere nano sertlikteki artış miktarı mikro sertliğe göre daha fazladır. Sertlikteki artışın temel sebebi olarak artan sakkarin miktarı ile daha düzgün yüzeyler elde edilmiş olması gösterilebilir. Ayrıca artan Cr miktarının sertliğe olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir (Huang ve diğerleri, 2009; Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015). Banyoya eklenen sakkarin miktarının artışı ile biriktirilen Cr miktarının arttığı EDS analizlerinde görülmektedir. Banyoya eklenen sakkarin ilavesi ile sertliğin artışı hususu literatüre uygundur (Mosavat ve diğerleri, 2011; Rezaei-Sameti, Nadali, Falahatpishehve Rakhshi, 2013; Y. Wang ve diğerleri, 2016).

Çizelge 4.14. Tüm numuneler için elastik modül ve sertlik değerleri

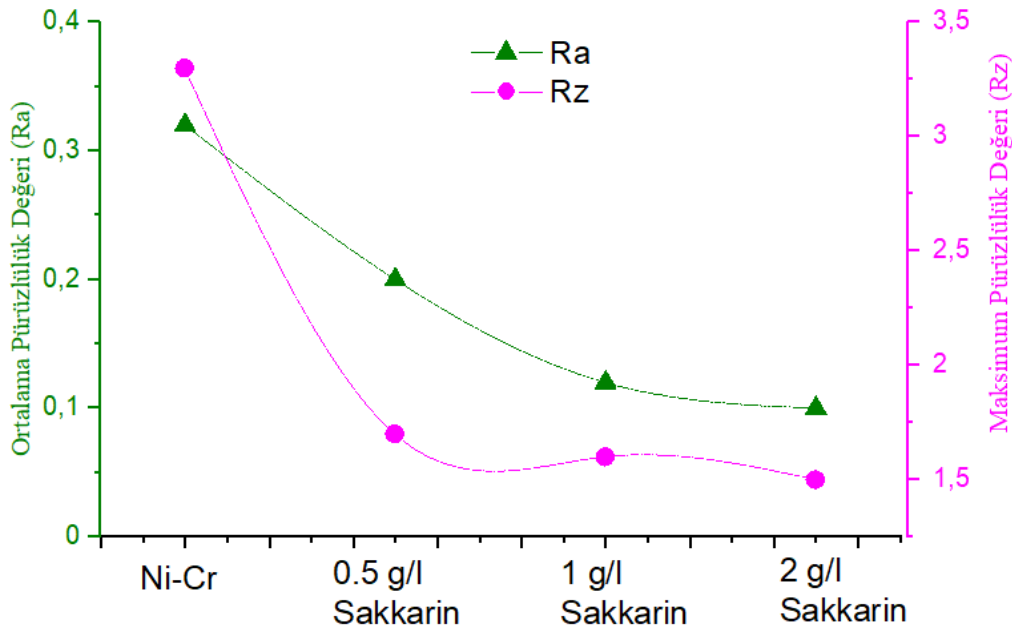
	h_c (nm)	P_{max} (μN)	S ($\mu N/nm$)	A (nm^2)	H_{max} (nm)	E_r (GPa)	H (GPa)	HV
Ni-Cr	317	5006	326	2842233	329	171,58	1,76	309,4
0,5 g/l Sakkarin	304	5005	257	2632610	319	140,58	1,90	321,6
1 g/l Sakkarin	250	5007	99	1819289	281	65,17	2,75	349,1
2 g/l Sakkarin	242	5008	136	1706650	269	92,11	2,93	378,6

Çizelge 4.14'ün daha iyi anlaşılabilmesi için grafik gösterimi Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Tüm numuneler için elastisite modülü ve sertlik değerlerinin kıyaslanması

Kristal yapı ve morfolojinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü de kaplamalar için önemli bir parametredir. Şekil 4.18’de ortalama yüzey pürüzlülüğü grafiği verilmiştir. Şekil 4.16’ya göre sakkarin ilavesinin artışı ile yüzey pürüzlülüğünün düştüğü görülmektedir. Ra değeri sakkarin ilavesiz numune için 0,32 iken 2 g/l sakkarin ilaveli numune için 0,1’e düşmüştür. Bu da pürüzlülüğün 3 katından daha fazla azaldığını göstermektedir. Şekil 4.16’da ayrıca Rz değerleri için grafik çizilmiştir. Rz değerlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yine sakkarin ilavesinin olmadığı kaplamaya göre 3 katından daha fazla düşüş olmuştur. Bu durumun temel sebebi sakkarinin kaplamayı düzleştirmesidir. Yüksek serbest adsorpsiyon enerjisi nedeniyle kaplamanın çıkıntı olduğu yerlerde birikim daha hızlı olur. Birikimin fazla olduğu yerlerde daha fazla katkı maddesi miktarının artmasına neden olur. Artan katkı maddesi elektron transferini azaltır. Azalmanın sonucunda daha düşük seviyede bulunan bölgelerde birikim artar. Böylece daha düzgün kaplamalar elde edilmiş olur.

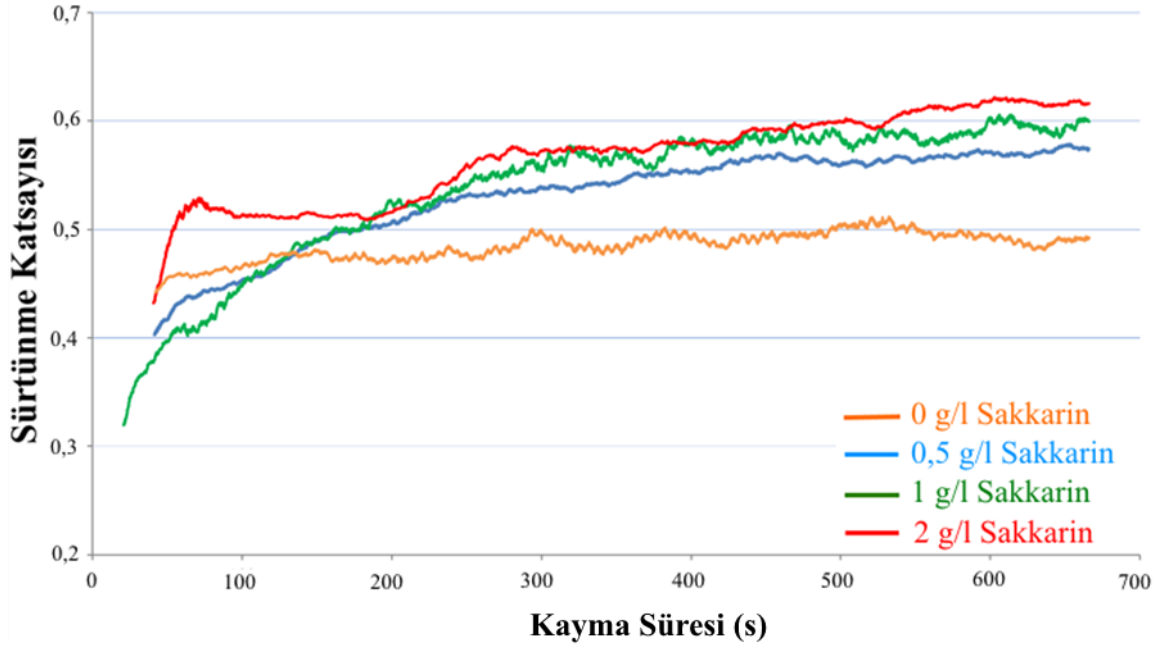


Şekil 4.16. Tüm numunelerin pürüzlülük değerleri

4.2.5. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli kaplamaların aşınma testleri

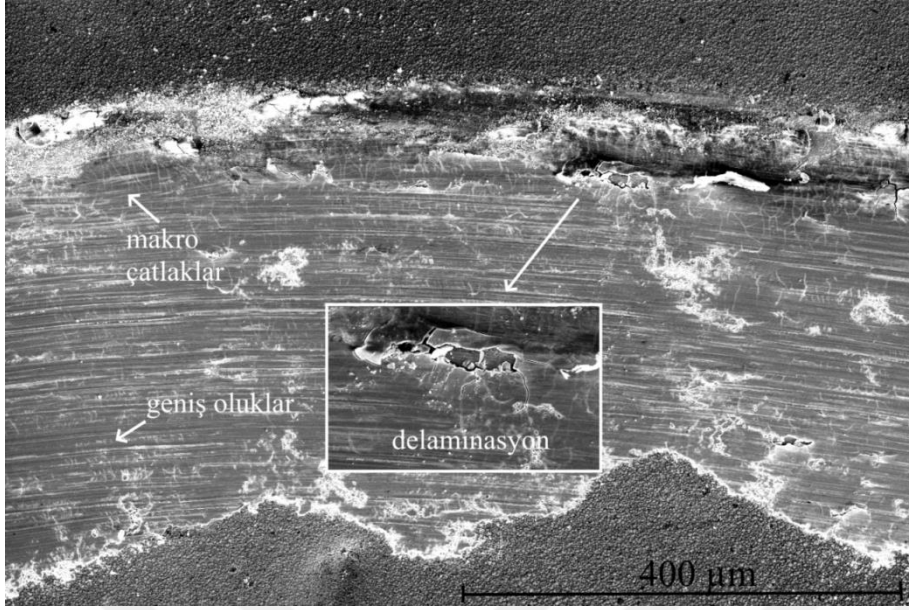
Kaplamaların WC bilyaya karşı sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde (Şekil 4.17) numunelerin yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak sakkarin ilaveli numunelerin sakkarin ilavesiz numuneye göre daha düşük bir sürtünme katsayısı değerinden başladığı görülmektedir. Kayma mesafesinin artışı ile beraber sakkarin ilavesiz numune stabile

yakın bir sürtünme katsayısı seyri izler iken sakkarin ilaveli numunelerde ise yüzey sertliklerinin artışı paralelinde sürtünme katsayısı grafikleri devamlı bir artış eğilimi göstermiştir. Daha düşük pürüzlülüğe sahip olmalarına rağmen sürtünme katsayısının kayma mesafesi boyunca artması yüzeyden kopan sert partiküllerin aşındırıcı bilya ile altlık arasında sıkışarak aşındırıcı vazifesi görmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



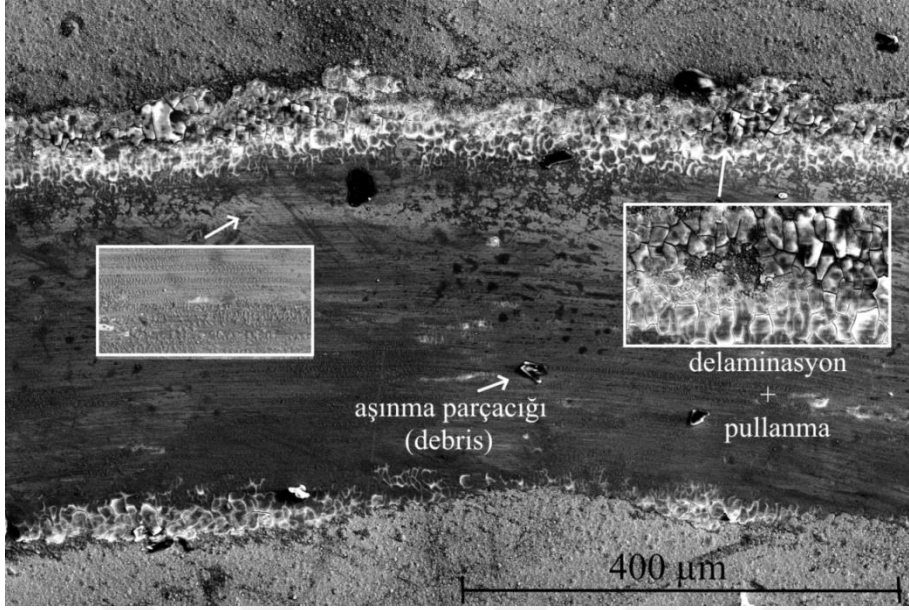
Şekil 4.17. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli kaplamalarının WC kaplama bilyaya karşı sürtünme katsayısı

Resim 4.3'de aşınmış yüzeyin SEM mikroyapı resmi incelendiğinde aşınma izine dik mikro çatlamlar ve bu tekrarlı yüklere maruziyete bağlı olarak mikro çatlamların yoğunlaştığı bölgelerde plastik deformasyon meydana gelmiştir. Plastik deformasyonun boyutu bazı bölgelerde 40-50 μm civarında olduğu ve kaplamaların yüzeyden döküldüğü görülmektedir. Yine numune yüzeyinde aşınma izine paralel mikro çizilme ve mikro sürülmelerin (geniş oluklar şeklinde) görüldüğü kompleks bir aşınma mekanizması söz konusudur.



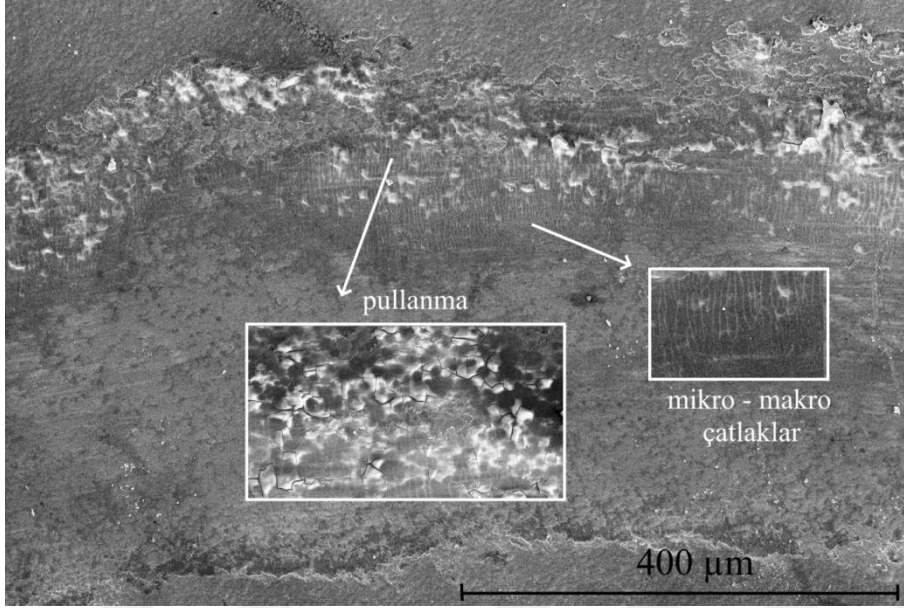
Resim 4.3. Ni-Cr alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Resim 4.4'de 0,5 g/l sakkarin katkılı Ni-Cr kaplamanın aşınmış yüzey SEM mikroyapı resmi incelendiğinde merkez ve iç bölgelerde oksidasyon tipi aşınma mekanizması dikkat çekmektedir. Aşınma izinin kenar bölgelerinde ise aşındırıcı bilyanın önünde oluşan bası arkasında oluşan çeki gerilmeleri sonucunda meydana gelen yorulmaya bağlı yüzey yırtılmalarının oluştuğu görülmektedir. Ancak bu yırtılmaların aşınma partikülleri tarafından oluşturulmuş olması da muhtemeldir. Nitekim yüzeyin bazı kısımlarında aşınma atıkları söz konusudur. En dış bölgede ise yine uygulanan tekrarlı yüklere bağlı olarak yorulmanın bir etkisi olan delaminasyon ile meydana gelen pullanma tipi aşınma mekanizması söz konusudur.

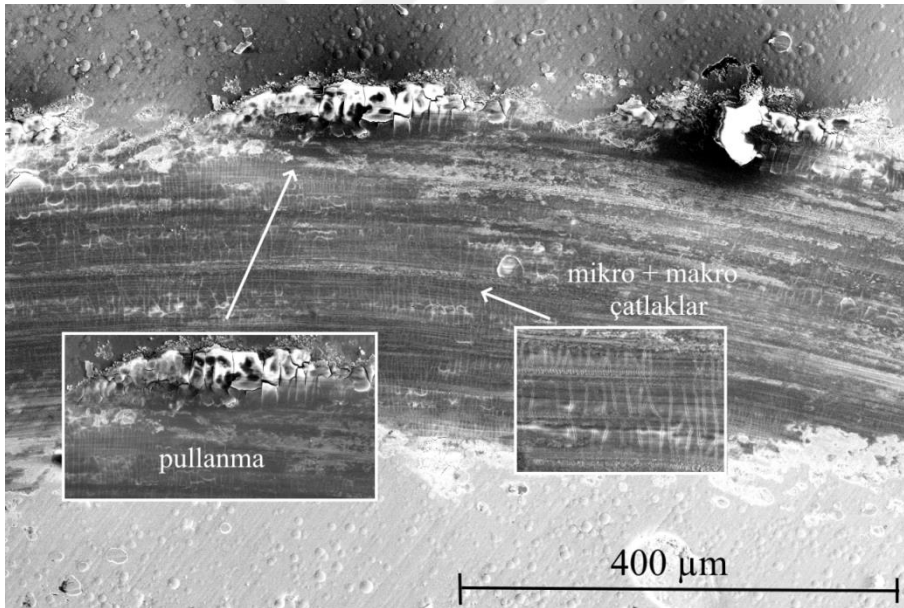


Resim 4.4. 0,5 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Resim 4.5’de ve Resim 4.6’da gösterilen SEM aşınma fotoğrafları incelendiğinde her ikisinde benzer bir aşınma davranışı gösterdiği görülmektedir. Diğer numunelerden farklı olarak aşınma izi yönüne dik olarak oluşan mikro çatlakların yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca yüzeyde daha koyu bir kontrast renginin varlığı görülmektedir. Yüzeyin koyu ve pürüzsüz olması oksidasyon tipi aşınma mekanizmasının yüzeyde oluştuğunu desteklemektedir. Bu numunede mikroçatlakların daha fazla olmasının sebebi ise bu numunelerin yüzey sertliğinin diğerlerinden yüksek olmasıdır. Sertliğin artması tokluğu düşürüp kırılabilirliği artırmaktadır. Ayrıca altlık ile Ni-Cr kaplama tabakası arasındaki mekanik özellikler (sertlik ve elastite modülü) arasındaki farklılığa bağlı olarak kaplama tabakasının uyumsuzluğu veya alt yüzey sertliğinin kaplama tabakasını yeterince destekleyememiş olması bu duruma sebep olmuş olabilir.



Resim 4.5. 1 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

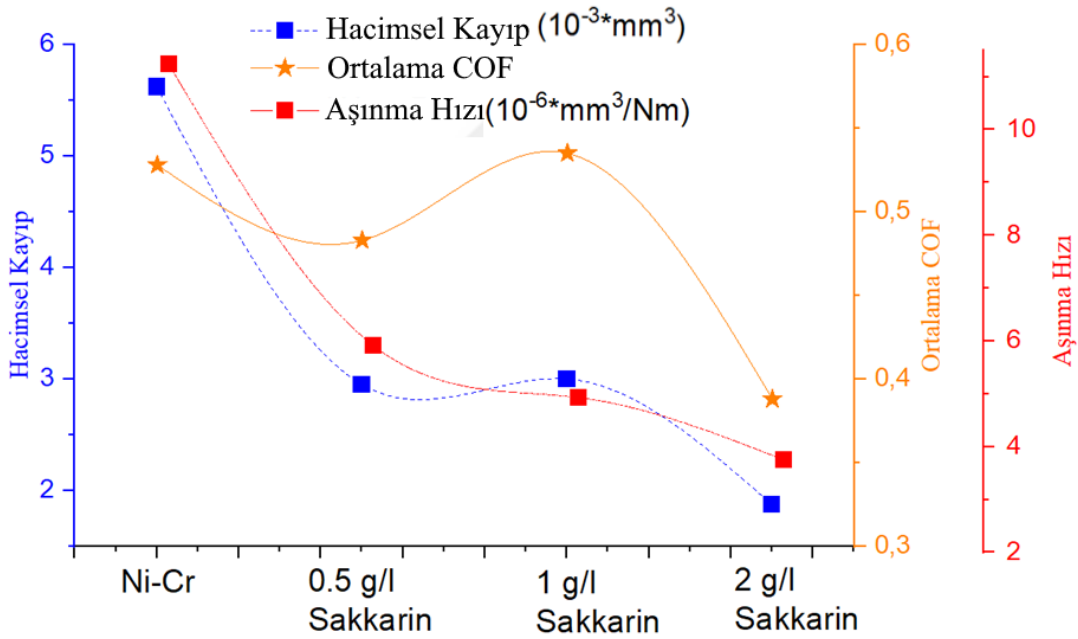


Resim 4.6. 2 g/l sakkarin ilave edilen alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Çizelge 4.15 incelendiğinde sakkarin ilavesi ile aşınma hacim kayıplarında 1.87-3 kat azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum sakkarin ilavesi ile sağlanan sertlik artışlarına atfedilebilir. Çünkü malzeme yüzey sertliğinin artışı ile aşındırıcı bilya yüzeye daha az penetre olacağından aşınma sırasında kaldıracağı aşınma partikülleri azalır. Bu da aşınma dirençlerinde iyileşme sağlar. Çizelgenin grafik hali Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Aşınma oranı, Aşınma hacim kaybı ve ortalama COF değerleri

Numune Adı	Aşınma Hızı (mm^3/Nm) (10^{-6})	Hacimsel Kayıp (mm^3) (10^3)	COF
Ni-Cr	11,24	5,620	0,483
0.5 g/l sakkarin	5,91	2,953	0,528
1 g/l sakkarin	4,93	3,002	0,535
2 g/l sakkarin	3,75	1,875	0,563

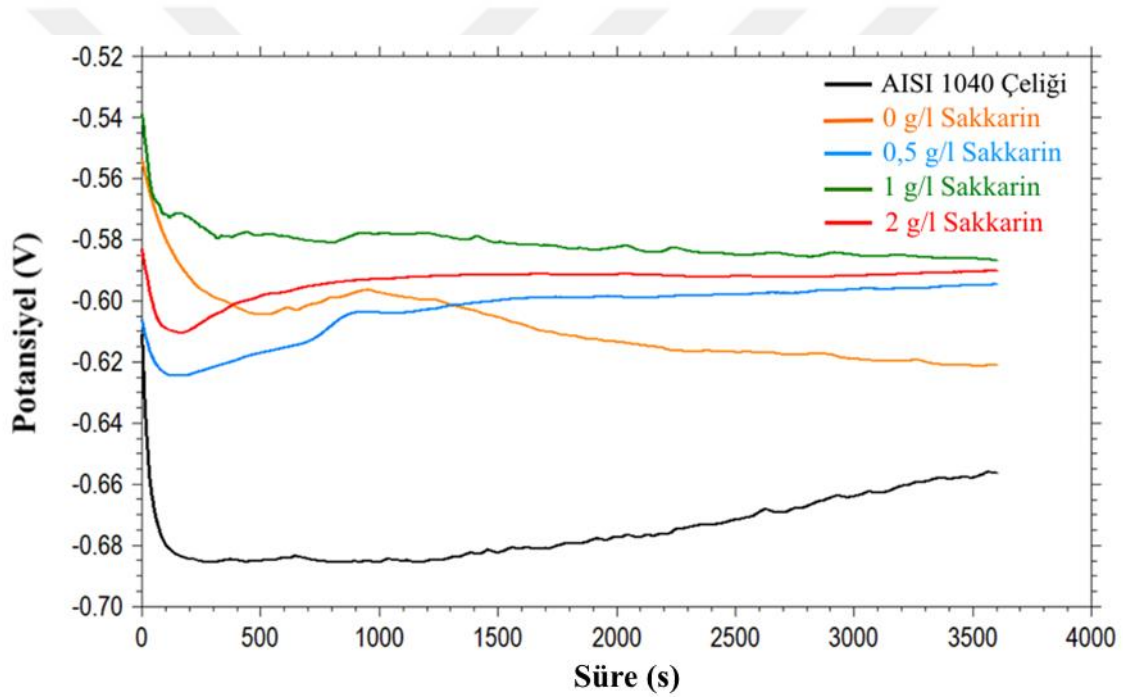


Şekil 4.18. Aşınma oranı, hacimsel aşınma kaybı ve ortalama COF değerleri grafik gösterimi

4.2.6. Ni-Cr ve Ni-Cr sakkarin ilaveli numunelerin korozyon analizleri

3600 s süresince kütlece % 3,5 NaCl çözeltisinde çelik altlığın ve sakkarin ilaveli Ni-Cr alaşım kaplamaların açık devre potansiyelleri (OCP) kaydedilmiştir (Şekil 4.19). Kıyaslama yaparken elde edilen eğrilerden daha pozitif tarafta olanın diğerlerine kıyasla korozyon potansiyellerinin daha düşük olduğunu söyleyebiliriz. Yapılan tüm kaplamaların çelik altlığa göre daha düşük korozyon potansiyeli olduğu şekilden görülmektedir. Banyoya eklenen sakkarin ile kaplamaların korozyon direnci iyileşmiştir. En iyi korozyon direncine sahip kaplamanın içerisinde 1 g/l sakkarin barındıran kaplama banyosu olduğu görülmektedir. Hem kaplamaların hem de altlığın, NaCl çözeltisine maruz kalmasıyla negatif yönde hızlı bir düşüş yaşadığı ve belirli bir süre sonra stabilize olduğu açıktır. Korozyon ortamına maruz kaldığında en sert düşüş kaplamanın olmadığı numunede olmuştur.

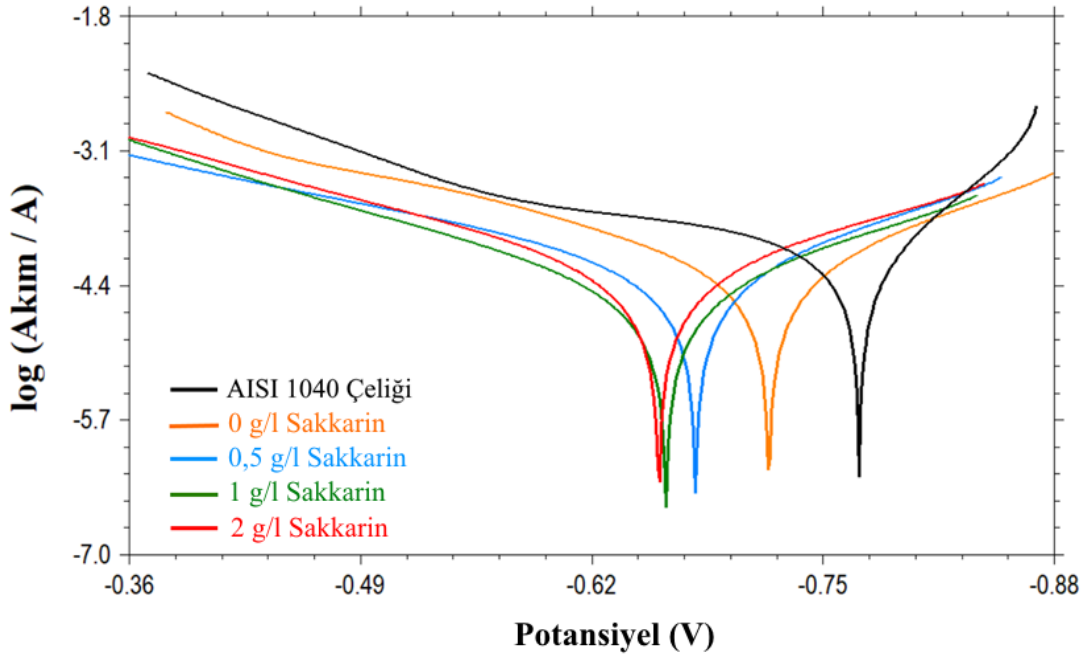
Başlangıçta Ni-Cr kaplama iyi bir potansiyel değeri verse de, zamanla potansiyelinde düşüş oldukça fazla olmuştur. Sakkarin ilaveli banyolar başlangıçta düşen potansiyel değerlerine rağmen hızlı bir şekilde korozyona karşı tabaka oluşturarak, korozyon oluşumuna karşı malzemeyi korumuştur. Sonuç olarak, sakkarinin korozyona karşı artan direncinin ana nedeni olarak korozyona karşı inert bir fiziksel bariyer tabakası oluşturmuş olmasına atfedilebilir. Ancak tane sınırlarında biriken kükürtlerin varlığı, belirli seviyede olduğunda korozyona karşı olumlu sonuçlar verir iken, fazlalığı olumsuz korozyon sonuçlarına doğru dönmektedir. Bu durum, Ni-Cr alaşımının aktif alanının sakkarin ilavesiyle azaltılmasıyla açıklanabilir (Hassani ve diğerleri, 2008; Sekar, 2015; Tebbakh ve diğerleri, 2015; Wasekar ve diğerleri, 2016).



Şekil 4.19. Farklı sakkarin konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr alaşım kaplamaların OCP eğrileri

Altlık malzeme, Ni-Cr alaşımli kaplama ve sakkarin katkılı kaplamaların korozyon davranışı % 3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Üç farklı korozyon testinden ilki olan Tafel ekstrapolasyon yönteminde korozyon akımları (I_{kor}), korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve korozyon hızları belirlenmiştir. Şekil 4.20'de tafel eğrileri, Çizelge 4.16'da korozyon akımları, korozyon potansiyelleri ve korozyon oranları verilmiştir. Şekil 4.20 ve Çizelge 4.16'ya göre, sakkarin ilaveli veya ilavesiz tüm kaplamaların altlık malzemeye göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ni-Cr alaşımli kaplamanın korozyon

potansiyeli, AISI 1040'a göre 51 mV pozitif tarafa kaydırmıştır. Ayrıca kaplama banyosuna eklenen sakarin kaplama korozyon direncini arttırmıştır. Sakarin ilaveli tüm banyoların tafel eğrileri ve korozyon oranları, kaplamasız ve çelik altlığa göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak banyoya eklenen sakkarin artışıyla birlikte korozyon direncindeki artış doğrusal değildir. Banyoya 1 g/l sakkarin ilave edilen banyo en iyi sonuçları verirken, banyoya daha fazla eklenen sakkarin ile korozyon direncinde azalma olmuştur. Optimum koşul olan, 1 g/l sakkarin katkılı alaşım kaplamanın direnci, AISI 1040 çeliğinin korozyon direncinden yaklaşık üç kat daha yüksektir. Alaşım banyosuna eklenen sakkarin katot yüzeyine adsorbe ederek aktif yüzey alanını azaltır ve hidrojen oluşum reaksiyonlarını engeller. Ni-Cr alaşım matrisinde dağılmış olan sakarin parçacıkları, kinetiklerini etkileyerek korozyona neden olan anodik ve katodik elektrokimyasal reaksiyonları azaltır. Bu durum, anodik çözünme mekanizmasının varlığını ve katodik hidrojen oluşum reaksiyonlarındaki değişimini göstermektedir. Ayrıca korozyon direncinde ki değişimin temel sebebinin sakkarin ilavesi ile kaplama yüzeyinde var olan boşlukların, çatlakların ve mikron boyuttaki boşlukların doldurulması olarak açıklanabilir. Kaplama içerisinde yer alan aditivler bahsedilen olumsuzlukları gidererek fiziksel bir bariyer oluştururlar ve reaktif bölgeleri kısmen bloke ederek katodik reaksiyonları azaltırlar (Y. Wang ve diğerleri, 2016). Sakkarin ilavesi ile korozyon direncinin iyileşmesinin ikinci bir nedeni olarak ise; kaplamanın daha kompakt olması nedeniyle daha az delinebilir hale gelmesini sağlayan tane sınırlarına yerleşmiş sakkarin varlığı olarak gösterilebilir (Sekar, 2015; Tebbakh ve diğerleri, 2015). Tafel ekstrapolasyon metodundan elde edilen sonuçlara göre 1 g/l sakarin içerikli Ni-Cr kaplamaların korozyon direnci, optimize edilmiş bir sonuç olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.20. Farklı sakkarin konsantrasyonlarında depolanmış kaplamaların Tafel eğrileri

Çizelge 4.16. Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiş korozyon verileri

	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon hızı (mm/yıl)
AISI 1040	-770	91,73	1,08
Ni-Cr	-719	65,18	0,77
0.5 g/L Sakkarin	-678	58,26	0,68
1 g/L Sakkarin	-662	38,18	0,44
2 g/L Sakkarin	-658	56,53	0,66

EIS sonuçlarının modellenmesinde ve korozyonu daha iyi yorumlayabilmek için Resim 4.7'de yer alan elektrik devresi kullanılmıştır. Ni-Cr alaşım kaplama ve sakkarin takviyeli kaplamalar için Şekil 4.21'de Nyquist diyagramları verilmiştir. Nyquist diyagramında imajiner kısma daha yakın olan eğriye sahip numunenin korozyon direnci daha yüksektir. Ni-Cr alaşım kaplamanın AISI 1040 çeliğine göre imajiner kısma yakın olduğu Şekil 4.21'de açıkça görülmektedir. Ayrıca sakkarin ilavesi olan tüm numunelerin alaşım kaplamaya nazaran imajiner kısma daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum substrate ile kaplamalar arasında bariyerin varlığını ispatlamaktadır.

Nyquist diyagramlarında daha geniş çapa sahip olan numune eğrisinin korozyon direncinin de daha büyük olduğu bilinmektedir (Wu ve diğerleri, 2017). Şekil 4.21'de en büyük çap

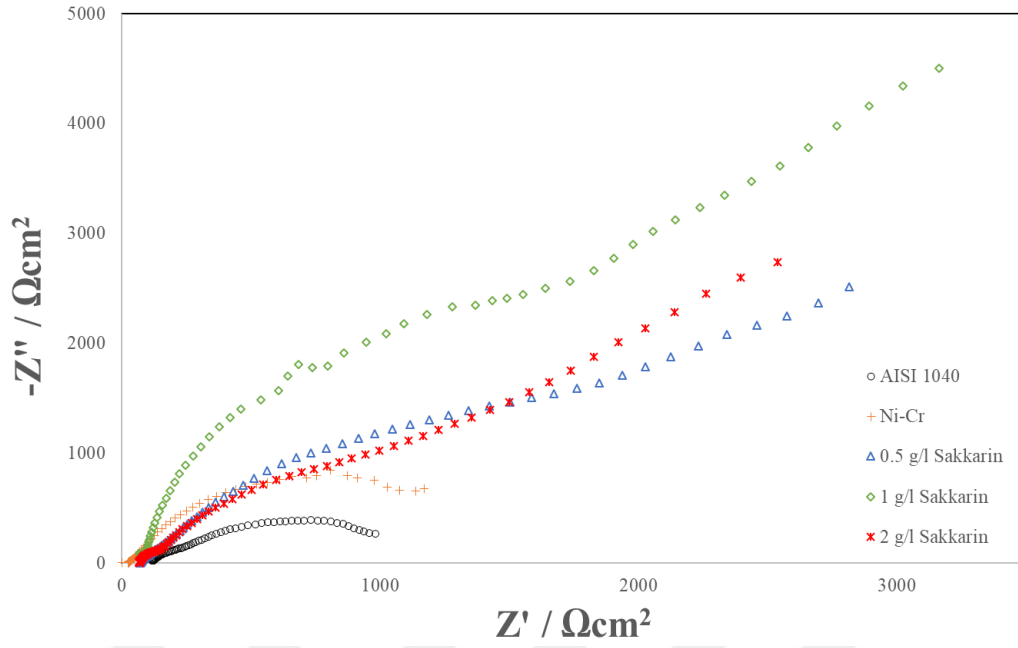
değerine sahip olan numunenin hem tafel hem de OCP korozyon deneylerinde olduğu gibi 1 g/l sakkarin katkılı numunenin olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 22'de empedans modül grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre artan empedans modülünün daha iyi korozyon dayanımı verdiği bilinmektedir (Tozar ve Karahan, 2018a). Bu açıklamaya göre Nyquist diyagramında olduğu gibi en büyük empedans modülüne sahip numunenin 1 g/l sakkarin içeren banyo, en düşük değere sahip olanın ise AISI 1040 substrate olduğu görülmektedir. Numunelerin tamamında empedans değerinin düşüşü frekans artışı ile birlikte keskin bir şekilde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte artan frekans değeri ile birlikte empedans değerleri stabil hale dönmüştür. Bu bölgede ise sakkarin ilaveli numuneler birbirlerine oldukça yaklaşmışlardır. Şekil 23'de Bode diyagramı verilmiştir. Diyagrama göre 2 g/l sakkarin ilaveli numune dışında tüm numunelerin faz açıları orta frekans bölgesine doğru artış gösterirken düşük frekans bölgesine doğru azalma eğilimi göstermiştir. Ancak 2 g/l sakkarin ilaveli numunede orta frekans bölgesindeki düşüş diğerlerine göre erken kesilip düşük frekans bölgesinde ikinci bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum kaplama üzerinde ikinci bir direnç noktasının oluştuğunu göstermektedir (Tozar, 2012). Tüm kaplamalar içerisinde 1 g/l sakkarin takviyeli kaplama en iyi kapasitif özelliklere sahip olmuştur. Bu durumun altlık ile kaplama arasında var olan bariyer mekanizmasını koruduğunu göstermektedir. Ayrıca bu durum tafel ve OCP korozyon deneyleri ile uyusmaktadır. EIS diyagramlarına eşdeğer olarak çizilen devre Şekil 4.24'de verilmiştir.

Çözelti direnci (R_s), elektrot reaksiyonlarının yük transfer direnci (R_p) ve çift katmanlı ideal olmayan kapasitans (C_p) değerleri EIS verileri ile hesaplanarak Çizelge 4.17'de verilmiştir. Yüzey şekil değişimleri C_p değerlerinde artışa sebep olmuştur. C_p değerlerinin artması yüzeyin şekli ile alakalıdır. Mikro çatlak yoğunluğunun fazla olması, düz olmayan bir yapı daha yüksek temas alanına işaret eder. Çizelgede görüldüğü üzere en iyi C_p değerini 1 g/l sakkarin ilaveli numune vermiştir. Sakkarin ilavesi C_p değerlerini aşağıya çekmiştir. Ancak Ni-Cr alaşım kaplamadaki çatlak varlığı numunenin en yüksek C_p değerine sahip olmasına sebep olmuştur.

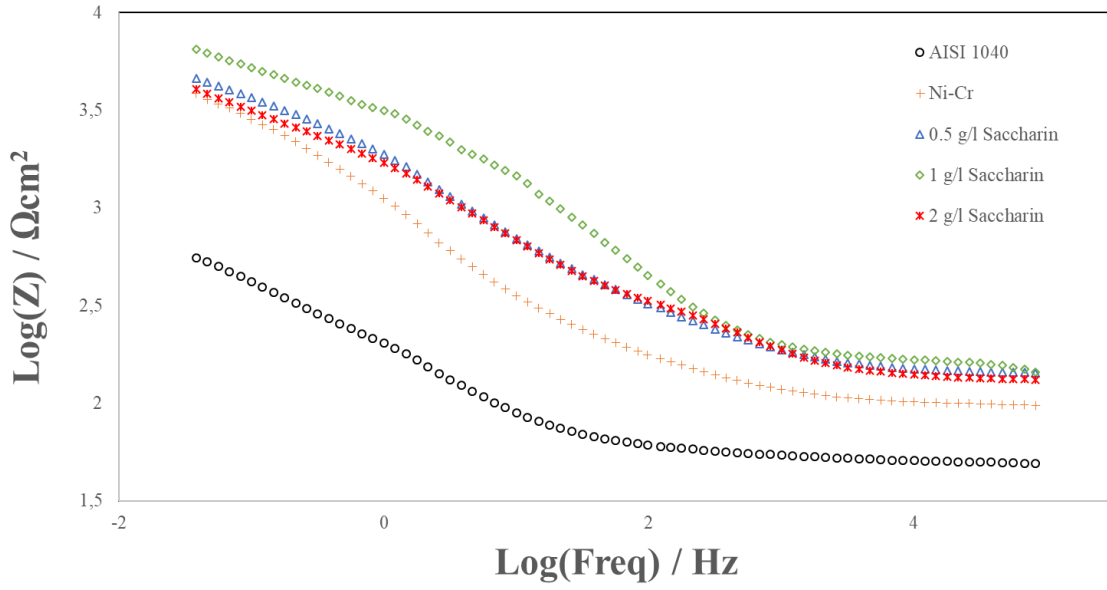
Çizelge 4.17. AISI 1040, Ni-Cr ve sakkarin ilaveli kaplamalar için eşdeğer devre parametreleri

	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	n	$Y_o (10^{-4})$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.sn$)	C_p ($\mu F/cm^2$)
AISI 1040	214	2328	0,42	5,85	89,6
Ni-Cr	161	2615	0,53	6,08	91,8
0,5 g/l Sakkarin	195	4371	0,67	2,95	33,4
1 g/l Sakkarin	145	5520	0,67	2,70	32,9
2 g/l Sakkarin	166	5472	0,59	2,67	34,7

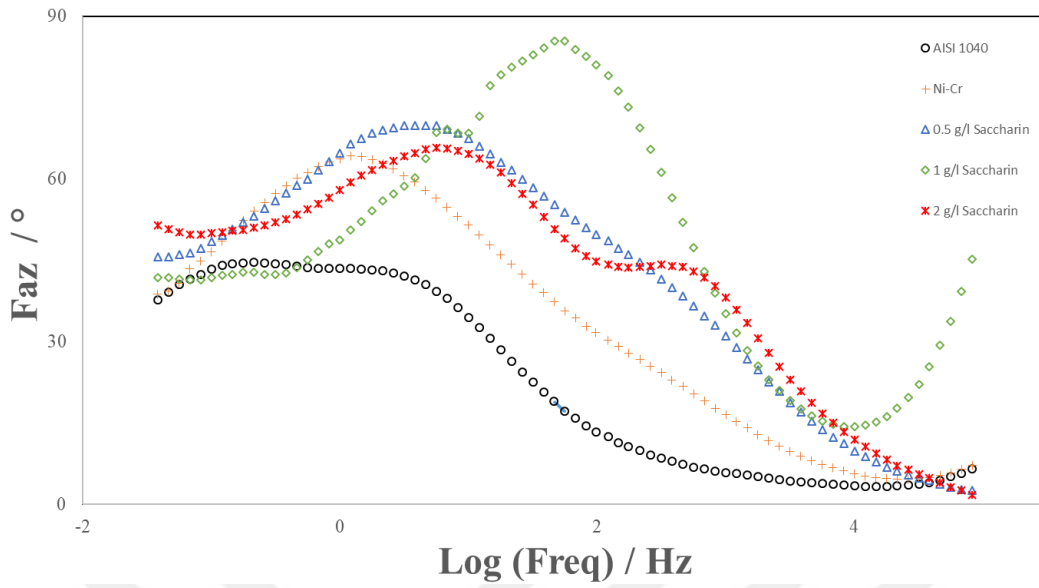
EIS diyagramlaram özeti olarak; elde edilen tüm kaplamaların çelik altlığa göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Ni-Cr alaşım kaplaması her 3 diyagramda görüleceği üzere AISI 1040 çelik altlığa göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca sakkarin takviyesi kaplama korozyon dirençlerini olumlu yönde geliştirmiştir. Ancak takviye miktarının artması bir noktadan sonra (>1 g/l sakkarin) korozyon dirençlerinde düşüşe sebep olmuştur. Sonuç olarak, kaplamalar aşındırıcı ortamın altlığa ulaşmasını engelleyerek altlık malzemeyi korozyona karşı iyi bir şekilde korumuştur. Sakkarin ilavesi ile yüzeydeki çatlaklara biriken sakkarinler ile boşlukların doldurulduğu ve fiziksel bariyer oluşturdukları söylenebilir. Ayrıca tane sınırlarına iyi dağılan sakkarinlerin kusurları azaltması ve kaplamayı daha kompakt daha az geçirgen yaptığını belirtilebilir. Kaplamanın uniform olması kaplamanın mukavemetinde artışa neden olur ve matris çözülümünü inhibite ederek kaplama korozyon dirençlerinde artışa sebep olur. Bu noktadan sonra artan sakkarin miktarının korozyon direncinde düşüşe sebep olması ile ilgili olarak ise, kaplama içerisinde oluşan iğne deliği boşlukların varlığı söylenebilir. Bu durumun varlığı Resim 4.2'de verilen SEM resimleri ile, daha kompakt yüzey elde edilmesi ve 2 g/l sakkarin ilavesi ile oluşan iğne deliği boşlukların varlığı, bu çalışmada desteklenmektedir. Ayrıca elde edilen tüm korozyon diyagramları sakkarin ilavesi ile kaplama geçirgenliğinin daha aza indiğini ispatlamaktadır.



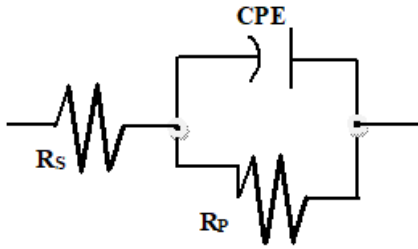
Şekil 4.21. Kaplamaların empedans spektroskopisi Nyquist diyagramları



Şekil 4.22. Kaplamaların empedans spektroskopisi modül grafikleri



Şekil 4.23. Kaplamaların empedans spektroskopisi bode diyagramları



Resim 4.7. Eşdeğer devre

4.3. Ni-Cr/hBN Kompozit Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

hBN'nin üstün özelliklerinden ve Ni-Cr kaplamalara henüz hBN'nin uygulanmamış olmasından dolayı bu çalışma AISI 1040 çelik altlığı üzerine farklı hBN katkıları ile biriktirilen Ni-Cr/hBN kaplama tabakalarının sertlik, aşınma ve korozyon davranışlarına etkisi incelenmesine üzerine olmuştur.

Kaplama bileşenlerinin seçimi literatürdeki tribokorozitif ve termomekanik üzerine olan kaplama çalışmaları incelenerek Ni-Cr ve takviye olarak ise nano boyutlu hBN parçacık olmasına karar verilmiştir. Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurularak banyo bileşenleri belirlenmiştir (Çizelge 4.18) (Bahrami Mousavi ve diğerleri, 2012). Banyo elektrodopolama şartları Çizelge 4.9'da verilen koşullar kullanılmıştır. Tüm banyolar hBN seramik parçacıklarının askıda kalması ve boyutunu küçültmek için, daha homojen dağılım

göstermesi ve olası topaklanmayı engellemek için (Allahyarzadeh ve diğerleri, 2016a; García-Lecina ve diğerleri, 2012; Lajevardi, Shahrabive Szpunar, 2013) elektrodepolama işlemi öncesi ultrasonik karıştırıcı ile 0,5 döngü değeri ve %50 genlik değerlerinde 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Kaplamanın kalitesinde altlık malzemesinin yüzey temizliği oldukça önemlidir. Bu yüzden kaplama yüzeyleri iyi bir şekilde temizlenmiştir.

Çizelge 4.18. Banyo bileşenleri

Banyo çözeltisi	Miktarı	Fonksiyonu
NiSO ₄ .7H ₂ O (Nikel Sülfat)	50 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
NiCl ₂ .6H ₂ O (Nikel Klorit)	45 g/L	Ni ²⁺ kaynağı
CrCl ₃ . 6H ₂ O (Krom Klorit)	75 g/L	Cr ³⁺ kaynağı
H ₃ BO ₃ (Borik asit)	50 g/L	Engelleyici ajan
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik asit)	70 g/L	Engelleyici ajan
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (Sodium Citrate dihydrate)	105 g/L	Kompleks yapıcı ajan
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (SDS)	0.2 g/L	Islatıcı ajan
hBN Nanoparçacıkları	0, 5, 10, 20, 30 g/L	

Kaplamalar 200 mA/cm² sabit akım ile biriktirilmiştir. Elektrodepolama için 200 mL elektrolit içeren Watt tipi banyo kullanılmıştır. Altlık olarak 15x15x5 mm ölçüleri kullanılmıştır. Banyo pH değeri, H₂SO₄ veya NaOH ilave edilerek 2,5'e ayarlanmıştır. İşlem sırasında elektrolit sıcaklığı 40 ± 1 ° C olarak ayarlanmıştır.

Ni kaynağı olarak banyoya nikel sülfat ve nikel klorit eklenmiştir. Krom kaynağı olarak ise krom klorit kullanılmıştır. Banyoya eklenen borik asit ve sitrik asitin görevi kompleks yapıcı pH düzenleyicidir. Metal iyonları ile birleşen borik asit, metal sitrat komplekslerini oluşturur. Katot yüzeyine giren sitrat iyonları, hidrojen çıkışını bariyerleyerek pH'ı düzenler. (Tozar, 2012).

Seramik parçacıkları (hBN) elektrolit içerisinde eklendiğinde, topaklanma, ıslanmama ve süspansiyon edilememe gibi çeşitli sorunlara sebebiyet vermektedir. Elektrolit içerisinde hBN tozlarının tutunabilmesi için yüksek devirlerde karıştırma gerekmektedir. Ancak karıştırmaya rağmen parçacıklar topaklanarak elektrolit askıda kalmadan ziyade yüzeyde yüzer duruma gelmektedirler. Bu olumsuz durumun önüne geçilmesi için elektrolit içerisine surfaktant (SDS) ilave edilmiştir. Genel olarak surfaktantlar hidrofobik ve

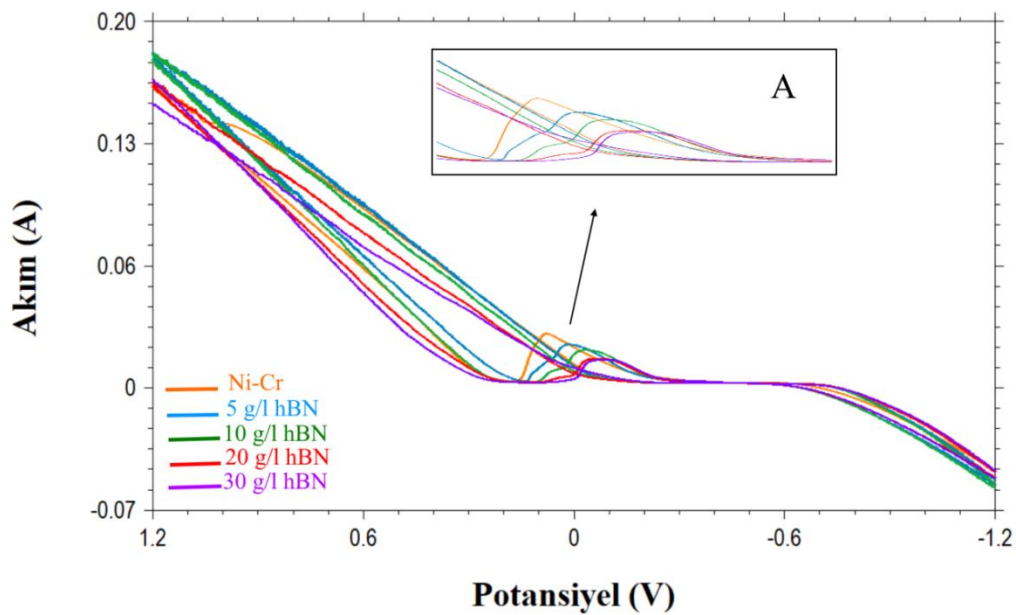
hidrofilik olmak üzere iki kısımdan oluşurlar. Hidrofilik kısmı su moleküllerine tutunarak, elektrolit içerisindeki parçacıkların asılı kalmalarına olanak tanır. Hidrofobik kısmı ise parçacıklara tutunmaktadır. Özetle surfaktantlar parçacıkların elektrolit içinde kalmasına ve parçacıkların metal ile birlikte eş depolanmasına yardımcı olurlar.

Parçacıklar, bileşimleri ve kristalografik fazlarının yanı sıra boyutları, yoğunlukları ve şekilleri ile karakterize edilebilir. Çözeltideki partikül miktarı artarsa, tortudaki partikül içeriğinin de belirli bir noktaya kadar artacağı yaygın bir gerçektir (Saraloğlu, Karakaya ve Konca, 2009; Chang, Chang ve Lin, 1998; Huang ve Xiong, 2008). Belirli noktadan kasıt banyo içerisinde askıda kalabilecek maksimum partikül miktarını ifade eder. Doyum noktasından daha fazla olması durumunda topaklanmalar ve askıda kalma problemleri oluşur. Ayrıca bu topaklanan partiküller altlık üzerine taşınır ise yapışmayı olumsuz etkilediği gibi oluşan tanelerde de irileşmeleri meydana getirir. Ayrıca kaplama banyosu içerisinde artan parçacık ile biriktirilen parçacığın yüzdesinde ciddi bir artış olması beklenir (Ramalingam, Muralidharan ve Subramania, 2009). Bununla birlikte, birlikte biriken parçacık miktarındaki artış, elektrolite yüklenen partikül miktarı ile nicel olarak karşılaştırılabilir değildir. Örneğin Ramalingam ve diğerleri (2009) çalışmalarında 10 ve 30 g/l TiO_2 eklemelerine rağmen kaplamada biriktirilen TiO_2 miktarında 2 katı artış olduğunu bildirmişlerdir (Akarapu, 2011). Aynı şekilde banyo içerisine eklenen parçacıkta önemlidir. Örneğin, Akarapu (2011) çalışmasında aynı oranlarda ve şartlarda biriktirilen Al_2O_3 'e göre üç kat daha fazla TiO_2 'in Ni matrisi ile kompozit biriktirildiğini bildirmişlerdir. Altlık üzerine biriktirilen kaplamalarda, Guglielmi'nin bildirdiği adsorpsiyon modeli parçacık biriktirme mekanizması hakkında bilgi verebilir. Bu modele göre zayıf van der Waals kuvvetleri ile parçacıklar katot yüzeyine gevşek bir şekilde absorbe olur ve kaplama ile anyonlar arasında etkili olan Coulomb kuvveti ile parçacıklar matris içerisinde hapsolür (Akarapu, 2011; Ramalingam ve diğerleri, 2009). Bu bağların güçlü ya da zayıf olması matrisin yeterince biriktirilmesi ve parçacıkların tamamını hapsedebilmesi ile doğrudan alakalıdır. Bu ideal durumunun sağlanması ise banyo içerisine eklenen parçacığın çeşiti, konsantrasyonu ve banyo şartlarının optimizasyonu ile mümkündür. Kaplama içerisinde barındırabileceği maksimum parçacık sayısına ulaşamazsa, sertlik ve aşınma direnci gibi mekanik özelliklerinde en yüksek seviyeye ulaşamaz. Gereğinden fazla parçacık biriktirilmesi durumunda ise bağların zayıf kalması ve parçacıkların birbirleri üzerinden kayması sonucu ile hem yüzey özelliklerinde olumsuzluklar hem de mekanik özelliklerinde düşüşler meydana gelebilir. Kaplama

içerisine eklenen parçacık ile kompozit kaplama oluşturulmasında miktarın optimizasyonu önemlidir ve tezin bu bölümünde araştırılmıştır.

4.3.1. Depolama banyolarının dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Üretilen kompozit Ni-Cr/hBN kaplamaların elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile belirlenmiştir. Şekil 4.24’de CV sonuçları gösterilmiştir. -0.8V civarında indirgenmenin, yani depolanmanın başladığı, akımın ani bir şekilde değişiminden görülebilmektedir. Pozitif tarafta çözünme piki bir veya birden fazla olabilir. Yapılan çalışmada tüm banyolar için bir adet pik gözlenmiştir. Bu da banyonun stabil olduğunu gösterir. A kesiti incelenerek toplam biriktirilen metal miktarı ve korozyon dirençleri hakkında fikir sahibi olunabilir. Metal biriktirmenin az olması durumunda çözünme tepe yüksekliği (peak) daha düşük olur. Buna göre en fazla biriktirmenin hBN nanoparçacıkları içermeyen numunede gerçekleştiği söylenebilir. hBN nanoparçacıklarının eklenmesi ile metal biriktirme miktarı arasında tersine bir seyir görülmektedir. Çözünme piki akım olarak daha düşük değerde ise korozyon direncinin daha iyi durumda olması beklenir (Ünal ve Karahan, 2018b). Bu durumda hBN nanoparçacıklarının eklenmesi ile korozyon direncinde artış olması beklenmektedir. CV grafiklerinin negatif tarafında spesifik bir sıra yoktur, hBN partikülleri elektrolit tarafından tamamen ıslanamadığından, kaplama banyoları tutarlı davranış gösterememektedir.

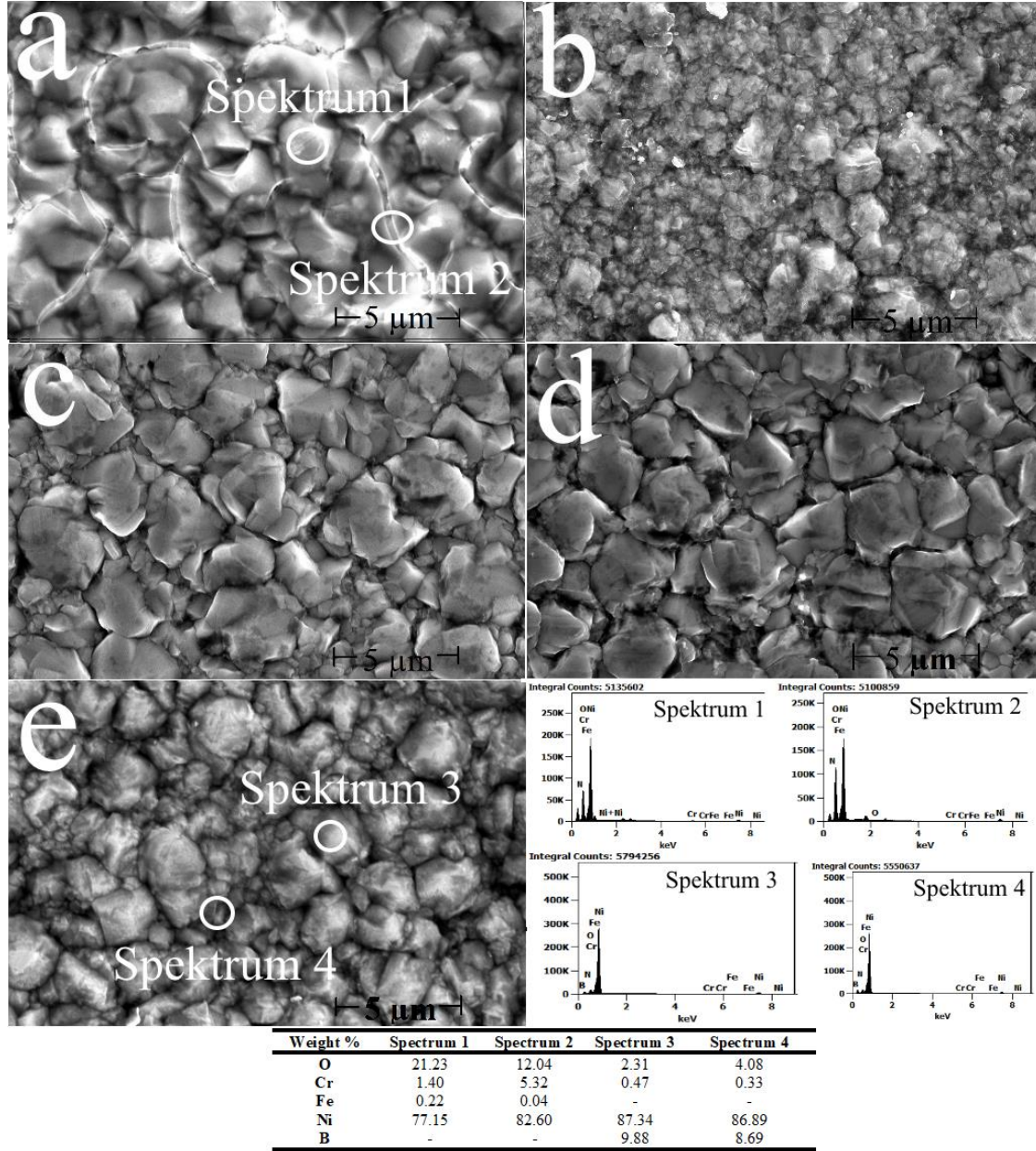


Şekil 4.24. Banyolardan elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri

4.3.2. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)

Resim 4.8'de Ni-Cr alaşım kaplamanın ve hBN nanoparçacık takviyesi yapılmış numunelerin SEM resimleri ve bazı numunelerden alınan (Ni-Cr ve 30 g/l hBN) EDS analizleri verilmiştir. Şekilde en dikkat çeken nokta Ni-Cr alaşım kaplamaların (Resim 4.8a) mikro çatlaklar içeriyor olmasıdır. Surviliene ve diğerleri (Surviliene ve diğerleri, 2012) Ni zengini ve Cr zengini kaplamaları elde ettikleri çalışmalarında, özellikle Ni zengini kaplamalara göre Cr zengini kaplama bölgelerinde nano ölçek çatlak morfolojisine sahip yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde Tavoosi ve Baharimi (Tavoosi ve Baharimi, 2017) sert Cr'un varlığının depolama parametrelerinden bağımsız olarak genellikle mikro çatlaklara sebep olduğunu belirtmişlerdir. Aghdam ve diğerleri (Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015) ise kaplamalarda Cr'un varlığı nedeniyle oluşan çatlak ağlarının karakteristik bir özelliği olduğunu bildirmişlerdir. Elektrodopolama esnasında kaplamada oluşan iç gerilmeler hidrojen salınımına neden olarak çatlakları oluştururlar. Genel olarak çatlakların oluştuğu bölgeler Cr birikintisinin daha yüksek olduğu bölgelerdir (Ghaziof, Raeissive Golozar, 2010; Huang ve diğerleri, 2009; Ibrahim, Watson ve Gawne, 1997). Resim 4.8a'da görüldüğü üzere Ni-Cr kaplamada önceki çalışmalarda rastlanıldığı şekilde çatlaklar gözlenmiştir. Yapılan EDS analizlerine göre ise çatlaklı bölgede diğer bölgelere göre Cr miktarının daha yüksek olduğu (ağırlıkça %5,2) tespit edilmiştir (Bölge 2). Ancak çatlakın oluşmadığı bölgelerde ise bu miktar %1.40 civarındadır. Bu durum Cr miktarının artışı ile iç gerilmelerin arttığını ve çatlaklara sebep olduğunu doğrulamaktadır. Ancak bu olumsuz durum banyo içerisine eklenen hBN ile iyileştirilmiştir. Resim 4.8b-Resim 4.8e'de görüldüğü gibi Ni-Cr alaşım kaplamalarda oluşan çatlaklı yapılar tamamen yok olmuştur. Morfolojik olarak daha düzgün yüzeyler elde edilmiştir. Bu durum sulu çözelti içerisine eklenen hBN nano parçacıklarının ince mikroyapısı ve çatlaksız bütünlüğü nedeniyle korozyon oluşumuna karşı etkili bir engel görevi görebileceğini doğrulamaktadır. Önceki çalışmalar kaplamalarda bulunan parçacık varlığının poroziteyi iyileştirdiği ve çatlakları kapattığı konusuna ışık tutmaktadır (Mohamed ve Golden, 2016; R. a. Shakoor ve diğerleri, 2014; Szczygieł ve Kołodziej, 2005). Başka bir şekilde söylenecek olursa, kaplama banyosuna eklenen hBN nanoparçacıkları kaplama içerisine gömülerek fiziksel bir bariyer oluşturmuşlardır. Tane sınırlarına iyi dağılan nanoparçacıklar kaplama kusurlarını kapatarak kompakt ve daha az geçirgen hale gelmiştir. Ancak sulu çözeltiye eklenen hBN nanoparçacık miktarı arttıkça tanelerde

büyümler meydana gelmiştir. Bu durum Ni ve Cr iyonlarının daha fazla nanoparçacık taşıdığı ve bunun sonucunda da topaklanma miktarının arttığını kanıtlar niteliktedir.



Resim 4.8. Kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) Ni-Cr b) 5 g/l hBN c) 10 g/l hBN, d) 20 g/l hBN, e) 30 g/l hBN

4.3.3. Faz analizleri (XRD çalışmaları)

Şekil 4.25’de Ni-Cr alaşım kaplamanın ve hBN eklenmiş kompozit kaplamaların XRD analizleri gösterilmektedir. Elde edilen tepe noktalarının sahip oldukları açılar ve DB card numaraları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Grafikte en fazla dikkat çeken nokta

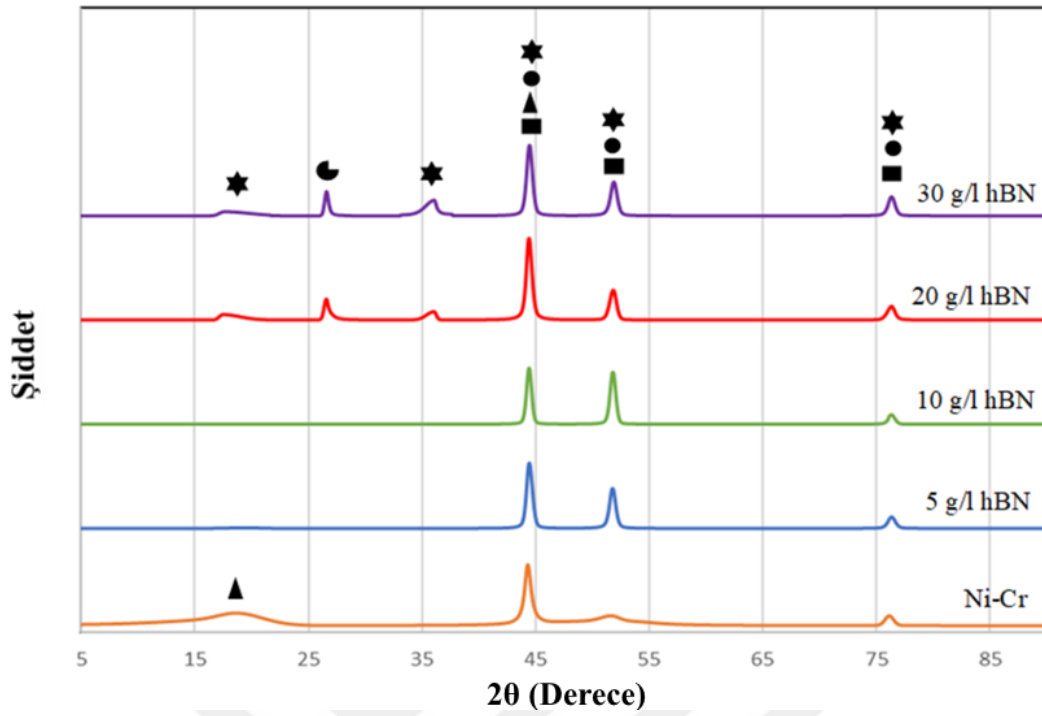
nikele özgü kırınım zirvelerinin varlığını korumasıdır. Tüm numunelerde en yoğun pik (1 1 1) piki olmuştur. Ni piklerinin oluştuğu 2θ değerine denk gelen yaklaşık 44,5, 51,8 ve 76,3 derecede $(\text{Ni}_2\text{Cr}_{23})_{0.16}$ alaşımına rastlanmıştır. Bu pikin varlığı literatürle uyumludur (Suswanto, Muhammad Suchaimi, Hariyati Purwaningsih, Rochman Rochiem, 2017). Aynı zamanda Ni-Cr kaplamada elde edilen Cr (1 0 0) piki hBN takviyesi ile kaybolmuştur. Ayrıca Ni-Cr alaşım kaplamasında (2 0 0) piki daha az yoğun ve geniş iken hBN ilavesi ile bu pikin yoğunluğu artmış ve genişliği azalmıştır. Bu durum hBN ilavesinin kristal yapı üzerinde etkisinin olduğunu gösterir. hBN nanoparçacık ilavesinin en belirgin özelliği, miktarının artması ile $26,6^\circ$ 'de görülen (0 0 2) ana yansıma pikinin belirginleşmesidir. Birçok araştırmacı hBN ilaveli elektrodepolama işlemi sonucunda bu piki görüntülemişlerdir (Du ve diğerleri, 2011, 2010; S. Zhang ve diğerleri, 2008). Özellikle 20 g/l hBN'den sonra bu pik açık bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda hBN pikinin belirginleşmesi ile birlikte $17,5$ ve $36,1^\circ$ 'de iki yeni pik daha oluşmuştur. Bu pikler $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ alaşımına ait olduğu tespit edilmiştir (Mei Zhang ve diğerleri, 2019). Bu durum hBN varlığının kaplama içerisinde yer edindiğini kanıtlar niteliktedir.

Çizelge 4.20, XRD modelleri verilen numunelerin kristalit tanelerinin olduğunu gösterir. Ayrıca tablo ortalama kristalit tane boyutunun karşılaştırılmasını gösterir. Ortalama kristalit tane boyutlarının belirlenmesinde tüm numunelerde ana pik olan (1 1 1) piki kullanılmıştır.

Ni-Cr alaşımının tane boyutu 32 nm iken banyoya eklenen hBN ile ortalama kristalit tane boyutlarında büyümeler olmuştur. Ancak miktarın artması ile 20 g/l hBN'den sonra taneler yeniden küçülmeye başlamış olsa dahi, en küçük tane boyutu hBN ilave edilmeyen Ni-Cr kaplamadadır. hBN ilavesinin tane boyutlarında çok ciddi değişikliklere sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.19. XRD analizinin bazı özellikleri ve kart numaraları

Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası	Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası
■ Ni	44,4	1 1 1	00-004-0850	▲ Cr	44,4	1 1 1	01-073-9565
	51,8	2 0 0			51,8	2 0 0	
	76,3	2 2 0			76,3	2 2 0	
● $(\text{Cr}_2\text{Ni}_{23})_{0.16}$	44,4	1 1 1	01-077-7616	◆ $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$	44,4	1 1 1	00-027-0125
	51,8	2 0 0			51,8	2 0 0	
	76,3	2 2 0			76,3	2 2 0	
● hBN	26,6	0 0 2	01-071-6179		26,6	0 0 2	



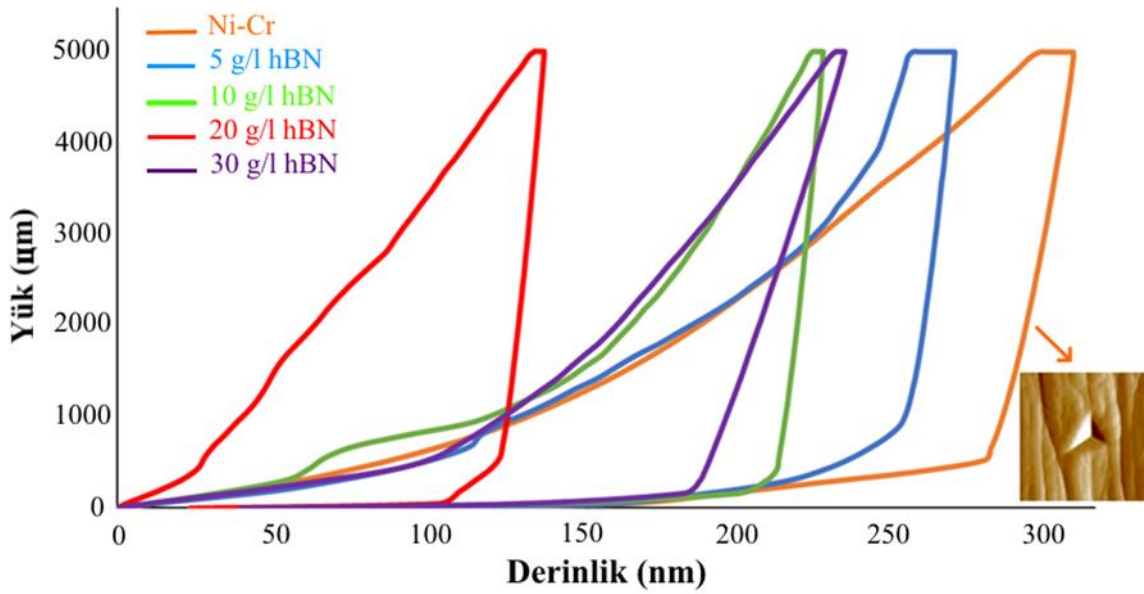
Şekil 4.25. Ni – Cr alaşım kaplama ve Ni – Cr / hBN kompozit kaplamaların X-ışını kırınım desenleri ve DB kart numaraları

Çizelge 4.20. XRD modellerinden elde edilen parametreler

Numune Adı	2θ (der)	FWHM	Tane Büyüklüğü (nm)
Ni-Cr	44,28	0,650	32,42
5 g/l hBN	44,40	0,587	35,81
10 g/l hBN	44,40	0,505	41,63
20 g/l hBN	44,38	0,563	37,35
30 g/l hBN	44,43	0,586	35,85

4.3.4. Sertlik çalışmaları

hBN katkı maddelerinin Ni-Cr alaşımlarının elektrodepolanması üzerindeki etkisini, mekanik özellikler bakımından daha iyi yorumlamak için (Çizelge 4.21), 5 mN yük uygulanarak nanoindentasyon testleri (Şekil 4.26) uygulanmıştır.



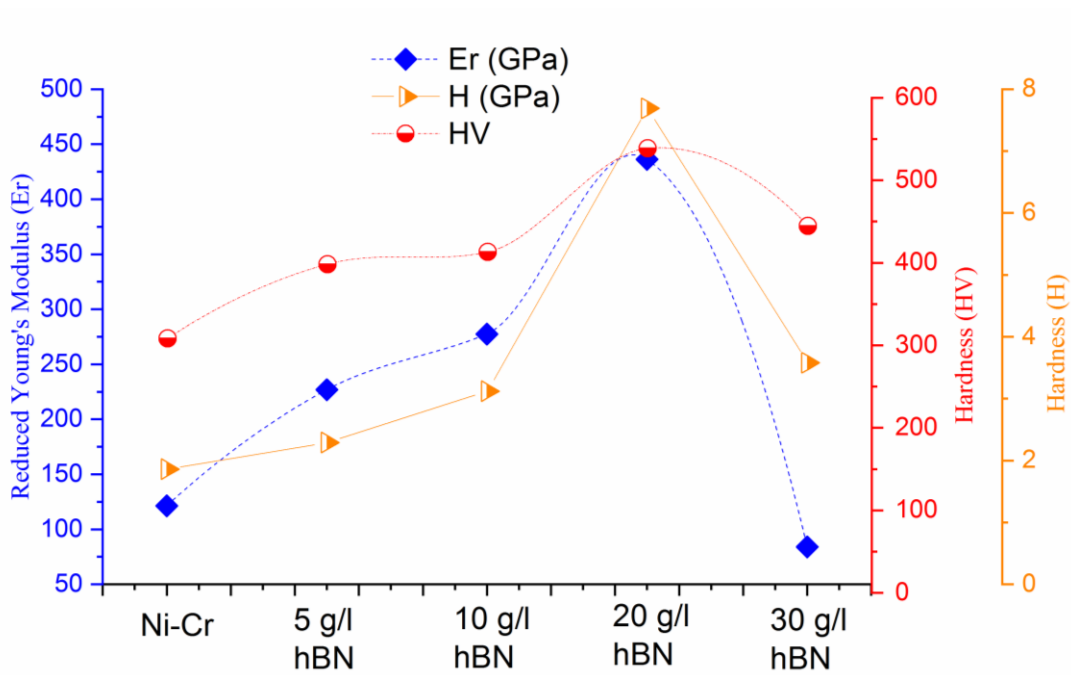
Şekil 4.26. Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr / hBN nano kompozit kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri

20 g/l hBN'deki yük-yer değiştirme eğrileri, 30 g/l hBN ve parçacık eklenmeyen Ni-Cr ile karşılaştırıldığında daha dardır, bu da 20 g/l hBN'nin daha büyük sertlik değerlerine sahip olduğunu gösterir (Çizelge 4.21). Aynı zamanda, görüldüğü gibi yükleme-boşaltma eğrileri arasındaki bölgenin daha dar olması ve böylece kaplamadan yayılan enerjinin azalması anlamını taşır. Bu da, daha yüksek elastisite modülü ile sonuçlanmıştır. Numunelerin mikro- ve nanosertlik değerleri karşılaştırıldığında nanosertlik değerlerinin nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, mikro izin daha ortalama bir sertlik değerini vermesidir, nano izin ise malzemenin daha küçük bir hacmi boyunca alınan sertlik değerini vermesi ve içindeki yerel yükselti mekanizmalarına bağlı olarak sertlikte daha büyük bir varyasyonun elde edilebilmesidir (Güven ve diğerleri, 2019). Başka bir nokta, elastisite modülünün 20 g/l hBN'ye kadar artan katkı maddesi hBN ile artmasıdır. Bununla birlikte, hBN katkı maddeleri 30 g/l hBN'ye yükseldiğinde, kaplamadaki hBN'nin birikmesi nedeniyle elastisite modülü ve sertlik azalır. Benzer durum plazma spray kaplamalarında da belirtilmiş olup bu durumun kaplama bağ kuvvetini zayıflattığı ve aşınma dirençleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Du ve diğerleri, 2011, 2010).

Çizelge 4.21. Tüm numuneler için elastik modül ve sertlik değerleri

	h_c (nm)	P_{max} (μ N)	S (μ N/nm)	A (nm^2)	H_{max} (nm)	E_r (GPa)	H (GPa)	HV
Ni-Cr	297	5009	225	2694102	313	121,37	1,86	308,4
5 g/l hBN	264	5012	379	2187974	274	226,88	2,29	398,2
10 g/l hBN	222	5014	397	1605803	231	277,47	3,12	412,9
20 g/l hBN	130	5018	398	652521	140	436,28	7,69	538,6
30 g/l hBN	205	5013	112	1400260	238	83,98	3,58	444,7

Çizelge 4.21'in daha iyi anlaşılabilmesi için grafik gösterimi Şekil 4.27'de verilmiştir.

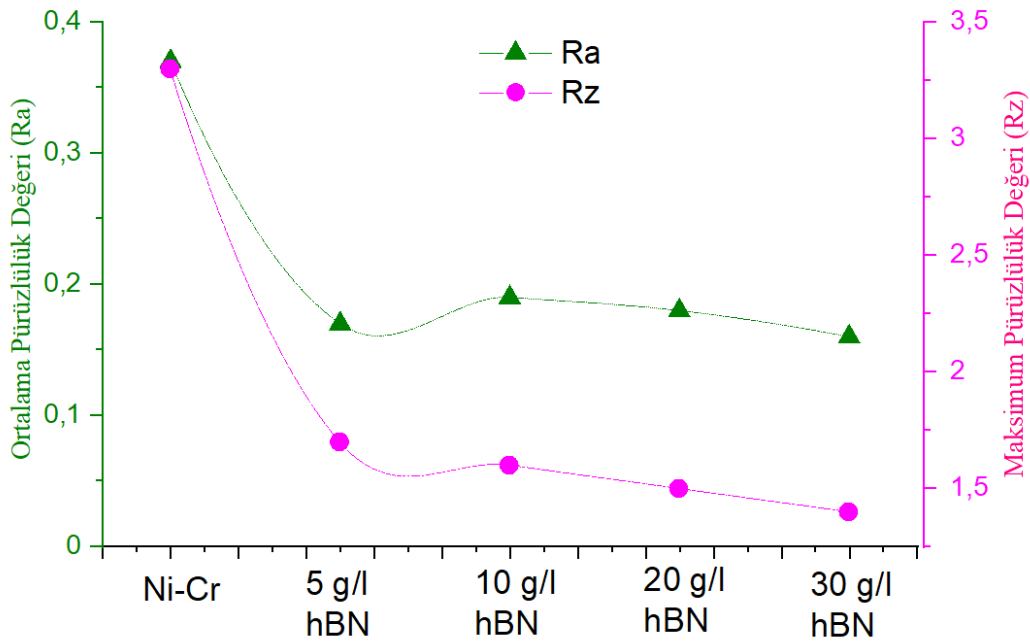


Şekil 4.27. Tüm numuneler için elastik modülün ve mikrosertlik değerlerinin kıyaslanması

Ni-Cr kaplamanın sertlik değerinin 1,85 GPa elastite modülünün ise 121,36 GPa olarak ölçülmüştür. hBN katkısının 5, 10, 20 g/L'ye kadar artışı ile sertlik değerleri ve elastite modüllerinin arttığı hBN eklentisinin 30 g/L artırılması sonucu ise, sertlik değerinin 3,5 GPa'a elastite modülü ise 83,97 GPa düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum kaplama işlemi hBN nano parçacıklarının toplanması ve elektrodepolama işlemi sırasında Ni-Cr iyonlarının toplanmış olan hBN nano parçacıkları taşıyamamasına atfedilebilir. Elastisite modülünün düşüklüğü kaplama ile altlık arasındaki yapışmanın zayıf olduğuna işaret eder. Mikro sertlik deneyleri nanoindentasyon sonuçları ile uyumludur. En büyük sertlik değerini 538 HV ile 20 g/l hBN içeren numunede ölçülmüştür. Ayrıca hBN takviyeli tüm

numuneler Ni-Cr alaşım kaplamaya göre daha iyi sertlik değeri vermişlerdir. Bu da hBN takviyesinin sertlik değerlerine olumlu katkı sağladığını ifade eder.

Şekil 4.28’de elde edilen kaplamaların pürüzlülük değerlerinin karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Ra ve Rz pürüzlülük değerleri incelendiğinde ise Ni-Cr kaplamaya göre hBN takviyeli kaplamaların daha pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun en temel sebebi hBN’in yağlayıcılığı ve aynı zamanda çatlakları doldurmasıdır (Du ve diğerleri, 2010). Kaplama yüzey pürüzlülük sınıfı Ni-Cr kaplama için N4’ün üst sınırlarında iken, kaplama banyosuna hBN takviyesi ile pürüzlülük sınıfı N3’e düşmüştür.

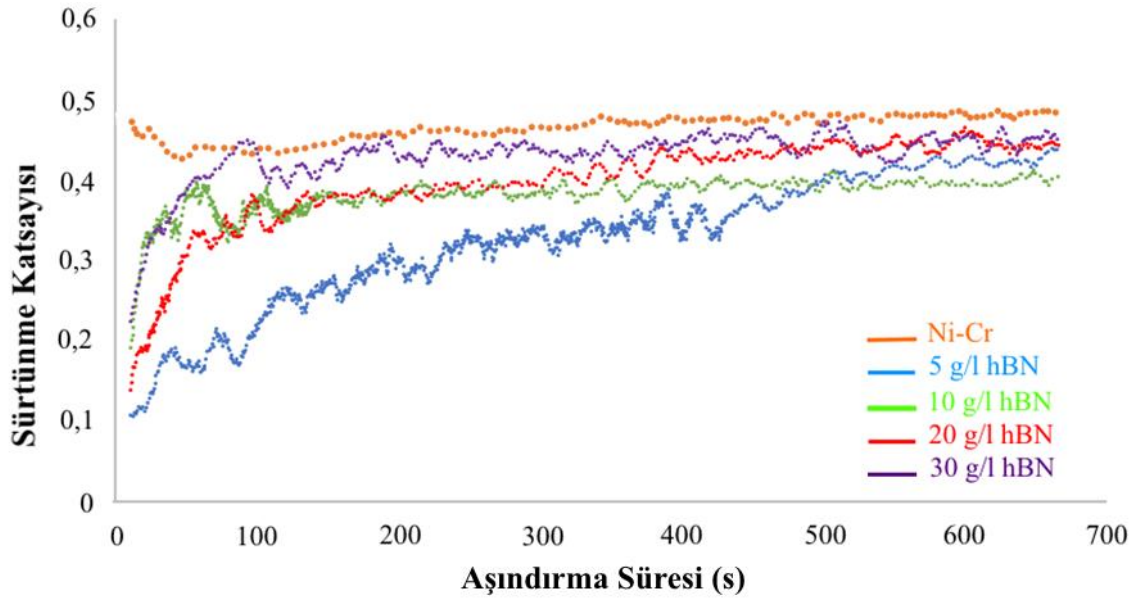


Şekil 4.28. Tüm numunelerin pürüzlülük değerleri

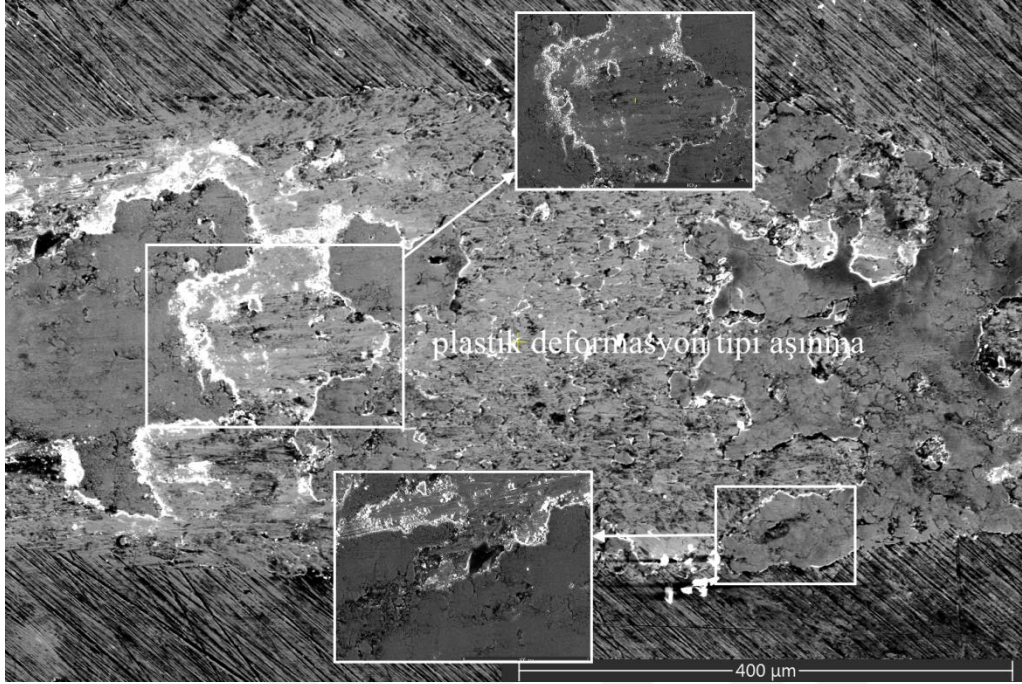
4.3.5. Sürtünme katsayısı ve aşınma analizleri

Şekil 4.29’de, başlangıçta hBN ilaveli tüm numunelerde sürtünme katsayısı değerlerinin 0,1-0,2 aralığından olduğu, kayma mesafesinin artışı ile sürtünme katsayısının artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum kaplama yüzeyinden kopan sert parçacıkların aşınma bilyası ile yüzey arasında aşındırıcı vazifesi görmesi sonucu numunelerin sürtünme katsayıları (COF) değerini arttırmasına bağlanabilir. hBN ilavesiz Ni-Cr alaşım kaplamalı numunede ise, yüksek yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak, sürtünme katsayısının (Şekil 4.29) başlangıçta 0,5 civarında olduğunu ve işlem boyunca da daha düşük bir artış eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak hBN katkılı numunelere kıyasla daha yüksek değerde

bir COF eğilimi sergilemiştir. Sonuç olarak bu durum, SEM resimlerinde de görüldüğü üzere, daha geniş aşınma oluklarını meydana getirmiştir. hBN katkılı numuneler (5 g/l–30 g/l) ile hBN katkısız (Ni-Cr) numunelerin sürtünme katsayısı grafiği karşılaştırıldığında; hBN katkılı numunelerde en yüksek sürtünme katsayısı seyri dahi (30 g/l hBN) Ni-Cr kaplamaya göre (Ni-Cr) daha düşük sürtünme katsayısı seyri izlediği tespit edilmiştir. Bu durum hBN'in yağlayıcı etkiye sahip olması, daha düşük yüzey pürüzlülüğü sağlaması ve Ni-Cr kaplamalardaki çatlakları gidermesine atfedilebilir.

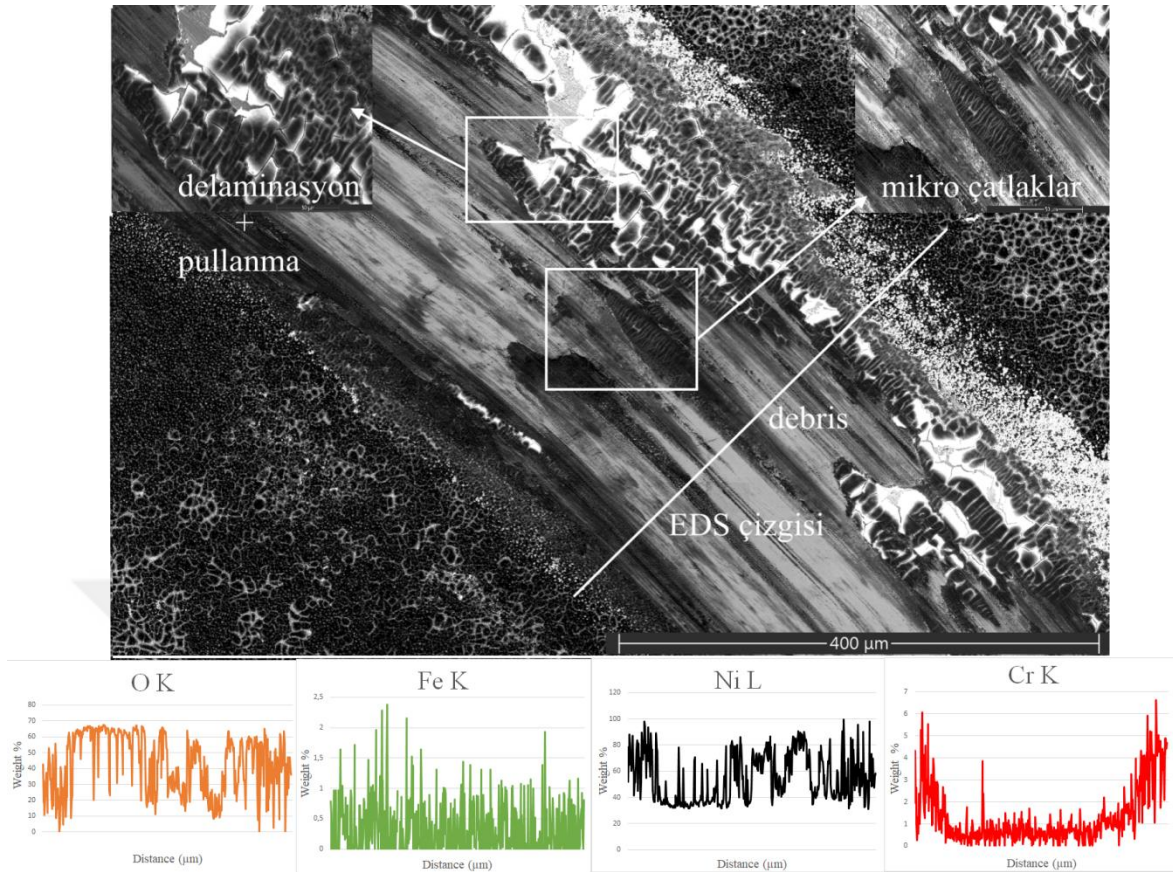


Şekil 4.29. Ni-Cr ve Ni-Cr/hBN kaplamalarının WC bilyaya karşı sürtünme katsayısı



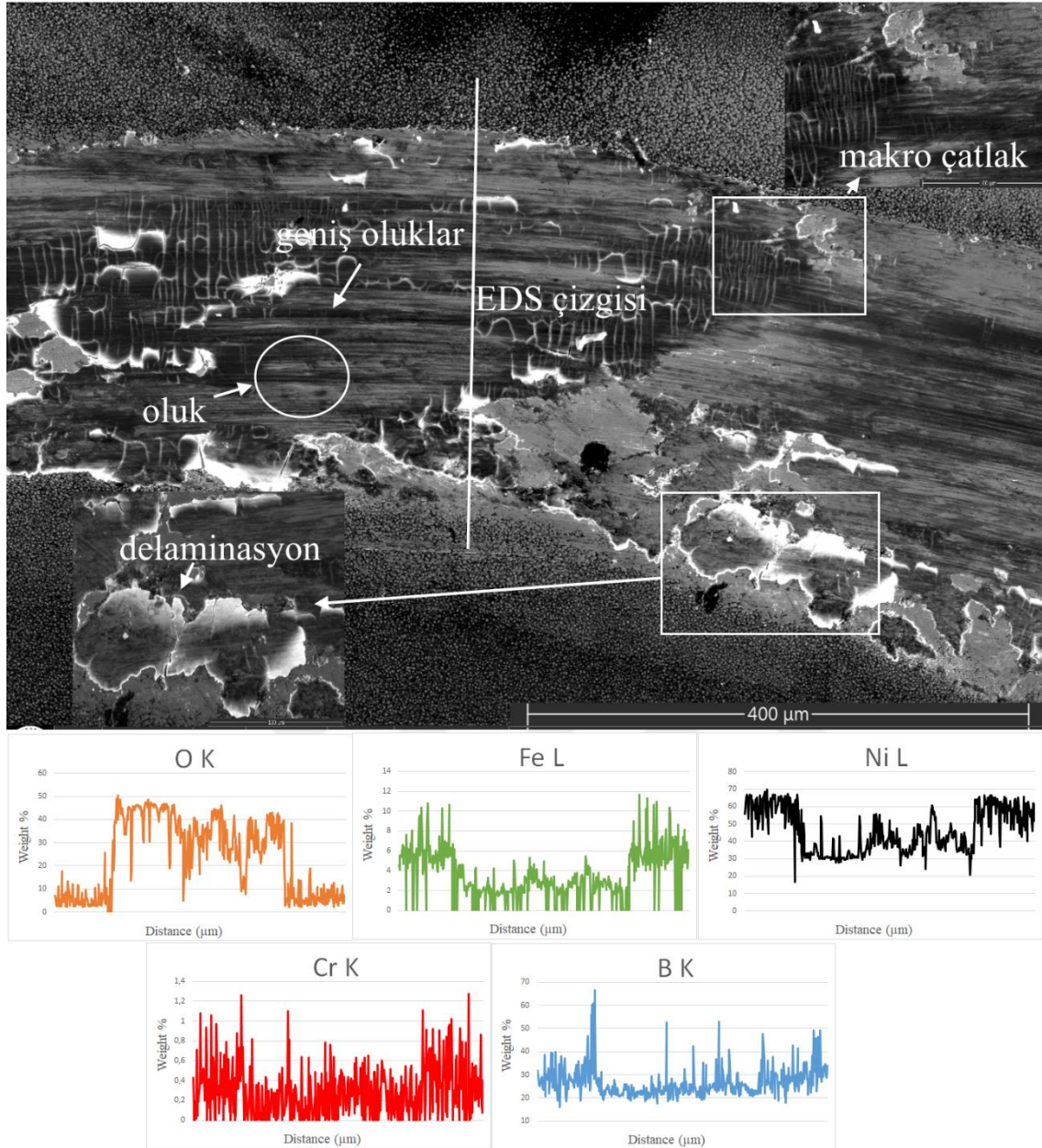
Resim 4.9. AISI 1040 çeliği aşınmış yüzey morfolojisi

Herhangi bir kaplama işlemine tabi tutulmayan AISI 1040 çeliği üzerindeki aşınma izi incelendiğinde delemantasyon ve plastik deformasyon izlerinin varlığı dikkat çekmektedir (Resim 4.9). Tekrarlı yükler altında aşındırılan yüzeydeki kusurlardan kaynaklı meydana gelen yüksek lokal çekme ve basma gerilmeleri nedeniyle aşındırılan yüzeyler arasında plastik deformasyon meydana gelir. Ardından, kopan parçalar bilya ile altlık arasında sıkıştığından pürüzlere yapışır buda lokal kaynama noktaları oluşturur. Ancak, bu kaynamalar, bilya ile altlık arasındaki tekrarlı yükler ve yüksek hızlar dolayısıyla meydana gelen tribolojik şartlar nedeniyle en zayıf noktalarından kopmaya başlar (Buckley, 1981; Gök ve diğerleri, 2017; Günen ve diğerleri, 2018). Bu durum aşındırılan malzemenin bir yüzeyinden diğer bir tarafına malzeme transferine neden olur. Yük, sıcaklık ve/veya kayma hızlarının artırılması yüzeydeki aşınmayı arttıracığında kaynamalar (yüzeye yapışma) yüzeyin daha fazla aşınmasına neden olabilir. Diğer yandan tekrarlı yüklere maruz kalan yüzeylerde deformasyon sertleşmesi meydana gelebilir. Bu da yüzeyin sertliğinin artması sonucunda aşınma mekanizmasının delemantasyon tipinde meydana gelmesine neden olur.



Resim 4.10. Aşınmış yüzey morfolojisi ve Ni-Cr için EDS sonuçları

Ni-Cr alaşım kaplamada ise aşınma bölgelerinin daha şiddetli olduğu SEM resminin büyük bir kısmında kaplama tabakasının varlığını sürdüremediği görülmektedir (Resim 4.10). Bu numune de tekrarlı yüklere bağlı olarak öncelikli olarak mikro çatlakları izleyen yorulma tipi aşınma ve bunun sonucunda da delaminasyon tipine dönüş söz konusudur. Numuneler üzerinden alınan EDS sonuçları incelendiğinde ise Ni-Cr kaplama içeriğindeki Cr miktarının aşınma izi çizgisi boyunca çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Ni çok daha iyi bir adhezyon kuvvetine sahip iken Cr ise tam tersi düşük olması nedeniyle kırılma davranış göstermesinden kaynaklanır (Dennis ve Such, 1993). Ayrıca aşınma bölgesinde Ni miktarı düşerken, oksijen miktarında artış olmuştur. Bu durum alınan EDS sonuçlarıyla da desteklenmiştir.



Resim 4.11. Aşınmış yüzey morfolojisi ve 30 g/l hBN için EDS sonuçları

30 g/l hBN numunesinin aşınma izi incelendiğinde izin bazı alanlarında kaplama tabakası varlığını sürdürürken bazı kısımlarda ise yüzeyden kalktığı görülmektedir (Resim 4.11) Kaplama tabakasının varlığını sürdürdüğü kısımlarda kaplama tabakasının aşınma yönünün dikine mikro-çatlaklar içerdiği görülmektedir. Bu mikro çatlaklar kaplama tabakasının tekrarlı yüklere maruz kaldığı ve aşınmanın yorulma tipi aşınma şeklinde başladığı bunu izleyen yükler sonucunda da yüzeyden dökülerek (spalling) tipi aşınma meydana geldiği sert olan kaplama atıklarının (wear debris) bazı kısımlarda mikro-çizilme izlerine neden olduğu görülmektedir. 30 g/l hBN numunesinden alınan EDS line çizgisi

üzerinde ise aşınma izinin olduğu bölgede yüksek oranda varlığı aşınma işlemi sırasında yüzeyde oksit (glazed layer) tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Yağlayıcı özelliğine sahip sırlı tabakanın yüzeyde bulunması çoğu zaman aşınma dirençleri üzerinde olumlu katkıda bulunur (Gök ve diğerleri, 2017). Ancak, bu sırlı tabaka oksit içerikli olduğundan bu tabakanın kırılması durumunda ise aşındırıcı olarak vazife gördüğünden aşınma dirençlerini azaltıcı yönde bir etkiye de neden olabilir (Djokic, 2014). Burada 30 g/l hBN numunesi hBN katkılı numuneler arasında en kötü aşınma direncini göstermiş olsa da Ni-Cr alaşımlı numuneye göre daha iyi aşınma direnci göstermiştir. Bu durum EDS line analizlerinde görüldüğü üzere hBN eklenmiş numunelerde sırlı tabakanın yüzeyde varlığını koruduğunu göstermektedir.

Aşınma izlerinden çıkarılan sonucu kısaca belirtmek gerekirse işlemsiz AISI 1040 çeliğinde plastik deformasyon ve yüzeyde meydana gelen deformasyon sertleşmesine bağlı olarak delaminasyon tipi aşınma meydana gelmiştir. Ni-Cr kaplamalı numunede mikro çatlama ve delaminasyon aşınma mekanizmaları baskındır. hBN katkılı numunelerde ise bor'un oksijene karşı affinitesinden dolayı aşınma mekanizması büyük oranda oksidasyon tipi aşınmaya dönmüştür. Bununla birlikte Ni-Cr kaplı numunelerde görülen mikro çatlama ve delaminasyon aşınma mekanizmaları da görülmüştür.

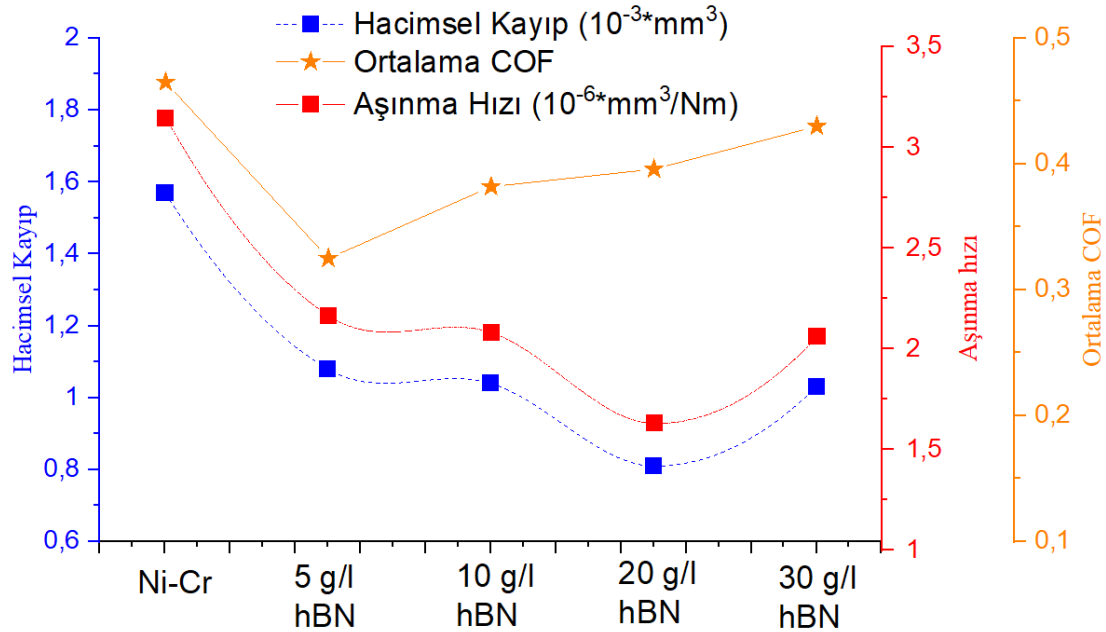
Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr/hBN kompozit kaplamaların aşınma deneyi sonrası ölçülen hacim kayıpları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Çizelge 4.22'ye göre hBN katkılanan tüm numunelerin hacim kayıplarının hBN katkısız numuneye göre daha az olduğu görülmektedir. hBN katkısının hacim kayıplarını azaltması SEM incelemeleri kısmında görüldüğü üzere Ni-Cr kaplamaların karakteristiği olan çatlakların giderilmesi ve daha homojen kaplama tabakaları elde edilmesine atfedilebilir. Öte yandan, hBN katkısı 5 g/l den 20 g/L'ye kadar aşınma dirençlerinde iyileşme sağlarken hBN katkısının 30 g/L olduğu numunede ise aşınma direncinin düşüşüne neden olmuştur. Bu durum nanoindentasyon sonuçlarında da belirtildiği üzere 30 g/l hBN numunesinin daha düşük sertlik ve daha düşük elastite modülüne sahip olması ile açıklanabilir (Çizelge 4.21). Genellikle artan malzeme sertliği ve elastik modülü aşınma direncini artırır (Günen, Kanca, Demir ve diğerleri, 2017; Günen ve diğerleri, 2019; Strahin, Shreeram ve Doll, 2017). Yüksek sertlik, aşındırıcı bilyenin ve/veya partiküllerin altlık üzerine nüfuz etmesine karşı daha fazla direnç sağladığı için (Günen, Kanca, Çakir ve diğerleri, 2017; Trevisiol, Jourani ve Bouvier, 2017) hacim kaybında azalmaya yol açar. Öte yandan

elastite modüllerinin artışı ile malzemeler plastik deformasyona da daha iyi direnç gösterirler (Erdoğan, Gök, Koç ve Günen, 2019). Ni-Cr ve Ni-Cr/hBN kaplamaların tribolojik özelliklerinin belirlenmesinde bir diğer önemli faktör, aşınmadan sonra numunelerin yüzeylerindeki izlerin karakterizasyonudur. Aşınma testlerinden sonra yüzeylerdeki izlerin farklı koşullar altında yorumlanması, malzemelerin aşınma davranışı hakkında bir fikir verir. Aşınma testine tabi tutulan örneklerin aşınma izleri SEM ile incelenmiş ve gerektiğinde EDS analizleri yapılmış ve aşınma izleri yorumlanmıştır.

Çizelge 4.22. Aşınma oranı, aşınma hacim kaybı, pürüzlülük ve ortalama COF değerleri tablo gösterimi

	Aşınma oranı (10^{-6})(mm^3/Nm)	Aşınma hacim kaybı (10^{-3})(mm^3)	COF
Ni-Cr	3,15	1,57	0,465
5 g/l hBN	2,16	1,08	0,325
10 g/l hBN	2,08	1,04	0,382
20 g/l hBN	1,63	0,81	0,396
30 g/l hBN	2,06	1,03	0,43

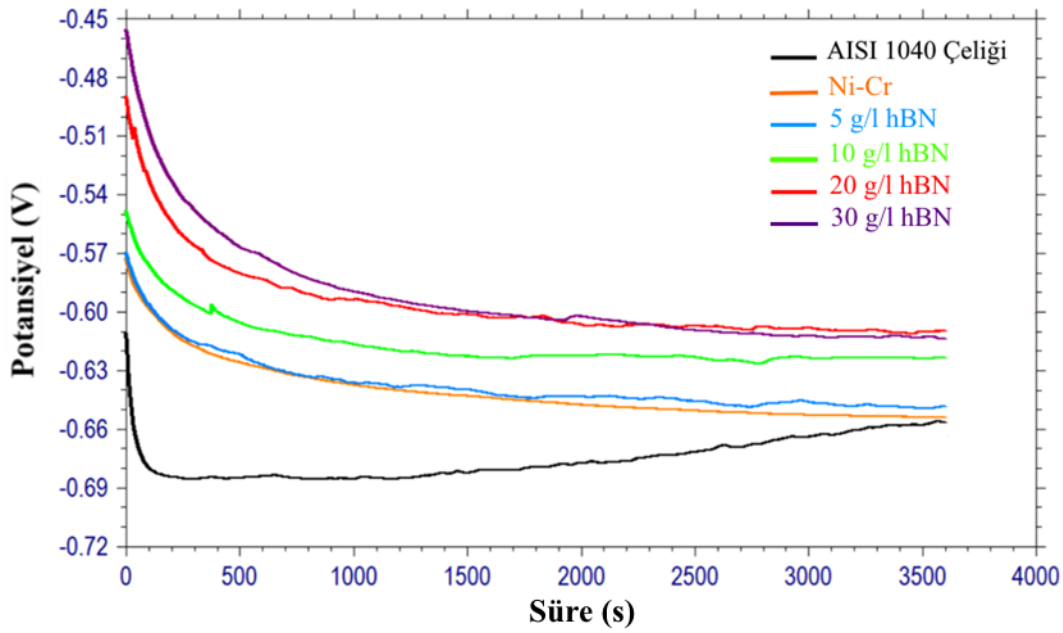
Çizelge 4.22'nin daha iyi anlaşılabilmesi için grafik gösterimi Şekil 4.30'de verilmiştir.



Şekil 4.30. Aşınma oranı, hacimsel aşınma kaybı ve ortalama COF değerleri

4.3.6. Korozyon analizleri

3 600 s boyunca kütlece % 3,5 NaCl çözeltisinde çelik altlığın, Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyelleri kaydedilmiştir (Şekil 4.31). Şekil 4.31 incelendiğinde altlık üzerine yapılan Ni-Cr alaşım kaplamanın ve Ni-Cr/hBN kompozit kaplamanın AISI 1040 çeliğine göre daha iyi korozyon dirençlerine sahip oldukları görülmektedir. Banyoya eklenen hBN miktarının artışı ile birlikte korozyon başlangıçlarında korozyona karşı direnç sürekli olarak bir artış göstermiştir. Sırasıyla potansiyel değerleri -610, -572, 569, -548, -489, -455 mV'tur. Ancak, 3600 sn sonunda 20 g/l hBN nanoparçacık içeren kaplamanın daha iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. 3600 sn sonunda korozyon potansiyelleri sırasıyla -655, -654, -648, -623, -609, -613 mV'tur. Tüm numunelerde korozyon başlangıcı ile birlikte negatif yönlü hızlı bir düşüş olmuş ve belli süre sonra stabil hale gelmişlerdir. Koroziif ortama maruz kaldığında en sert düşüş kaplamanın olmadığı numunede gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, artan hBN miktarı korozyon başlangıcında iyi sonuçlar verse dahi kaplama ile altlık arasındaki yeterince yapışma sağlayamadığından dolayı zamanla korozyon dirençlerinde olumsuz yönde eğilimi daha hızlı olmaktadır. hBN eşdepolanması ile birlikte korozyon performansındaki gelişme, Ni-Cr alaşım matrisinin aktif alanının takviye parçacıkları nedeniyle azalmasıyla açıklanabilir. Bir başka deyişle, hBN nanoparçacıkları korozyona karşı inert bir fiziksel bariyer oluştururlar ve böylece korozyona karşı dirençleri arttırırlar. Benzer sonuçlar Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , gibi parçacıkların eş depolanması ile de elde edilmiştir (Krishnaveni, Narayanan ve Seshadri, 2009; R. a. Shakoor ve diğerleri, 2014; R. A. Shakoor, Kahraman, Waware, Wang ve Gao, 2014; Ünal ve Karahan, 2018b).

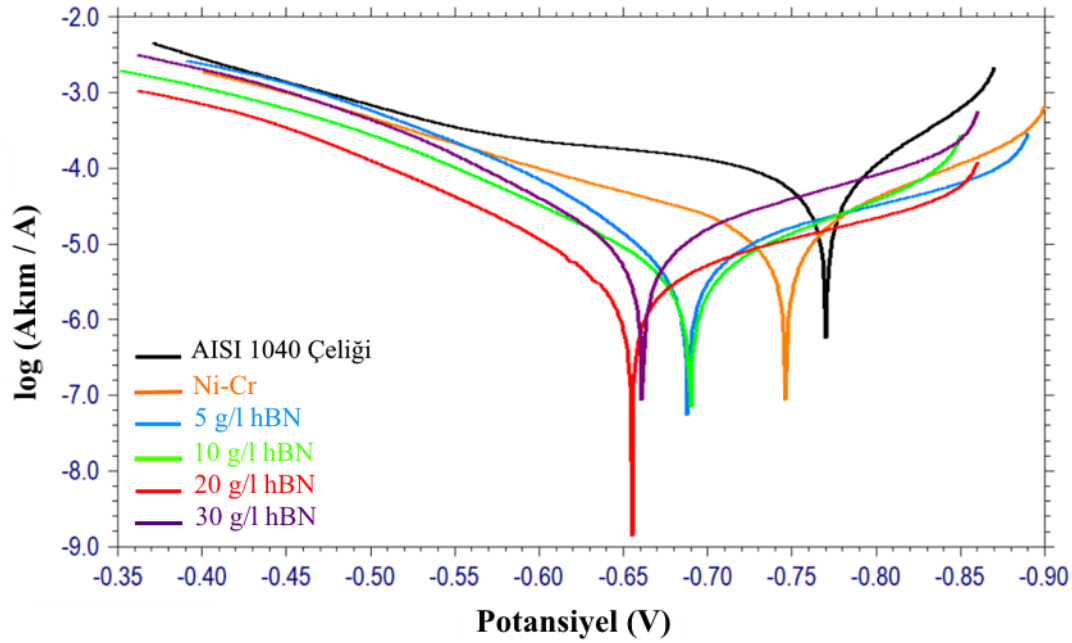


Şekil 4.31. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyel eğrileri

Tafel ekstrapolasyon metodu ile korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları (I_{kor}) ve numunelerin korozyon oranları elde edilmiştir. Altlık malzeme, Ni-Cr alaşım kaplama ve hBN takviyeli kompozit kaplama % 3,5 NaCl içerisindeki korozyon davranışları incelenmiştir. Elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.32'de verilmiştir. Şekil 4.32 ve Çizelge 4.23 incelendiğinde, kaplamanın korozyon dirençlerine önemli bir katkısı olduğu gözlenmiştir. Ni-Cr alaşım kaplamasının kaplamasız çelik altlığa nazaran yılda 4 katı kadar daha az korozyona uğradığı belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli ise 24 mV pozitif tarafa kaymıştır. Kaplama banyosuna eklenen hBN nanoparçacıklarının korozyon akımı ve korozyon hızı açısından korozyon direncini çok ciddi şekilde arttırmışlardır. Tüm kompozit kaplamalarda korozyon direnci alaşım kaplamaya göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak 20 g/l hBN eklenen banyo en iyi sonuçları verirken daha sonrasında banyoya eklenen hBN ile korozyon dirençlerinde bir düşüş olmuştur. Optimum durum olan 20 g/l hBN eklenmiş kompozit kaplamanın direnci AISI 1040 çeliğinin korozyon direncine göre 12 kattan daha fazla olmuştur.

Elektrokaplama banyosuna hBN partiküllerinin eklenmesi, katod yüzeyinde meydana gelen hidrojen oluşum reaksiyonlarının önlenmesinde rol oynar ve katod yüzeyinde adsorpsiyon yapan partiküller aktif yüzey alanını azaltır. Ni-Cr alaşım matrisindeki dağılmış hBN partikülleri, kinetiklerini etkileyerek korozyona neden olan anodik ve

katodik elektrokimyasal reaksiyonları azaltır. Bu, katodik hidrojen oluşumu reaksiyonlarındaki değişimin ve anodik çözünme mekanizmasını varlığını göstermektedir. Korozyon direncinin gelişimi, hBN partikülleri tarafından oluşturulan kompozit kaplama yüzeyindeki çatlakları, boşlukları ve mikron büyüklüğündeki boşlukları doldurduğu Tafel eğrileri sonucunda kanıtlanmıştır.



Şekil 4.32. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-Cr/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrileri

Çizelge 4.23. Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiş korozyon verileri

	E_{corr} (mV)	Akım (mA)	I_{corr} (μA/cm²)	Korozyon Hızı (mm/year)
AISI 1040	-770	61,92	91,73	1,08
Ni-Cr	-746	17,08	25,30	0,29
5 g/l hBN	-688	6,83	10,67	0,13
10 g/l hBN	-690	4,84	9,87	0,12
20 g/l hBN	-655	3,61	5,64	0,09
30 g/l hBN	-661	10,17	8,48	0,10

Ni-Cr/hBN nanokompozit kaplamalar için Şekil 4.33'de Nyquist, Şekil 4.34'de impedans modülü, Şekil 4.35'de ise Bode diyagramları verilmiştir. Korozyonu daha iyi analiz etmek için deneysel verilerin sonuçlarını modellemede Resim 4.7'de verilen eşdeğer elektrik devresi kullanılmıştır. Şekil 4.33'de verilen Nyquist diagramından görüleceği gibi, AISI 1040 çeliğine göre Ni-Cr alaşım kaplamasının imajiner eksene yakın olduğu gözlenmiştir.

Bu duruma ilaveten hBN nanoparçacık katkılı tüm numunelerin alaşım kaplamaya nazaran imaginer eksene daha yakın olduğu açıktır. Bu durumun altlık ile kaplama arasında var olan bariyer mekanizmasını koruduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte; Nyquist grafiklerinde elde edilen yarım dairelerin çapının, numune korozyon direnciyle ilişkisinin olduğu bilinmektedir (Wu ve diğerleri, 2017). En büyük yarım daireye sahip olan 20 g/l hBN nanoparçacık katkılı numunenin Tafel ve OCP korozyon deneyleriyle paralel olarak numuneler arasında en iyi korozyon direncine sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.34'deki empedans modülü çiziminde görülebileceği gibi düşük ve yüksek frekansta Nyquist grafiğindeki benzer şekilde en yüksek empedans modül değerini 20 g/l hBN nanoparçacık katkılı numunenin verdiği görülmektedir. Artan empedans modülü daha iyi korozyon sonucu verdiği bilinmektedir (Tozar ve Karahan, 2018a). Ancak frekans değerinin artışı ile birlikte empedans modülünde keskin düşüşler olmuştur. Bununla birlikte, yüksek frekans değerinde, Ni-Cr alaşım kaplama, 5 g/l, 10 g/l, 30 g/l hBN katkılı numunelerin birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Şekil 4.35'de verilen Bode diyagramına göre, tüm numunelerin faz açıları orta frekans bölgesine doğru artış gösterirken düşük frekans bölgesine doğru azalma eğilimi göstermiştir. Tüm kaplamalar içerisinde 20 g/l hBN takviyeli kaplama, en iyi kapasitif özelliklere sahip olduğunu gösteren, düşük frekans bölgesindeki en yüksek faz açısı değerlerine ulaşmıştır.

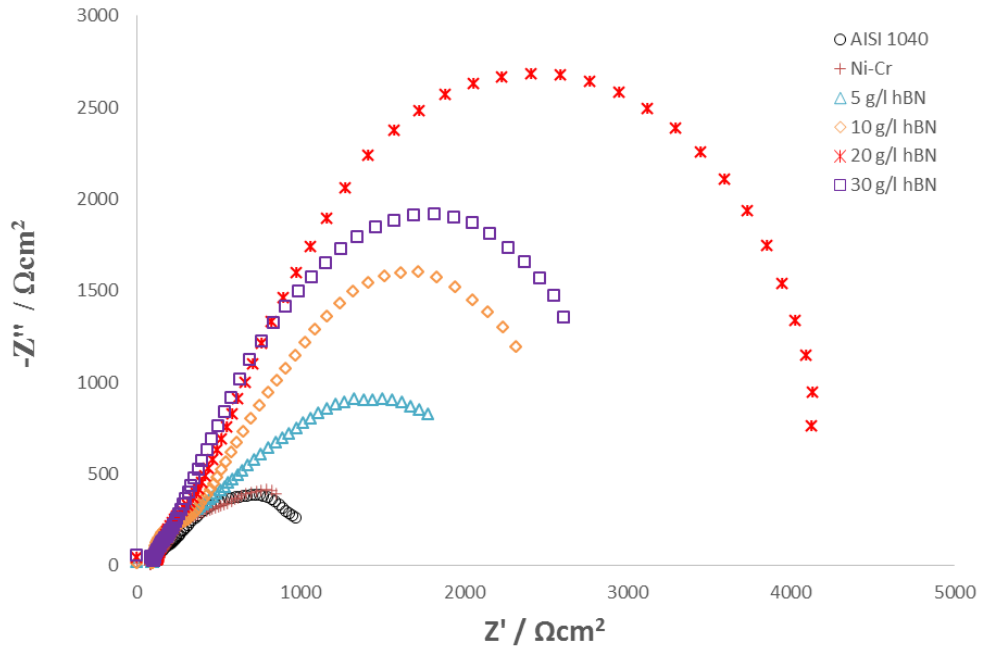
EIS verilerinden hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.24'de listelenmiştir. Burada R_s çözelti direncini, R_p ise elektrot reaksiyonlarının yük transfer direncini ve CPE ise çift katmanlı ideal olmayan kapasitansı temsil eder (Torabinejad, Aliofkhazraei, Rouhaghdam ve diğerleri, 2017b). Kaplamaların yüksek R_p değerinde olması, numunelerin daha iyi korozyon direncine sahip olduklarını gösterir. CPE'nin hesaplanması ile kaplamaların korozyon dirençlerinin tahmin edilmesinde ve kapasitenin karşılaştırılmasında önemli bir rolü vardır. CPE'nin hesaplanması için Eş. 4.1 kullanılır (X. Zhang ve diğerleri, 2005).

$$C = Y_0^{1/n} \omega R^{(1-n)/n} \quad (4.1)$$

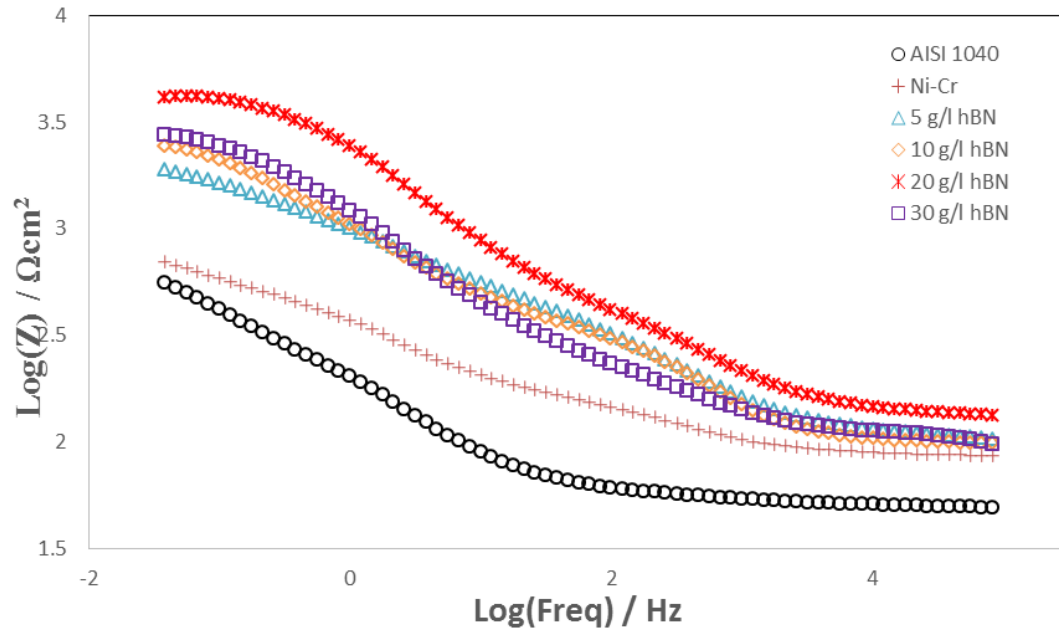
C_p değerlerinin artması yüzeyin şekli ile alakalıdır. Mikro çatlak yoğunluğunun fazla olması, düz olmayan bir yapı daha yüksek temas alanına işaret eder. Çizelge 4.24'de en büyük C_p değerinin Ni-Cr kaplamada olduğu gözlenmiştir. Cr'un kaplamada varlığı çatlak oluşumunu tetiklediği için (SEM resimleri) en yüksek C_p değerlerinin çıkması sonucunu

vermiştir. Sheibani Aghdam ve diğerleri çalışmalarında artan krom miktarının Cp değerini arttırdığını belirtmişlerdir (Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015). Elde edilen tüm sonuçlar EIS diyagramları ile uyumludur ve grafiklerde elde edilen sonuçları desteklemektedir.

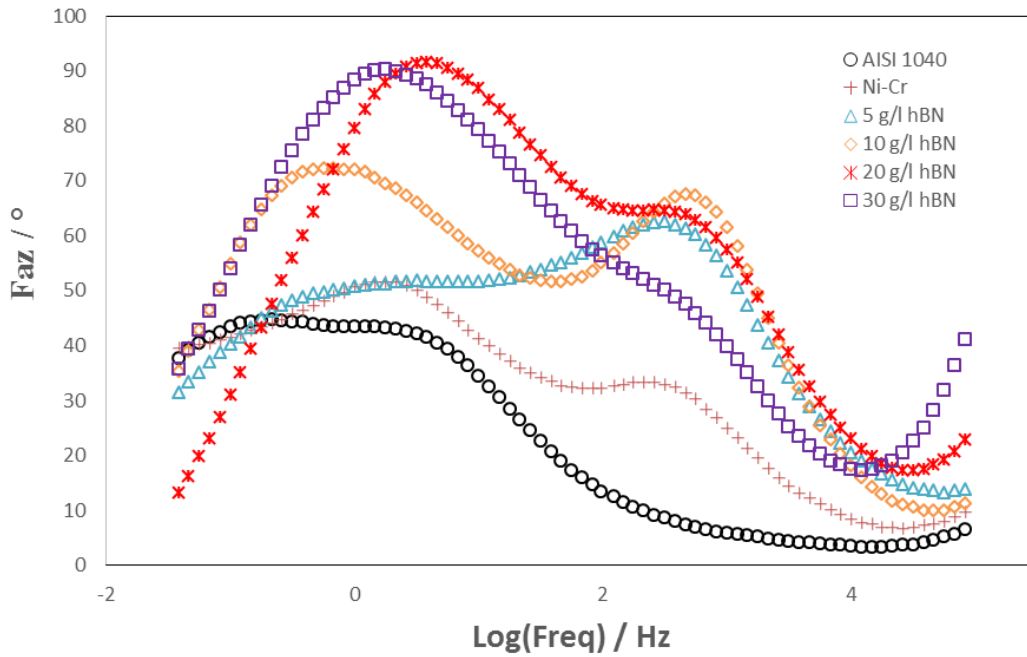
EIS diyagramlarının özeti olarak; elde edilen tüm kaplamaların AISI 1040 çeliğine göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Ni-Cr alaşım kaplaması her 3 diyagramda görüleceği üzere AISI 1040 çeliğine göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca hBN nanoparçacık takviyesi kaplama korozyon dirençlerini olumlu yönde geliştirmiştir. Ancak takviye miktarının artması bir noktadan sonra (>20 g/l hBN) korozyon dirençlerinde düşüşe sebep olmuştur. Sonuç olarak, kaplamalar aşındırıcı ortamın altlığa ulaşmasını engelleyerek altlık malzemeyi korozyona karşı iyi bir şekilde korumuştur. Ünal ve Karahan (2018b) Ni-B banyosuna eklemiş oldukları hBN nanoparçacık miktarının (5, 10, 15, 20 g/l hBN) artışı ile kaplama korozyon dirençlerinin arttığını ancak belli bir seviyeden sonra (>10 g/l hBN) kaplama korozyon direncinde düşüş olduğunu belirtmişlerdir. Sangeetha ve Kalaignan (2015) benzer şekilde Ni-W banyo içerisine eklemiş oldukları hBN miktarının (0, 2, 4, 6, 8 g/l hBN) artışı ile 6 g/l hBN içeren kaplamanın en iyi korozyon direnci verdiğini miktarın artması ile korozyon dirençlerinde düşüş gerçekleştiğini bildirmişlerdir. hBN katkılı olmayıp Ni-W alaşım kaplamaya B₄C ekledikleri çalışmalarında Teng He ve diğerleri (2018) benzer şekilde artan parçacık miktarının (0, 1, 2, 3, 4, 5 g/l B₄C) belli noktadan sonra (2 g/l) korozyon direncinde olumsuz bir durum gözlemlemişlerdir. Bu durumun sonucu olarak ise araştırmacılar, kompozit kaplama ile yüzeydeki çatlakların ve boşlukların doldurularak B₄C nanoparçacıklarının fiziksel bariyer oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca tane sınırlarına iyi dağılan nanoparçacıkların kusurları azaltması ve kaplamayı daha kompakt, daha az geçirgen yaptığını belirtmişlerdir. Nanoparçacıkların uniform olması kaplamanın mukavemetinde artışa neden olur ve matris çözülümünü inhibite ederek kaplama korozyon dirençlerinde artışa sebep olur. Bir noktadan sonra artan B₄C miktarının korozyon direncinde düşüşe sebep olması ile ilgili olarak ise, alaşım kaplama matrisi ile yüksek miktardaki parçacık konsantrasyonlarında topaklanma nedeniyle oluşan zayıf yapışma olarak bildirmişlerdir. Benzer durumun varlığı Resim 4.8'de verilen SEM resimleri ile (daha kompakt yüzey elde edilmesi) bu çalışmada desteklenmektedir. Ayrıca elde edilen tüm korozyon diyagramları hBN ilavesi ile kaplama geçirgenliğinin daha aza indiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.33. Empedans spektrumunun Nyquist diyagramları



Şekil 4.34. Empedans modül grafikleri



Şekil 4.35. Empedans spektrumunun bode diyagramları

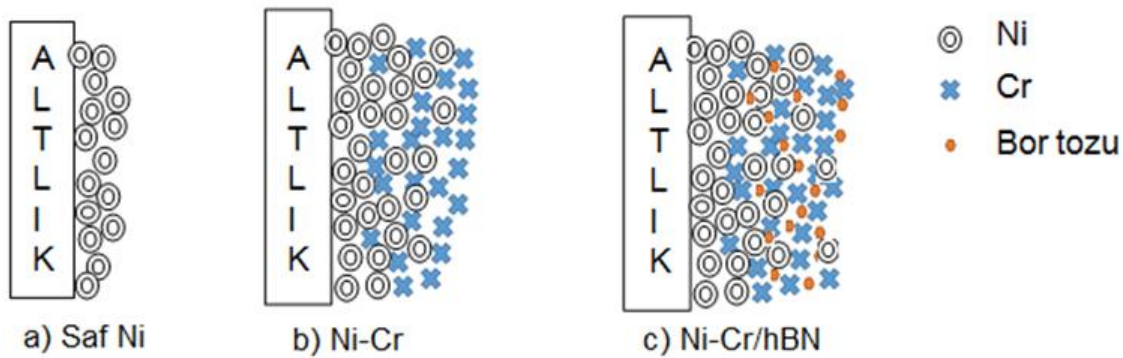
Çizelge 4.24. AISI 1040, Ni-Cr ve Ni-Cr / hBN nano kompozit kaplamalar için eşdeğer devre parametreleri

	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	n	$Y_o (10^{-4})$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.sn$)	C_p ($\mu F/cm^2$)
AISI 1040	214	2328	0,42	5,85	89,6
Ni-Cr	155	2820	0,52	7,60	153,3
5 g/l hBN	159	5332	0,57	1,82	17,8
10 g/l hBN	155	7768	0,59	1,92	25,3
20 g/l hBN	254	9292	0,77	0,59	4,9
30 g/l hBN	202	7448	0,74	1,45	14,9

4.4. Fonksiyonel Ni-Cr/hBN Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ni-Cr kaplamalar korozyon özelliklerinden dolayı araştırmacılar ve endüstri çalışanları tarafından oldukça rağbet görmektedir. Her ne kadar bu kaplamaların korozyon dayanımı iyi olsa da, daha fazla aşınma direncine sahip kaplama ihtiyaçlarından dolayı çalışmalar mikro/nano boyutlardaki parçacıkların takviyesine yönelmiştir. Alaşım matrisi içerisine gömülen takviye bileşenlerinin dahil edilmesi ile korozyon ve aşınmaya karşı çok daha dirençli kaplamalar geliştirilmiştir (Bahrami Mousavi ve diğerleri, 2012; X. He ve diğerleri, 2013; X. Z. He ve diğerleri, 2011). Ni-Cr kaplamaların karakteristik özelliği olan çatlaklar, korozyon direncini tehdit ettiği gibi aşınma direncinde de olumsuz durum yaratan baskın bir faktördür. Bundan dolayı hBN parçacıklarının tribomekanik

özelliklerinden dolayı alaşım matrisi içerisine gömülmesi hedeflenmiştir (Lipp ve diğerleri, 1989). Ancak kaplama banyosuna eklenen seramikler, altlık ile kaplama arasındaki adhezyon kuvvetlerinin azalmasına sebep olur (Allahyarzadeh ve diğerleri, 2016a). Ayrıca yapışmanın iyi olmaması durumu, kaplama ile altlık arasındaki ısıl genleşme farklarından dolayı ısı altında çalışan kaplamaların altlık üzerinden kopmalarına sebebiyet verir^f yapılırken kaplama banyolarında herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamıştır. Bu ikinci banyonun görevi banyo değişikliği ile katmanların oluşmasını engellemek ve kaplamanın fonksiyonelliğini sağlamaktır. Daha sonra üçüncü olarak Ni-Cr/hBN banyosunda kaplama yapılmaya devam edilmiştir. Ni-Cr/hBN banyosundaki hBN miktarı bir önceki çalışmada optimum sonuçların elde edildiği 20 g/l konsantrasyonu kullanılmıştır. Seramik parçacık içeren banyo kaplamadan önce 5 dk süreyle ultrasonik olarak, kaplama esnasında ise 100 dev/dk hız ile karıştırılmıştır. Kaplamalar sonucu elde edilmesi planlanan yapının şematik histerimi Resim 4.12’de verilmiştir.



Resim 4.12. Altlık üzerine biriktirilecek Ni-Cr ve hBN parçacıklarının şematik gösterimi

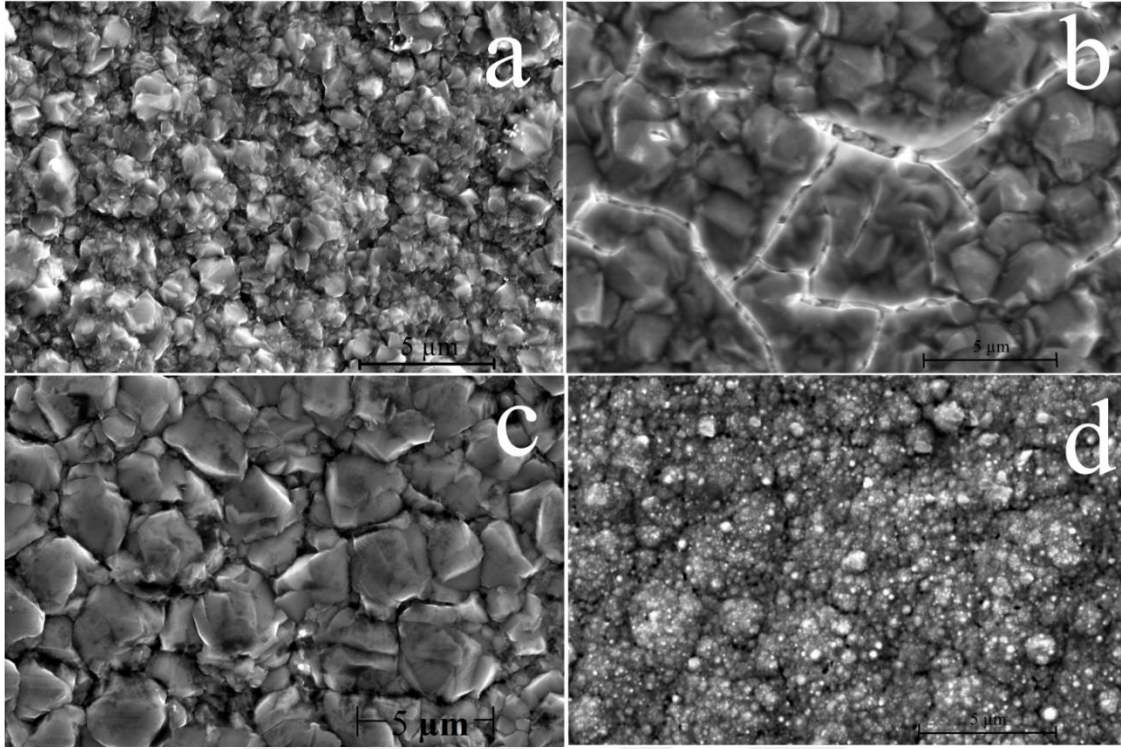
Bu fonksiyonel kaplamada, hBN nanoparçacık içeriği yüzeye doğru arttırılmıştır. Böylece kaplamaların dış yüzeyi genellikle aşınma hasarına maruz kaldığından, sürütme katsayısını azaltarak aşınma direncinde iyileşme sağlayabilecek olan hBN'nin en dış tabakada ikame edilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte, sadece uygun aşınma direncine sahip olmakla kalmayıp, aynı zamanda kendi anti korozyon özelliklerini de koruyan ve altlık ile daha iyi yapışma sağlayan yeni tip fonksiyonel nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Çizelge 4.9’da verilen elektrodopolama koşulları kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de ise banyo bileşenleri ve fonksiyonları gösterilmektedir.

Tezin bu bölümünde geleneksel elektrodopolama yöntemi kullanılarak elde edilen Saf Ni, Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr/hBN kompozit kaplamalar ile fonksiyonel olarak elde edilen

kaplamalar aşınma, korozyon, sertlik ve morfolojik yapı açısından kıyaslanmıştır. Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu (SEM, EDS, XRD), mekanik deneyleri (mikro-sertlik, nanosertlik, aşınma) ve korozyon çalışmaları (OCP, AC empedans, tafel) sırasıyla yapılmıştır.

4.4.1. Yüzey ve mikroyapısal karakterizasyon (SEM ve EDS analizleri)

Resim 4.13’de saf Nikel (Resim 4.13a), Ni-Cr alaşım (Resim 4.13b), Ni-Cr/hBN kompozit (Resim 4.13c) ve fonksiyonel olarak üretilmiş Ni-Cr/hBN (Resim 4.13d) kaplamaların SEM resimleri verilmiştir. Resimlerin büyüklüğü 20 000 X’dir. Elde edilen kaplamalarda öncelikle dikkat çeken husus Ni-Cr kaplamalarda görülen çatlak oluşumlarıdır. Elektrodepolama esnasında oluşan hidrojen salınımı nedeniyle çatlaklar oluşur. Çatlak, Ni-Cr kaplamalarda alışlagelmiş bir durumdur (Surviliene, Češuniene ve diğerleri, 2013; Tavoosi ve Barahimi, 2017). Saf nikelin tek başına biriktirildiği ve Ni-Cr alaşımı içerisine hBN takviyesi yapılan kaplamalarda çatlak oluşumları gözlenmemiştir. hBN varlığı kaplama morfolojisini daha kompakt ve çatlaksız hale getirmiştir. Alaşım kaplama içerisine parçacık ilavesi ile bu durumun iyileştirilmesi literatür ile uyumludur (Mohamed ve Golden, 2016; R. a. Shakoor ve diğerleri, 2014; Szczygieł ve Kołodziej, 2005). Bu durum ile hBN nanoparçacıklarının kaplama içerisinde varlığı doğrulandığı gibi, kaplama korozyon ve aşınma dirençlerinde de bir artış olması beklenmektedir. Resim 4.13d’de verilen FD Ni-Cr/hBN kaplamanın Şekil 4.48c’de gösterilen Ni-Cr/hBN kompozit kaplamaya göre daha küçük tanelere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Tane inceliği ile daha iyi dirençler vermesi beklenmektedir.

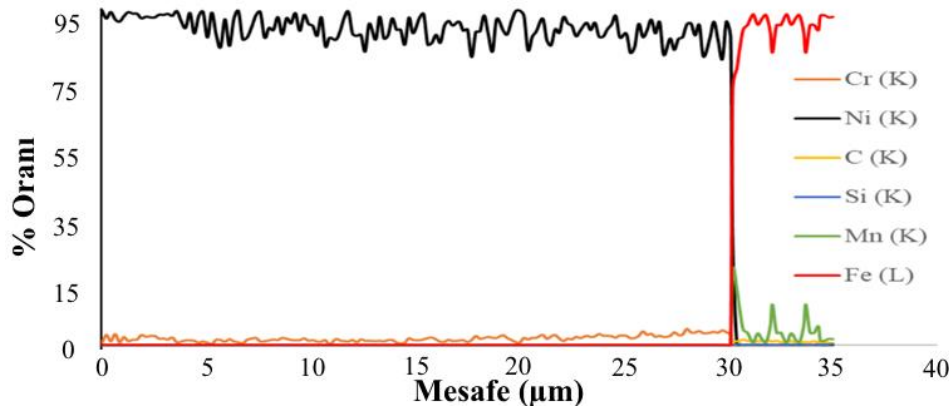
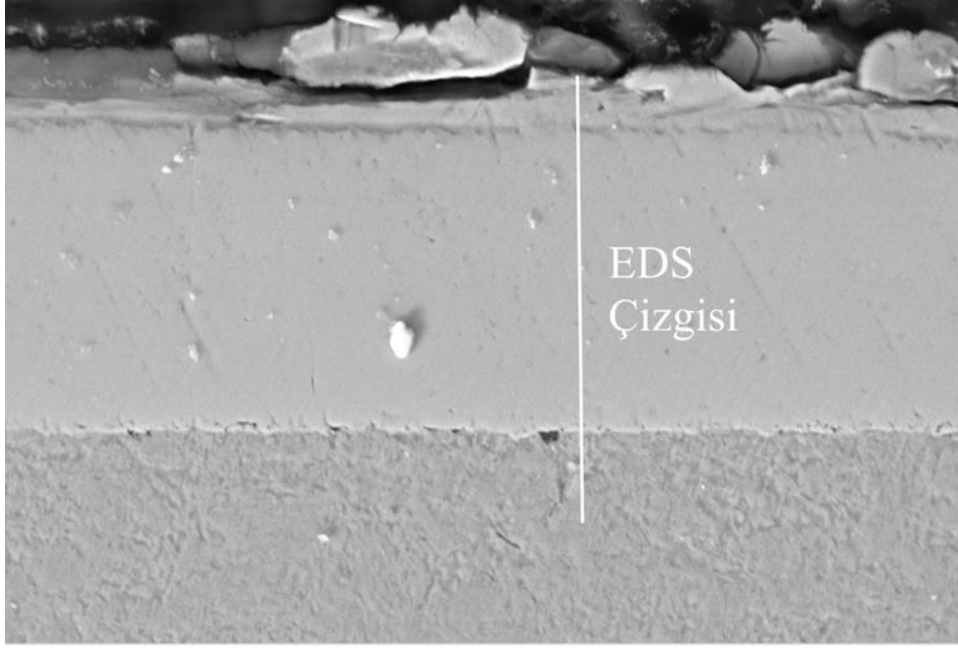


Resim 4.13. Kaplamaların SEM görüntüleri a) Saf Ni b) Ni-Cr c) Ni-Cr/hBN d) FD Ni-Cr/hBN

Çizelge 4.25’de kaplamalar yüzeyinden alınan EDS sonuçları tablo halinde verilmiştir. Çizelgeye göre FD Ni-Cr/hBN kaplamanın yüzeyinde hBN parçacıklarının varlığı %20 civarlarında olmuştur. Kaplamaların içerisindeki bileşimin fonksiyonel olarak derecelendirilmiş yapısını ve varyasyonunu göstermek için kaplamaların enine kesitinde gösterilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.25. Kaplamaların EDS analizi sonuçları

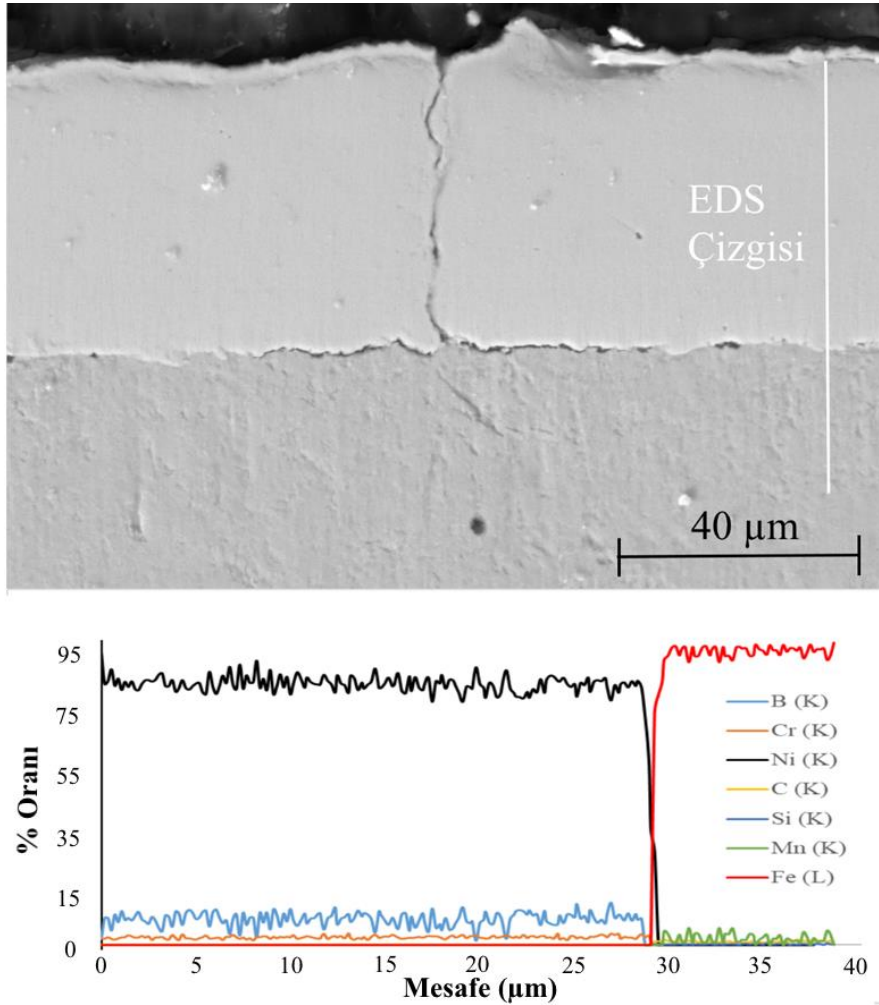
	% Ağırlık			
	Ni	Cr	B	O
Saf Ni	99,2	-	-	0,8
Ni-Cr	82,6	5,4	-	12,0
Ni-Cr/hBN	85,1	1,7	10,2	3,0
FD Ni-Cr/hBN	79,7	0,7	19,6	-



Resim 4.14. Ni-Cr alaşım kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

Resim 4.14’de Ni-Cr alaşım kaplamasının kesitten alınmış SEM görüntüsü EDS resmi gösterilmiştir. SEM görüntüsü 5 000 X büyütmede alınmış ve EDS analizleri çizgi çekilerek tüm kesit boyunca tespit edilmiştir. Şekilde en çok dikkat çeken durumun kaplama ile birleştiği çizgide boşlukların görülmesidir. Kaplama altlık malzeme üzerinde var olan boşlukları dolduramamış ve altlık ile kompakt bir yapı oluşturamamıştır. Malzemenin sıcaklık olan bir ortamda çalıştırılması durumunda kaplama ile altlığın ayrılması sonucu kaçınılmazdır. Ayrıca kaplama üstünde çekirdeklenmelerin büyük parçalar halinde olduğu görülmektedir. Bu durumu yüzey pürüzlülüğünün fazla olmasının nedenini açıklar niteliktedir. Ayrıca yüzeyden görülen çatlaklar kesitte görülmemiştir. Bunun temel sonucu olarak banyoya eklenen Cr’un yüzeysel çatlaklar oluşturduğu söylenebilir. Bir saat süren depolama işlemi sonucunda elde edilen kaplama kalınlığı

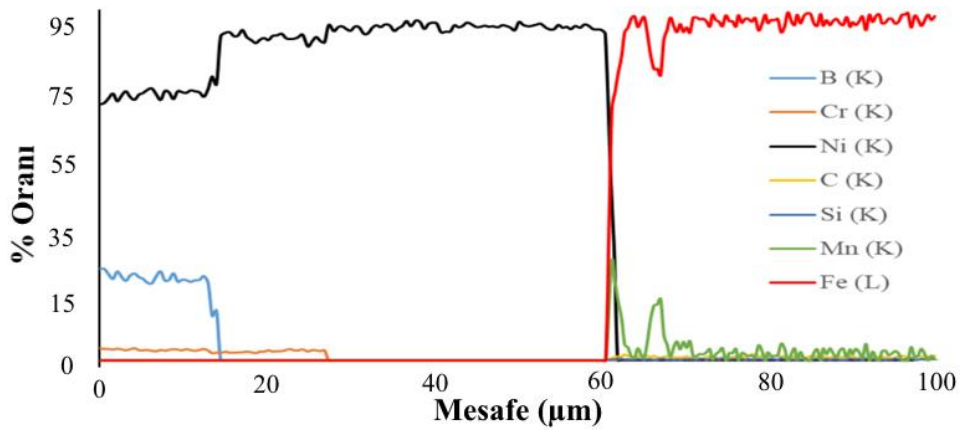
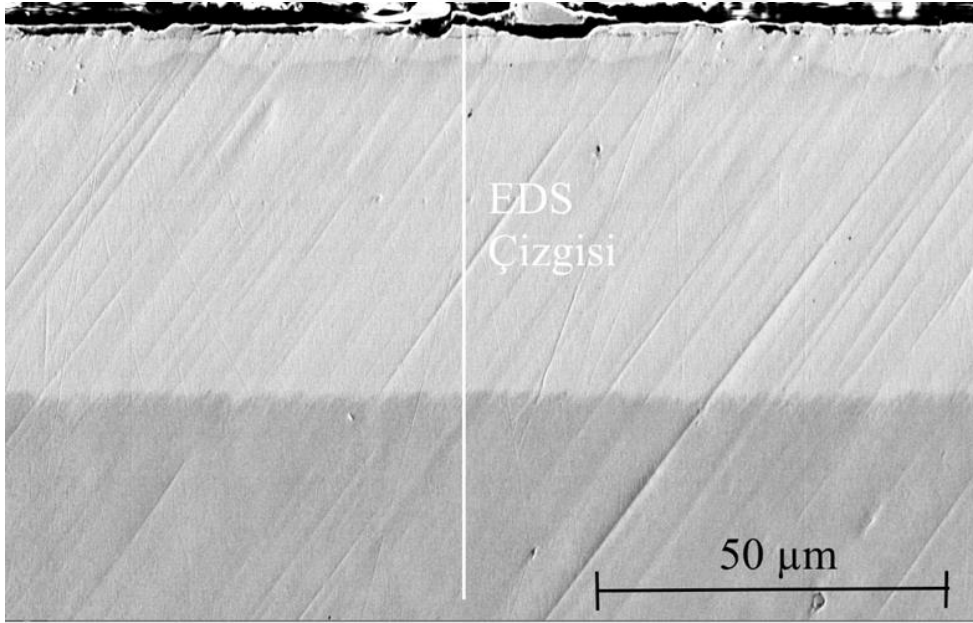
yaklaşık olarak 30 μm civarında olmuştur. Elde edilen EDS sonuçlarına göre ise kaplamanın tamamında benzer kimyasal içerikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu kaplamanın homojen olduğunu ve tüm yapı boyunca aynı özellikleri verdiğini göstermektedir. Kaplamanın homojen olması başarılı bir kaplama elde edildiğinin göstergesidir.



Resim 4.15. Ni-Cr/hBN kompozit kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

Resim 4.15’de Ni-Cr/hBN kompozit kaplamasının kesitten alınmış SEM görüntüsü EDS analizi verilmiştir. SEM görüntüsü 5 000 X büyütmede alınmış ve EDS analizleri çizgi çekilerek tüm kesit boyunca tespit edilmiştir. Şekilde açıkça görülmektedir ki, kaplama ile altlık arasında yapışma oldukça zayıftır. Kaplama ile altlık arasında boşlukların yanı sıra bazı bölgelerinde neredeyse ayrılmalar oluşmuştur. Ayrılmalar gerilmeleri arttırarak kaplamada çatlaklar oluşturmuştur. Bu numune tekrarlı yükler altında çalışan bir yerde kullanılması durumunda, kaplamaların altlık üzerinden atılması kaçınılmaz bir sonuç

olarak karşımıza çıkacaktır. Kaplama içerisinde bulunan hBN parçacık varlığının yapışmada olumsuz sonuca sebebiyet verdiği kesitten açıkça görülmektedir. Ayrıca, kaplama üst yüzeyinin Ni-Cr alaşım kaplamasına göre daha düzgün olduğu şekilde açıkça görülmektedir. Bu durum yüzey pürüzlülük değerlerinin daha düşük olması sonuçlarını destekler niteliktedir. Bir saat süren depolama işlemi sonucunda elde edilen kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 29 μm civarında olmuştur. Elde edilen EDS sonuçlarına göre ise kaplamanın tamamında benzer kimyasal içerikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu kaplamanın homojen olduğunu ve tüm yapı boyunca aynı özellikleri verdiğini göstermektedir. Kaplamanın homojen olması başarılı bir kaplama elde edildiğinin göstergesidir. Ayrıca kaplama içerisinde hBN varlığı da EDS grafiğinde açıkça görülmektedir.



Resim 4.16. Ni-Cr/hBN fonksiyonel kaplama kesitinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

Resim 4.16'da FD Ni-Cr/hBN kompozit kaplamasının kesitten alınmış SEM görüntüsü EDS analizi verilmiştir. SEM görüntüsü 2 500 X büyütmede alınmış ve EDS analizleri çizgi çekilerek tüm kesit boyunca tespit edilmiştir. Kaplama ile altlık arasında mükemmel bir uyum elde edilmiştir. Geçişler arasında herhangi bir boşluk, porozite ve çatlığa rastlanmamıştır. Aksine altlık yüzeyinde olan boşluklar kaplama ile tam olarak doldurulmuş ve kompakt bir yapı elde edilmiştir. Bu durum literatür ile uyumludur (Allahyarzadeh ve diğerleri, 2016a; H. Li ve diğerleri, 2017; H. Wang ve diğerleri, 2004). Bu düzgün yapının elde edilmesinin temel sebebi kaplama başlangıcının nikel ile yapılmasıdır. Özellikle metal altlık üzerindeki geçiş katmanının ilk aşaması metal içerisine difüze olabilen ve çok iyi adhezyon oluşturabilecek metallere olan Ni ile oluşturulurken üst katmanlara çıkıldıkça metalden beklenen özellikler (aşınma, korozyon vb.) kazandırılmasını sağlayacak metallere ve parçacıklardan oluşturularak, keskin katman değişikliklerinden kaplamayı kurtararak olumsuz özellikler (arayüz çatlakları vb.) minimuma indirilmektedir. Bu sayede farklı sıcaklık ortamlarında (düşük-yüksek) dahi özelliklerini kaybetmeden kaplamaların stabil yapısını koruyabileceği görülmüştür. (García-Lecina ve diğerleri 2009; Miyamoto ve diğerleri 1999; Torabinejad, Aliofkhaeaei, Rouhaghdam, ve diğerleri 2017). Kaplama yüzeyinin kesitten görüntüsünde oldukça düzgün bir yüzey varlığından söz edilebilir. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 60 µm civarında olmuştur. Elde edilen EDS sonuçları kaplamanın fonksiyonel olduğunu açıkça göstermektedir. Bu grafiğe göre yüzeyde bor parçacık varlığı %25 civarındadır. Bu durum kaplama için daha iyi aşınma ve sertlik değeri vereceğinin göstergesidir. Ni-Cr/hBN kaplamanın kalınlığı yaklaşık olarak 15 µm civarındadır. Kaplama orta noktalarında hBN varlığı sonlanmış ve kaplama içeriği Ni-Cr alaşımına dönüşmüştür. Bu kaplamanın kalınlığı ise yaklaşık olarak 10 µm civarındadır. Daha sonra altlık ile kaplama arasındaki geçiş bölgesi tamamen nikelden oluşturulmuştur. Elde edilen EDS sonuçlarına göre ise kaplamanın tamamında benzer kimyasal içerikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu kaplamanın homojen olduğunu ve tüm yapı boyunca aynı özellikleri verdiğini göstermektedir. Kaplamanın homojen olması başarılı bir kaplama elde edildiğinin göstergesidir.

4.4.2. Faz analizleri (XRD çalışmaları)

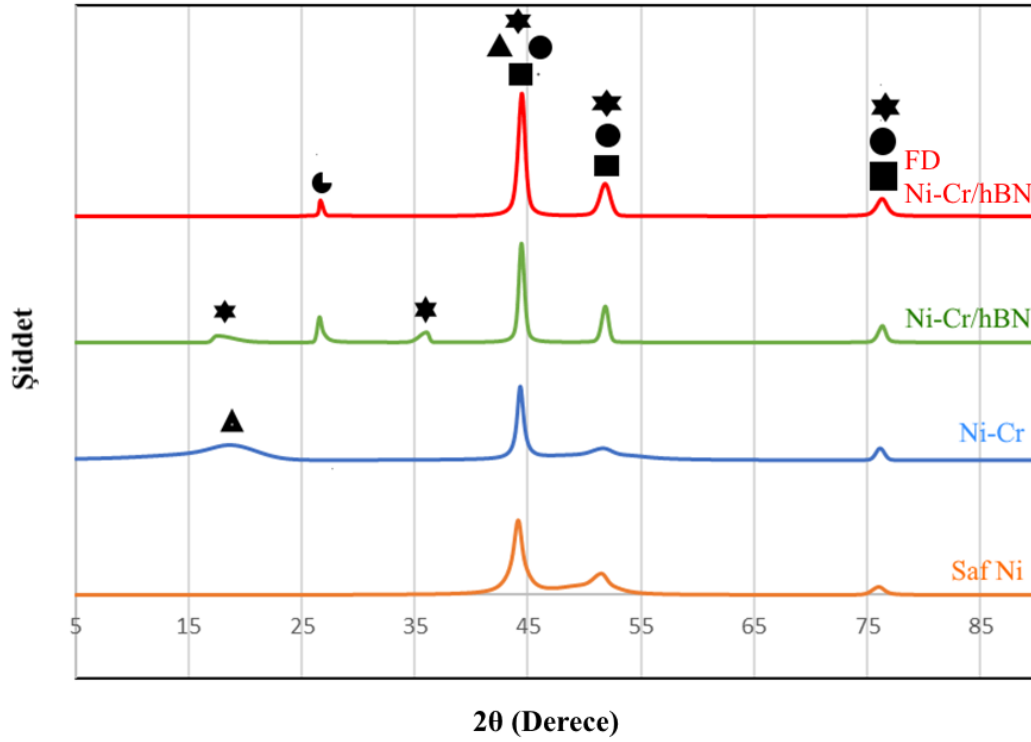
Şekil 4.36 ve Çizelge 4.26'da saf Ni, Ni-Cr alaşım, Ni-Cr/hBN kompozit ve FD Ni-Cr/hBN kaplamaların XRD analizleri ve elde edilen piklerinin sahip oldukları açılar ve değerleri

ve DB card numaraları gösterilmektedir. Saf Ni kaplamada elde edilen tepe noktaları Nikele özgü kırınım zirvelerini göstermektedir. Bu kırınım zirveleri tüm kaplamalarda varlığını korumuştur. Tüm numunelerde en yoğun tepe noktası $44,5^\circ$ 'de olan (1 1 1) pikidir. Literatürle uyumlu bir şekilde Ni piklerinin olduğu 2θ değerine denk gelen yaklaşık $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ ve $76,3^\circ$ ($(\text{Ni}_2\text{Cr}_{23})_{0.16}$) alaşım fazına rastlanmıştır (Suswanto, Muhammad Suchaimi, Hariyati Purwaningsih, Rochman Rochiem, 2017).

Ayrıca $44,5^\circ$ 'de görülen (1 1 1) tepe noktası daha az yoğun ve geniş iken, banyo içerisine eklenen Cr metal tuzu ve hBN parçacıkları ile bu pikin yoğunluğu artmış ve genişliği azalmıştır. Aynı durum (2 0 0) tepe noktası içinde geçerlidir. Bu durum hBN ilavesinin kristal yapı üzerinde etkisinin olduğunu gösterir. Kaplama içerisindeki hBN varlığını $26,6^\circ$ 'de görülen (0 0 2) ana yansıma piki ispatlar (Du ve diğerleri, 2011, 2010; S. Zhang ve diğerleri, 2008). Aynı zamanda Ni-Cr/hBN kompozit kaplamada $17,5^\circ$ ve $36,1^\circ$ 'de $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ alaşımına ait bir tepe noktası gözlenmiştir. Ancak bu piklerin varlığı fonksiyonel kaplamada görülmemiştir.

Çizelge 4.26. XRD analizinin bazı özellikleri ve kart numaraları

Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası	Kimyasal Formül	2-theta (der)	Faz İsmi	DB Kart Numarası
■ Ni	44,4	1 1 1	00-004-0850	▲ Cr	44,4	1 1 1	01-073-9565
	51,8	2 0 0			51,8	2 0 0	
	76,3	2 2 0			76,3	2 2 0	
● $(\text{Cr}_2\text{Ni}_{23})_{0.16}$	44,4	1 1 1	01-077-7616	◆ $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$	44,4	1 1 1	00-027-0125
	51,8	2 0 0			51,8	2 0 0	
	76,3	2 2 0			76,3	2 2 0	
● hBN	26,6	0 0 2	01-071-6179		26,6	0 0 2	



Şekil 4.36. Saf Ni, Ni-Cr alaşım, Ni-Cr/hBN kompozit ve FD Ni-Cr/hBN kaplamaların X-ışını kırınım desenleri ve DB kart numaraları

Çizelge 4.27, XRD modelleri verilen numunelerin kristalit tanelerinin olduğunu gösterir. Ayrıca tablo ortalama kristalit tane boyutunun karşılaştırılmasını gösterir. Ortalama kristalit tane boyutlarının belirlenmesinde tüm numunelerde ana pik olan (1 1 1) piki kullanılmıştır. Saf Ni kaplamanın tane boyut ortalaması 37 nm'dir. Kaplama içerisinde Cr varlığı ile tane boyutları 32 nm'ye düşmüştür. Ancak kaplama içerisine eklenen hBN nanoparçacıkları tekrar tane boyutlarında büyümeye sebep olmuştur. FD Ni-Cr/hBN kaplamada ise tane büyüklüğü 29,5 nm'lere kadar düşmüştür. Bu durum SEM resimlerinde de açıkça görülmektedir.

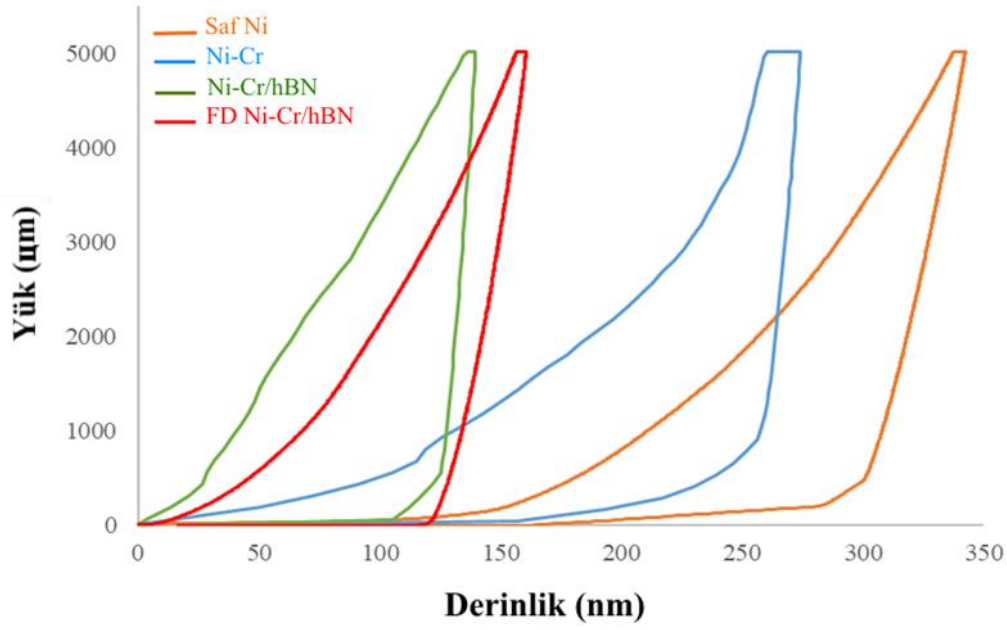
Çizelge 4.27 XRD modellerinden elde edilen parametreler

Numune	2θ (der)	FWHM	Tane Büyüklüğü (nm)
Saf Ni	44,60	0,560	37,37
Ni-Cr	44,28	0,650	32,42
Ni-Cr/hBN	44,38	0,563	37,35
FD Ni-Cr/hBN	44,43	0,712	29,50

4.4.3. Sertlik çalışmaları

Kaplamaların saf, alaşım, kompozit ve fonksiyonel olarak kaplanmasının mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi için nanoindentasyon testleri gerçekleştirilmiştir. 5 mN yük altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen yük, yer değiştirme grafiği Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'ye göre saf Ni kaplamada en fazla yer değiştirme gerçekleşmiştir. Kaplamanın Cr ile alaşımlandırılması ile bu yer değiştirme miktarı düşmüştür. Bu da alaşımlandırmanın malzeme sertliğine olumlu etki ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda hBN ilavesi ile hem yer değiştirme miktarı oldukça düşmüş hem de yükleme ve boşaltma arasında kalan alan daralmıştır. Bu daralma hBN ilaveli numunelerin daha büyük sertlik değerlerine sahip olduklarını gösterir. Çizelge 4.28'de tüm numunelerin elastisite modülleri ve sertlik değerleri ve nano sertlik ile bağıntılı değerleri tablo halinde verilmiştir. Saf Ni kaplamanın sertlik değeri 1,78 GPa elastisite modülü ise 73,34 GPa olarak ölçülmüştür. Saf Ni kaplamaya Cr ilavesi ile sertlik ve elastisite modül değeri bir miktar artmış ve sırasıyla 1,86 GPa ve 121,37 GPa olmuştur. Ancak kaplama banyosuna eklenen hBN parçacıkları ile kaplamanın sertliği büyük bir artışa sahip olmuş ve 7,69 GPa değerine sahip olmuştur. Elastisite modülünde benzer bir artış ile 436,28 GPa değerine ulaşmıştır. Fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamada ise kompozit kaplamaya göre sertlik değerinde bir miktar artış görülmektedir (7,89 GPa). Ancak alt katmanların saf Ni ve alaşım kaplama olmasından ötürü kaplama elastisite modülünün kompozit kaplamaya göre daha düşük olduğu (209,66 GPa) görülmektedir.

Mikro sertlik deney sonuçları nanoindentasyon sonuçları ile uyumludur. En büyük sertlik değerini 556,7 Hv sertliği ile FD Ni-Cr/hBN kaplamalarda elde edilmiştir. Kaplama sertliklerinde artışlar nanosertlik ile benzer artışlar göstermiştir. Numunelerin mikro- ve nanosertlik değerleri karşılaştırıldığında nanosertlik değerlerinin nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, mikro izin daha ortalama bir sertlik değerini vermesidir, nano izin ise malzemenin daha küçük bir hacmi boyunca alınan sertlik değerini vermesi ve içindeki yerel yükselti mekanizmalarına bağlı olarak sertlikte daha büyük bir varyasyonun elde edilebilmesidir (Günen ve diğerleri, 2019).

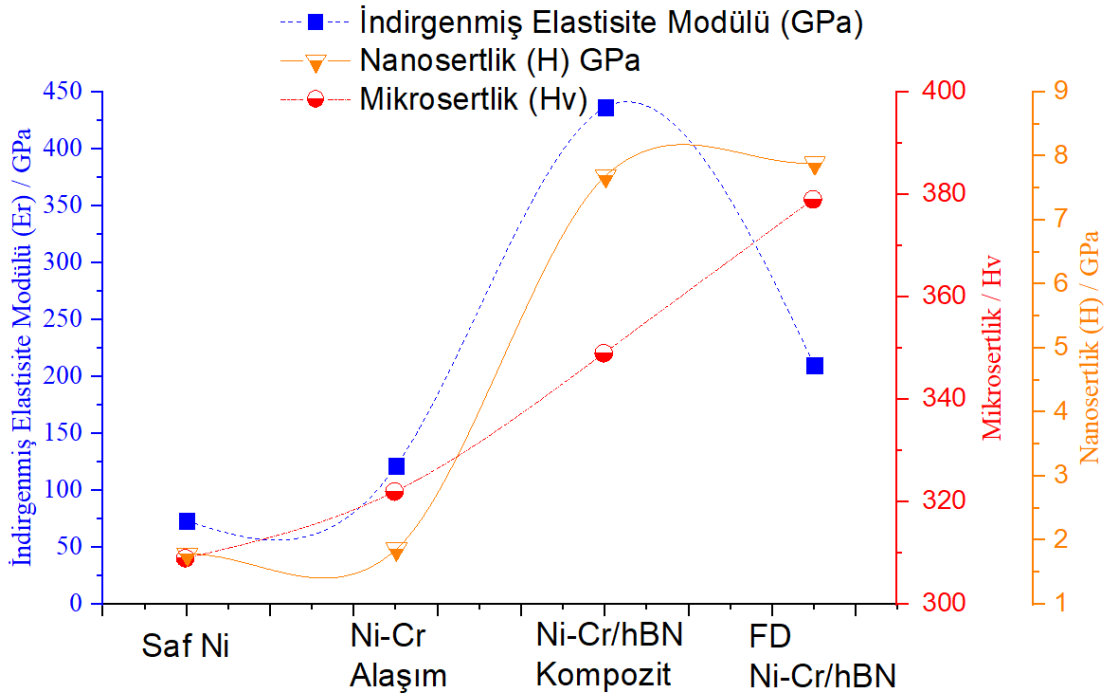


Şekil 4.37. Saf Ni, Ni-Cr alaşım Ni-Cr/hBN nano kompozit ve FD Ni-Cr/hBN kaplamaların nanoindentasyonda yük-yer değiştirme eğrileri

Çizelge 4.28. Tüm numuneler için elastisite modül ve sertlik değerleri

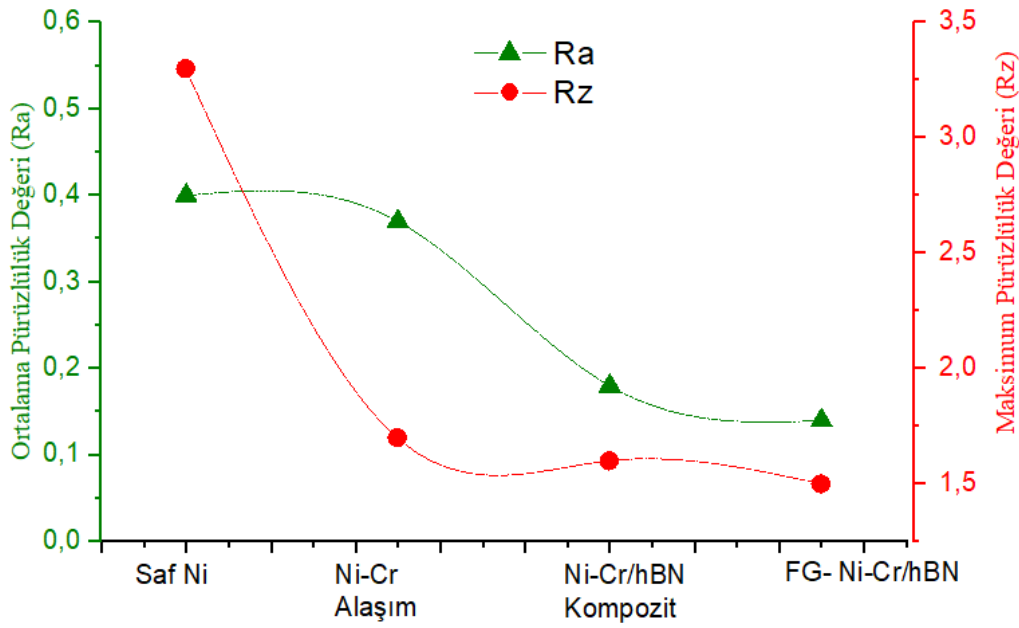
	hc (nm)	Pmax (µN)	S (µN/nm)	A (nm ²)	Hmax (nm)	Er (GPa)	H (GPa)	HV
Saf Ni	315	5008	139	2814135	342	73,34	1,78	239,6
Ni-Cr	297	5009	225	2694102	313	121,37	1,86	308,4
Ni-Cr/hBN	130	5018	398	652521	140	436,28	7,69	538,6
FD Ni-Cr/hBN	141	5016	189	635968	161	209,66	7,89	556,7

Çizelge 4.28'in daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 4.38 verilmiştir.



Şekil 4.38. Elastisite modülü ve sertlik değerleri grafiği

Yüzey pürüzlülük ölçümleri kaplama karakterizasyonu için önemli parametrelerden bir tanesidir. Şekil 4.39'da ortalama (R_a) ve maksimum (R_z) pürüzlülük değeri grafiği verilmiştir. R_a değeri saf Ni kaplama için 0,4 iken FD Ni-Cr/hBN kaplamasında 0,14'e düşmüştür. Ayrıca kaplama içerisine eklenen hBN ile kaplamanın SEM resimlerinde ifade edildiği kompakt ve uniform olma durumu ispatlanmıştır. Benzer şekilde R_z değerlerinde de en kötü değeri veren ve en iyi sonucu veren numuneler arasında yaklaşık 3 kat fark vardır. Bu durum kaplama içerisine nanoparçacık eklenmesi ve fonksiyonel olarak elde edilmesi ile kaplamaların daha düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Saf Ni ve Ni-Cr alaşım kaplamanın yüzey pürüzlülük sınıfı N4 iken, hBN takviyesi ile sınıfı N3 olarak değişmiştir.

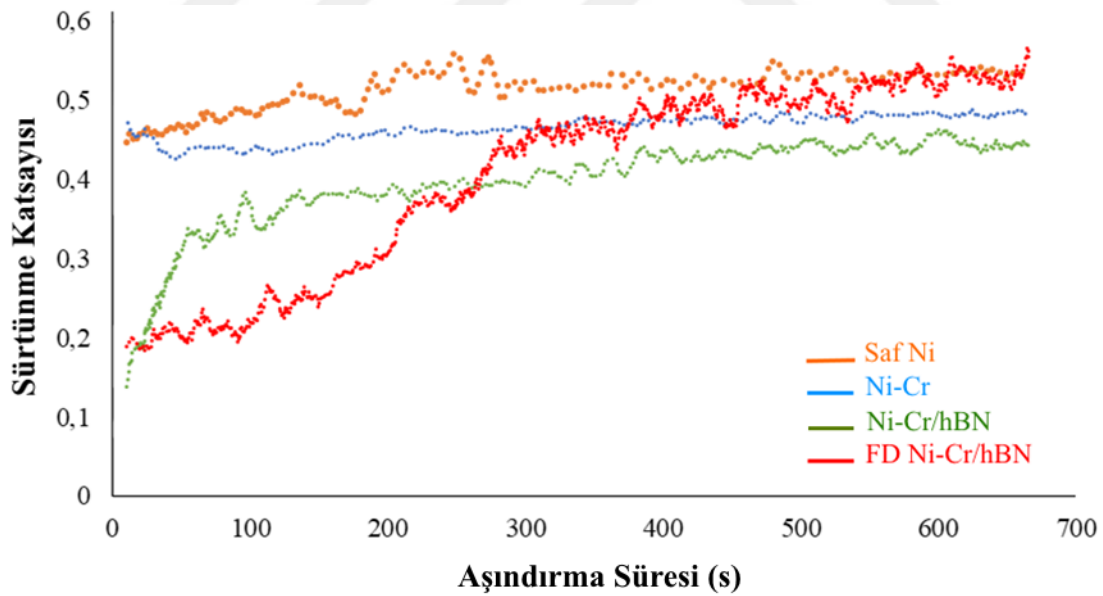


Şekil 4.39. Yüzey pürüzlülük değerleri

4.4.4. Aşınma çalışmaları

Fonksiyonel kaplama yapısının kalınlık boyunca kimyasal ve mekanik değişimi, kaplamaların aşınma davranışlarını ve özelliklerini etkilemektedir (Allahyarzadeh ve diğerleri, 2016a; Udompanit, Wangyao, Henpraserttaeve Boonyongmaneerat, 2014). Kaplamanın aşınma davranışlarına ne şekilde etki ettiğinin tespiti için FD Ni-Cr/hBN kaplaması kompozit, alaşım ve Saf Ni kaplamaların aşınma davranışları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.40'da kaplamaların sürtünme katsayısı (COF) grafiği verilmiştir. Yüz metre mesafede alınan sonuçlara göre ortalama COF değeri Çizelge 4.29'da görülmektedir. Buna göre en yüksek ortalama COF değeri 0,514 ile Saf Ni kaplamasına aittir. Ortalamanın yanı sıra Şekil 4.40'da görüldüğü üzere Saf Ni kaplaması 0,45 civarında başlamış ve aşınma boyu uzadıkça bir miktar yukarı yönlü artış olmuştur. Ayrıca bilye aşağı doğru battıkça (batma derinliği arttıkça), yanıl kuvvetlerin de bilyeye etkidiği anlamına gelmektedir ve COF değerlerini arttırdığı düşünülmektedir. Ni-Cr alaşım kaplamasında da benzer şekilde grafik düz bir yol izlemiş ve ortalama COF değeri 0,465 olmuştur. Kaplama içerisine hBN ilavesi ile COF değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir. Bunun temel sebebi ise hBN'in yağlayıcı özelliği ve kaplamada tane sınırlarına dolarak kaplama yüzeyinde daha sert bir yapı oluşturmasıdır (Du ve diğerleri, 2011; S. Zhang ve diğerleri, 2008). Ancak COF değerleri çok daha düşük seviyelerde başlarken hızlı bir artış

olmasının temel sebebi ise kaplama içerisinde koparılan ve aşınma bilyesine yapışan nanoparçacıkların bilye ile birlikte numune üzerinde aşınmaları arttırmasına atfedilebilir (Gök ve diğerleri, 2017; Günen ve diğerleri, 2018). Ayrıca daha sert olan malzemenin aşınma direncinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Sertlik değerlerinden görüldüğü üzere hBN katkısı malzeme sertliklerine olumlu etkisi vardır (Günen, Kanca, Çakırve diğerleri, 2017; Trevisiol ve diğerleri, 2017). Fonksiyonel olarak elde edilen kaplama da ise bu üç kaplamanın etkisinin görüldüğü bir grafik elde edilmiştir. Başlangıçta hBN etkisinin olduğu açıkça görülmektedir. hBN varlığı ile COF eğrisi 0,2 civarlarında başlamıştır. Bilye aşındırmaya devam ettikçe kopan hBN parçacıkları ile aşınma katsayısı artışa geçmiştir. İlk katman bittiğinde aşınma üzerinden yaklaşık 300 sn geçtiği görülmektedir. İkinci katman olan Ni-Cr alaşım kaplamasına geçtiği alaşım eğrisi ile örtüştüğünde anlaşılabilir. Son olarak ise Saf Ni katmanına kadar ulaştığı eğri grafiğinden açıkça görülmektedir. Başlangıçta COF değerleri hBN katkılı olanla aynı olsa da zamanla artan COF değerlerinden dolayı ortalama COF değeri kompozit kaplamaya nazaran bir miktar yüksek çıkmıştır.

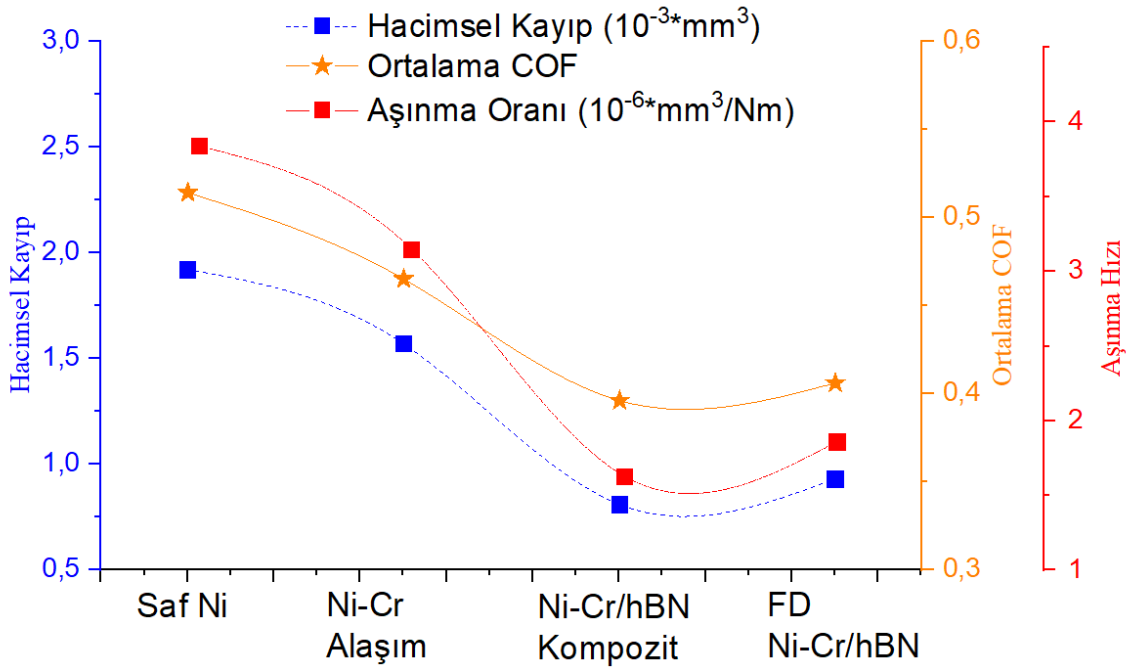


Şekil 4.40. Kaplamaların WC bilyaya karşı sürtünme katsayıları

Çizelge 4.29. Aşınma sonucu elde edilen değerler

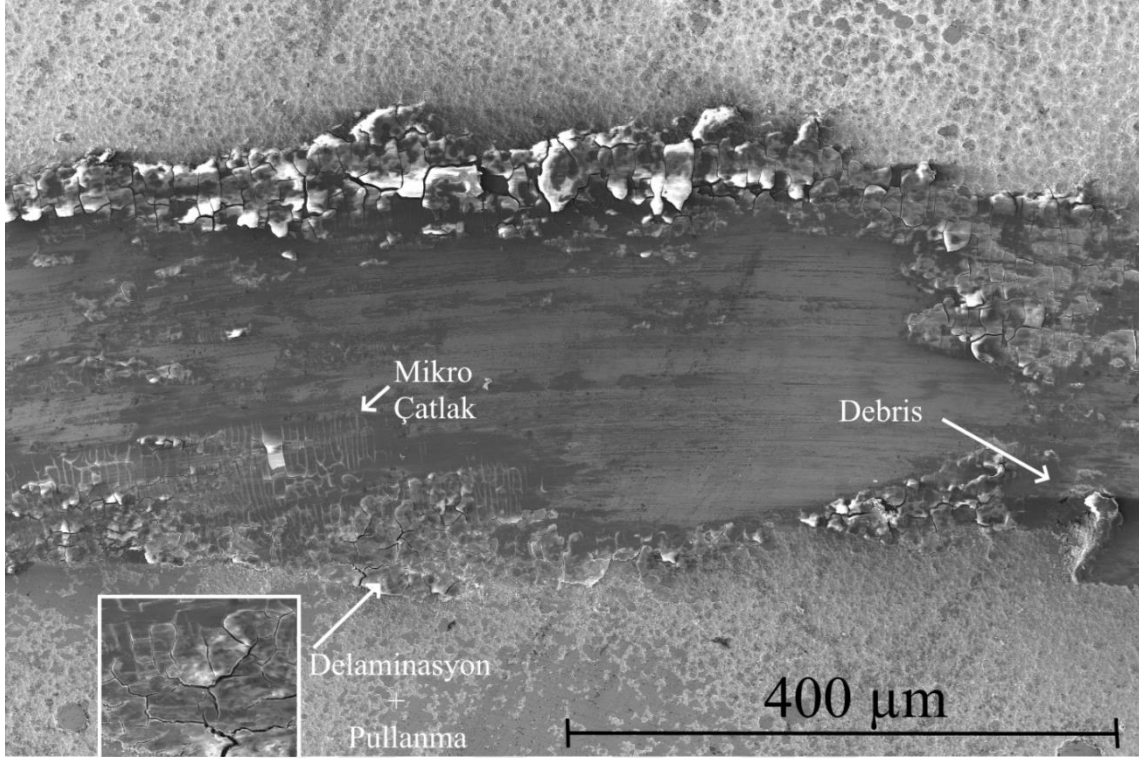
	Aşınma Oranı ($10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)	Aşınma hacim kaybı (10^{-3} mm^3)	COF
Saf Ni	3,84	1,92	0,514
Ni-Cr	3,15	1,57	0,465
Ni-Cr/hBN	1,63	0,81	0,396
FD Ni-Cr/hBN	1,86	0,93	0,406

Tablonun daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 4.41’de yer alan grafik verilmiştir.



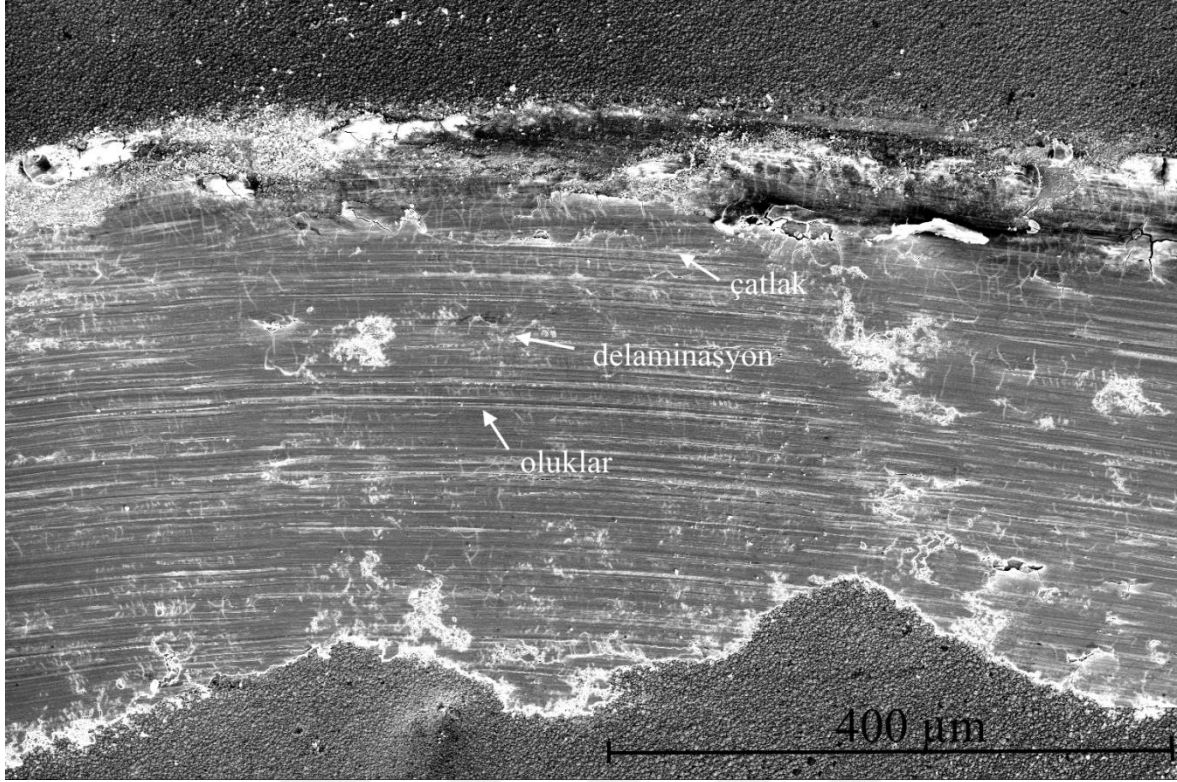
Şekil 4.41. Aşınma oranı, hacimsel kayıp ve ortalama COF değerinin grafik gösterimi

Saf Ni kaplama yüzeyinin 100 m mesafe ile aşındırılması ile elde edilen aşınma yüzey SEM resimleri Resim 4.17’de görülmektedir. Mikro çatlakların ve olukların varlığı plastik deformasyon tipi bir aşınmaya maruz kaldığını göstermektedir. Ayrıca mikro çatlakların varlığı kaplamanın yüzeyi tam olarak desteklemediğini göstermektedir. Aşınma, ile delaminasyonların oluştuğu gözlenmiştir ve bu pullanma tipi bir aşınma oluştuğuna işaretler. Çizelge 4.29’da verilen aşınma oranları ve hacim kayıplarına göre kaplamalar arasında en kötü değerlere sahip olmaktadır. Bu durum sertlik değerleri ile de örtüşmektedir.



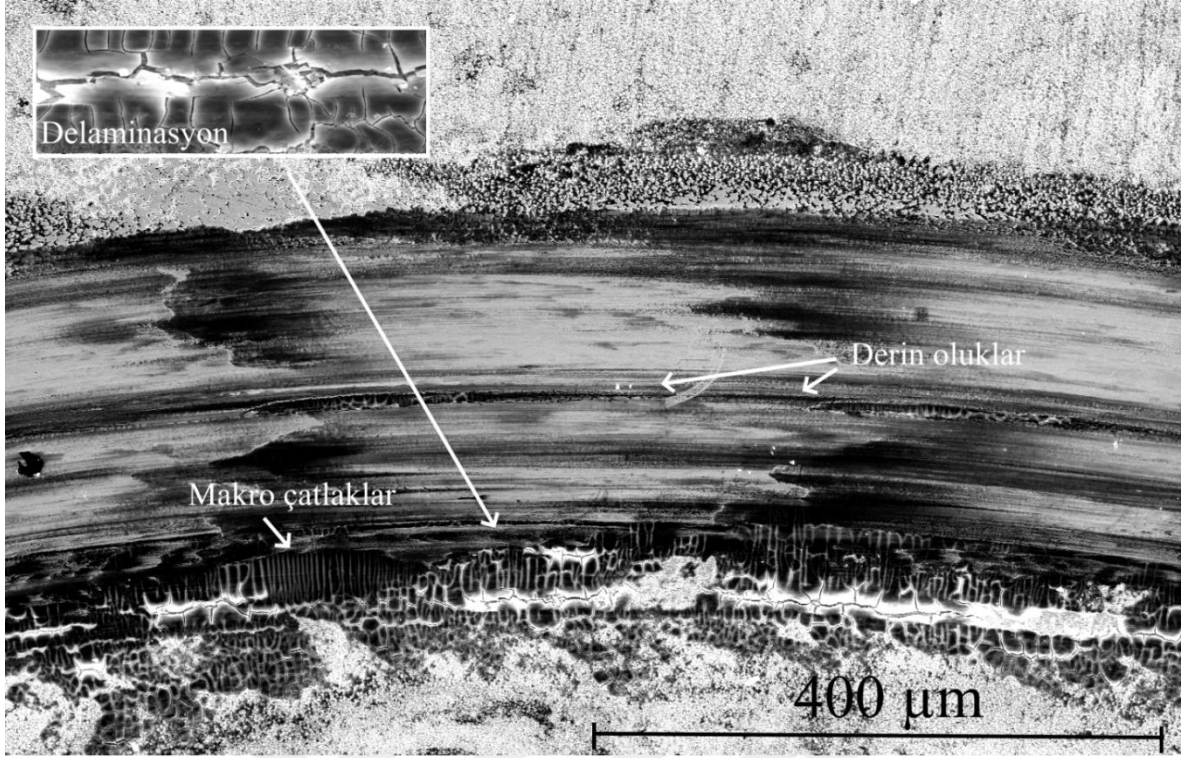
Resim 4.17. Saf Ni kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Resim 4.18’de Ni-Cr alaşım kaplamanın aşınma yüzey SEM resimleri görülmektedir. Uygulanan yüklerin tekrarlı olmasından dolayı aşınma izine dik mikro çatlakların varlığı dikkat çekmektedir. Bu çatlaklar bazı bölgelerde oldukça fazla yer tutmaktadır. Mikro çatlakların varlığı plastik deformasyonun varlığına işarettir. Ayrıca aşınma izine paralel olan çatlaklar, oluklar ve çizikler aşınmanın kompleks olduğunu göstermektedir. Kaplama içerisine eklenen Cr ile aşınma oranı ve hızında bir düşüş olduğu Çizelge 4.29’da açıkça görülmektedir. Cr varlığı kaplama sertliğini arttırdığı gibi aşınma dirençlerindeki artışta da önemli bir rol oynamaktadır.



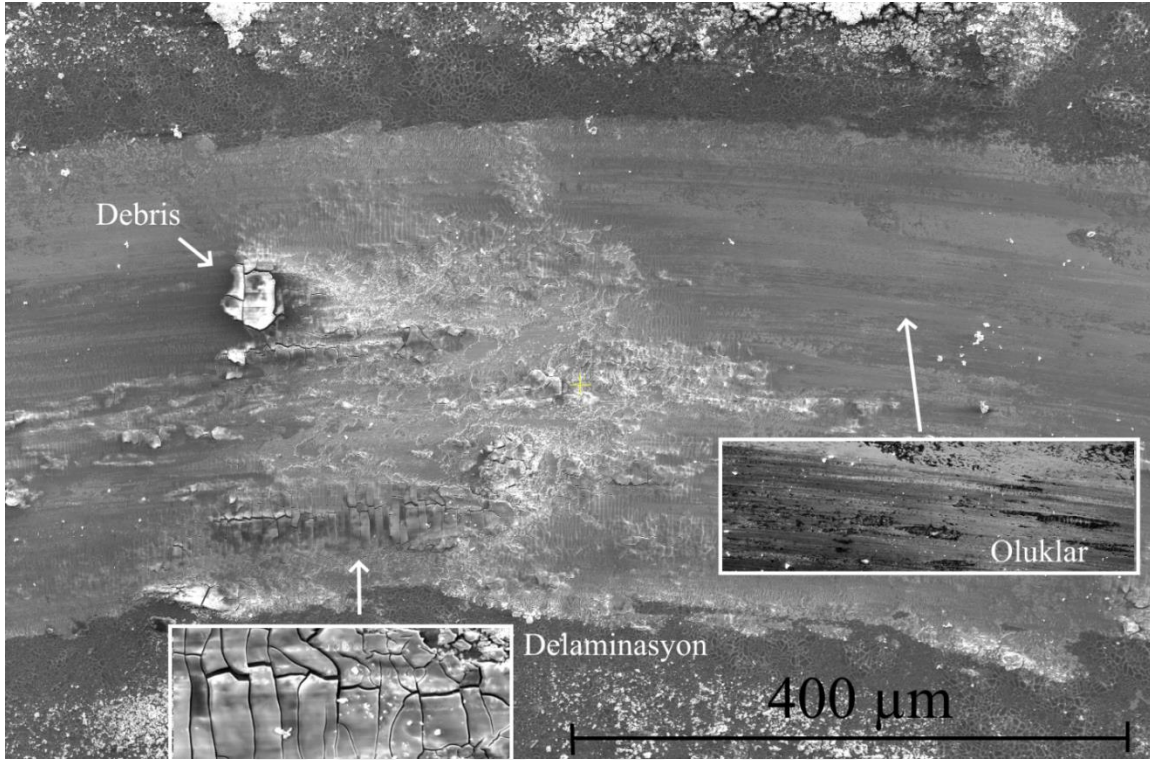
Resim 4.18. Ni-Cr alaşım kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Resim 4.19’da kompozit Ni-Cr/hBN kaplamanın aşınma yüzey morfolojisi görülmektedir. Şekilde mikro çatlakların miktarının oldukça arttığı görülmektedir. hBN’in kaplama içerisine eklenmesi ile kaplama sertliğinin arttığı ve bu artış ile kaplamanın aşınma ile mikro çatlakların arttığı düşünülmektedir. Ayrıca kesitten alınan SEM resimlerinde görüldüğü gibi kaplama ile altlığın arasında yer alan boşluklardan dolayı, kaplamanın altlık yüzeyini desteklememesi bu duru doğrular niteliktedir. Kaplama üzerinde bölgesel olarak koyu yerlerin varlığı numunenin oksidasyon tipi aşınmaya maruz kaldığını göstermektedir. Kenarlarında ise delaminasyondan ortaya çıkan pullanma tipi aşınma da görülmektedir. Çizelge 4.29’da verilen aşınma oranı ve aşınma hacim kaybı değerlerinde ise hBN ilavesi ile yarı yarıya bir düşüş olduğu açıkça görülmektedir. hBN ile kaplama aşınma dirençlerinin arttığı ispatlanmıştır.



Resim 4.19. Ni-Cr/hBN kompozit kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

Resim 4.20’de fonksiyonel olarak kaplanmış Ni-Cr/hBN kaplamanın aşınma yüzey SEM resimleri görülmektedir. Burada dikkat çeken en önemli nokta Saf Ni kaplamaya benzer bir yapının oluşmasıdır. Bu durum COF grafiklerinde elde edilen veriler doğrular niteliktedir ve aşınmanın son evresinde aşınan yüzeyin sadece Ni kaplı olan tabakaya kadar indiğini ispatlamaktadır. Bilyenin önünde oluşan basma ve arkasında oluşan çekme kuvvetlerinden dolayı kaplama üzerinde yorulmaya bağlı yırtılmaların olduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca bu tekrarlı yüklerin varlığı delaminasyonları oluşturmuş ve pullanma tipi aşınma mekanizmasını oluşturmuştur. Aşınma yüzeyindeki artış ile plastik deformasyon tipi aşınmanın da varlığından bahsedilebilir. Bunlara ek olarak kompozit kaplamaya nazaran aşınma oranlarında ve aşınma hacim kayıplarında bir miktar artış olmuştur.

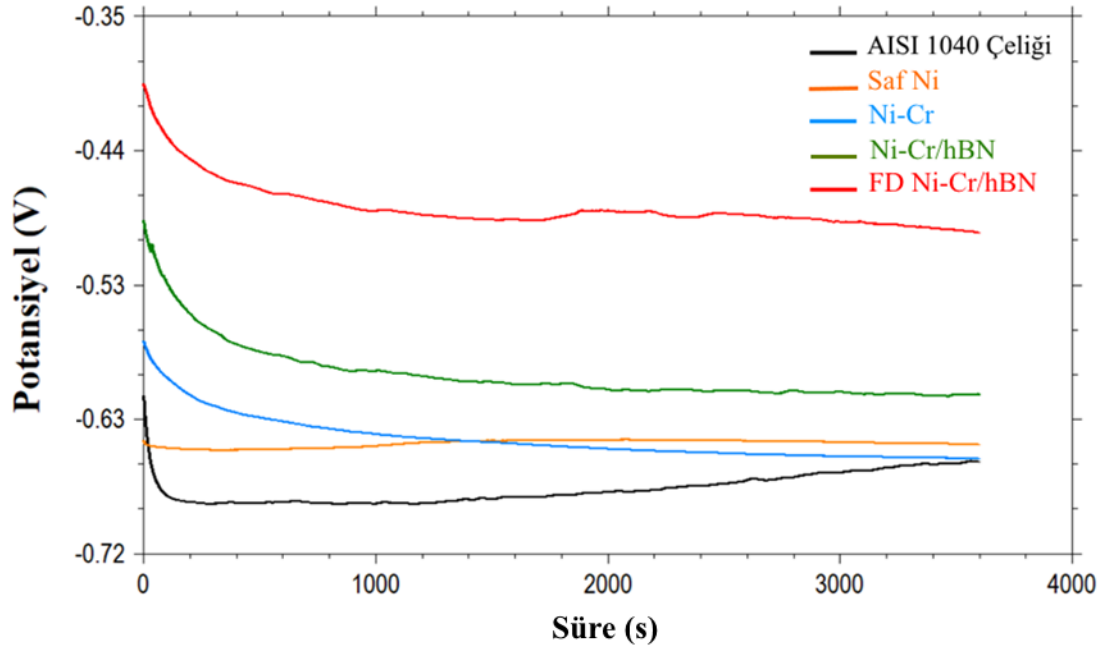


Resim 4.20. FD Ni-Cr/hBN kaplamanın aşınmış yüzey morfolojisi

4.4.5. Korozyon çalışmaları

Kaplamaların açık devre potansiyelleri 3600 s boyunca %3,5 NaCl solüsyonu içerisinde tespit edilmiştir. Şekil 4.42’de elde edilen açık deve potansiyeli grafikleri verilmiştir. Açık devre potansiyeli çalışmalarında pozitif tarafa daha yakın olan numunenin korozyon direncinin diğerlerine göre daha iyi olduğu bilinmektedir (Ersin Ünal, 2016). Numunelerden saf Ni kaplama haricinde olanların tamamında tuzlu su çözeltisi içerisinde atılır atılmaz potansiyellerinde hızlı bir düşüş gerçekleşmiştir. Ancak çok kısa süre içerisinde kaplamalar korozyona karşı bir tabaka oluşturmuşlar ve potansiyellerini daha stabil hale getirmişlerdir. Saf Nikel kaplanmış numune ise potansiyel kaybı yaşamamıştır. Bunun sebebi olarak korozyona karşı daha hızlı tabaka oluşturması gösterilebilir. Saf Nikel kaplama açık devre potansiyeli bakımından korozyona karşı başlangıçta Ni-Cr alaşımından daha kötü bir direnç gösterse bile, korozif ortama maruz kalma süresi artışı ile daha iyi sonuç verir hale gelmiştir. Bu durum Ni-Cr kaplamalarda Cr varlığından ötürü oluşan çatlaklar ile açıklanabilir. Pozitif tarafa en yakın numune olan ve bu bağlamda en iyi korozyon direncini veren numune fonksiyonel olarak elde edilmiş numunedir. Potansiyel değeri diğer kaplamalara göre oldukça yüksektir. Kaplama içerisine eklenen hBN nanoparçacıkları malzeme korozyon direncine önemli bir katkı sağlamıştır. AISI 1040

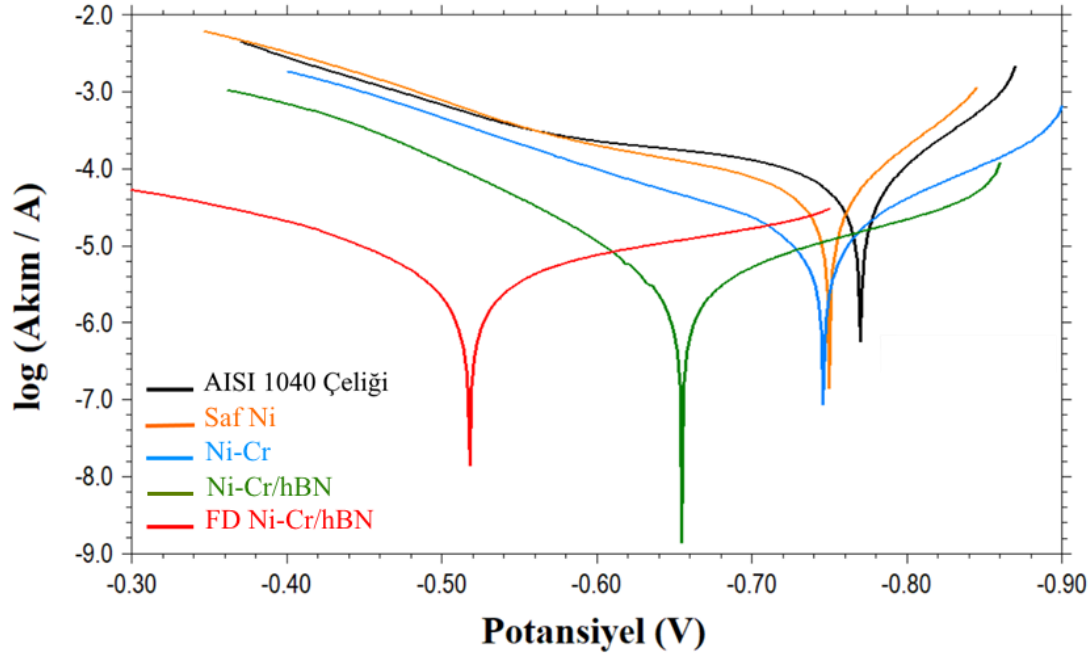
çelik altlık üzerine yapılan kaplamaların tamamı altlık malzemenin korozyon dirençlerini iyileştirmiştir.



Şekil 4.42. Açık devre potansiyeli eğrileri

Kaplama içerisinde hBN varlığı sadece mekanik olarak değil korozyon direnci bakımından da kaplama özelliklerini iyileştirebilir. Bu durumun tespiti için % 3,5 NaCl içerisinde kaplamalara potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmış ve elde edilen tafel eğrileri Şekil 4.43'de verilmiştir. Testler sonucu elde edilen korozyon potansiyeli, akımı ve hızının değerleri Çizelge 4.30'da verilmiştir. Ni-Cr kaplamanın korozyon potansiyeli Saf Ni kaplamaya göre pozitif tarafa yönelmiştir ve bu yönelim kaplama korozyon direncinin daha iyi olması anlamına gelmektedir. Ni kaplama içerisinde Cr ilavesinin korozyon direncini iyileştirdiği bilinmektedir (Razaghi ve diğerleri, 2020). Altlık malzemenin korozyon hızı, üzerine kaplama yapılması ile büyük oranda azaltılmıştır. Ayrıca banyo içerisinde eklenen hBN ile kaplama korozyon dirençlerinde ki artış 12 kat artmıştır. Bu durumun temel sebebi Ni-Cr matrisine hBN nanoparçacıklarının sıkışması ile oluşan bariyerdir (Sajjadnejad, Mozafari, Omidvar ve Javanbakht, 2014; Torabinejad, Rouhaghdam ve diğerleri, 2016). Literatürden bilindiği üzere daha fazla seramik (hBN) varlığı elektrodepolama yöntemi ile elde edilen kompozit kaplamaların korozyon potansiyellerini daha düşük değerlere kaydırabilir (Beltowska-Lehman, Indyka, Bigos, Kot ve Tarkowski, 2012; H. Li ve diğerleri, 2017). Yüzeyden alınan EDS sonuçlarına göre FD

Ni-Cr/hBN kaplamada yer alan hBN miktarı Ni-Cr/hBN kompozit kaplamaya göre daha yüksek olduğu için bu sonuç ile uyumludur ve korozyon değeri daha iyi sonuç vermiştir. Ayrıca kesitten alınan SEM resimlerine göre de kompozit kaplamada görülen çatlaklar nedeni ile de korozyon dayanımının daha düşük olduğu söylenebilir.



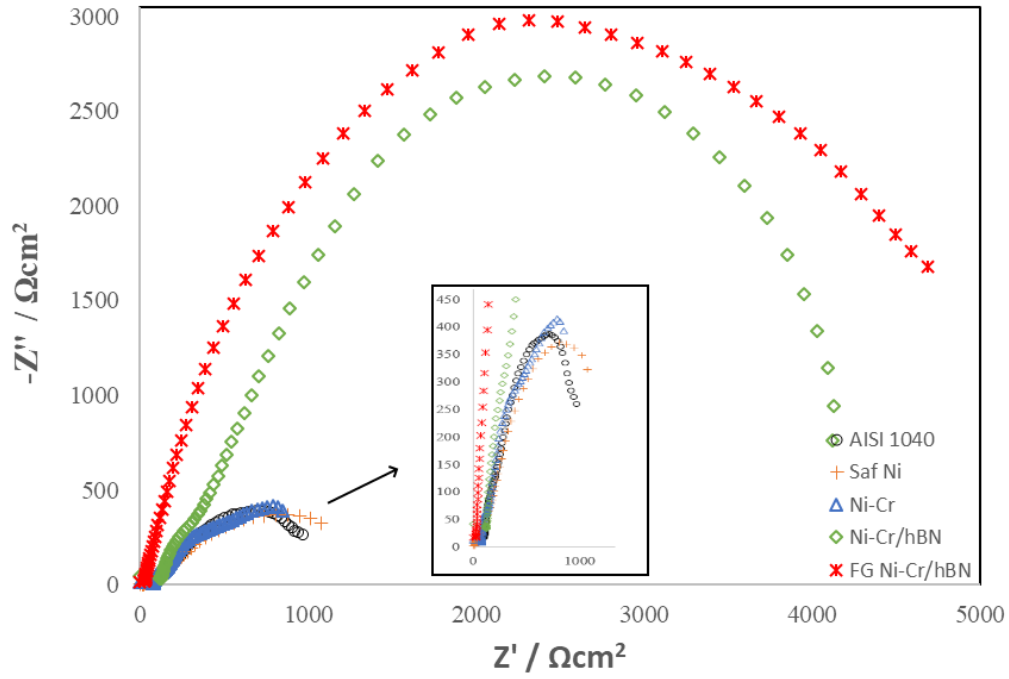
Şekil 4.43. Tafel eğrileri

Çizelge 4.30. Tafel ekstrapolasyon metodu ile belirlenmiş korozyon verileri

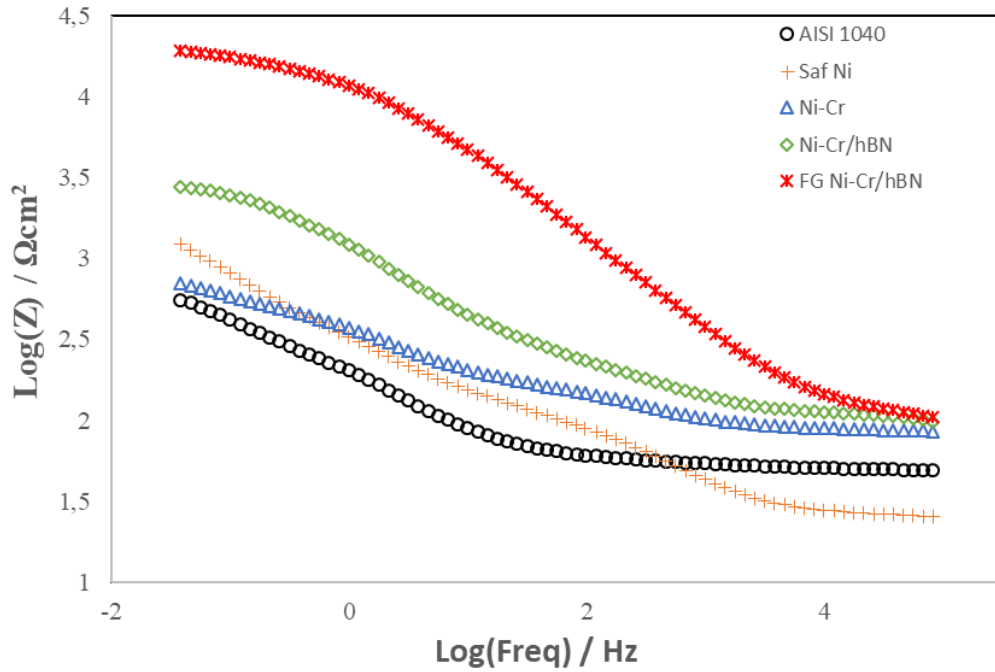
	E_{corr} (mV)	Akım (mA)	I_{corr} (μA/cm²)	Korozyon Hızı (mm/year)
AISI 1040	-770	61,92	91,73	1,08
Saf Ni	-750	46,70	70,05	0,69
Ni-Cr	-746	17,08	25,30	0,29
Ni-Cr/hBN	-655	3,61	5,64	0,09
FD Ni-Cr/hBN	-518	4,50	6,70	0,06

Kaplamaların elektrokimyasal sürecini araştırmak için %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde AC Empedans ölçümleri yapılmıştır. EIS deneylerinden elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.44'de verilmiştir. Nyquist diyagramında dairesel şekilden sapmalar genellikle yüzey pürüzlülüğü, safsızlıklar, dislokasyonlar, tane sınırları ve gözenekli tabakaların oluşumu ve elektrot yüzeyinin homojen olmaması nedeniyle ortaya çıkan arayüz empedansının frekans dağılımına bağlanır (Tebbakh ve diğerleri, 2015). Ayrıca Nyquist diyagramında daha

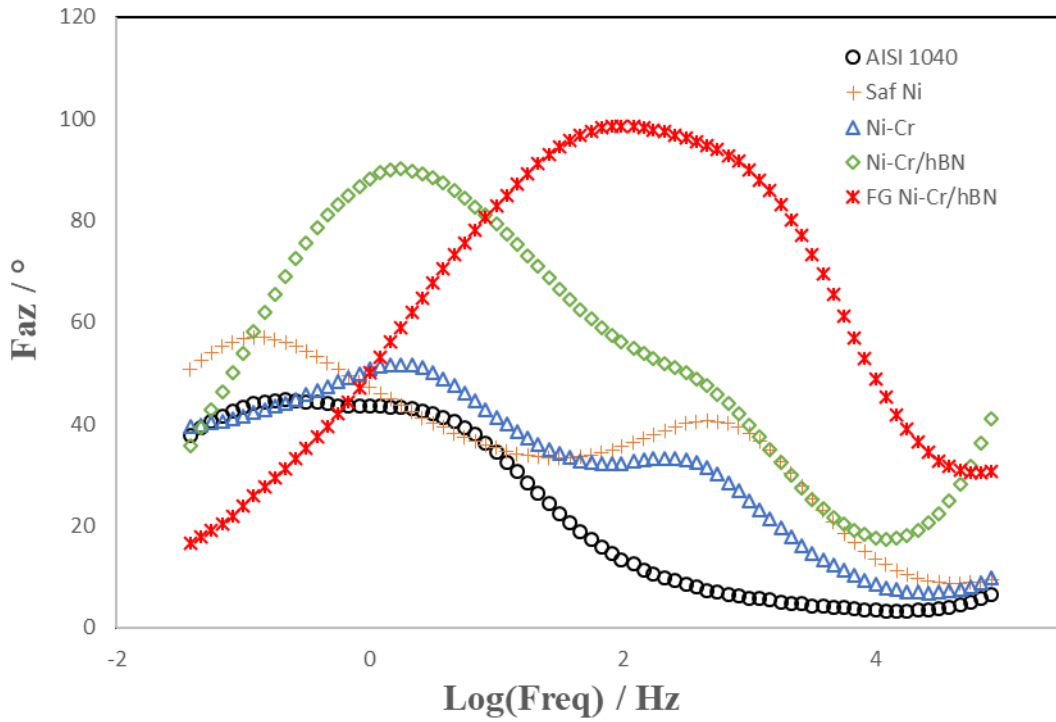
büyük yarıçapa sahip olan numunenin korozyon direnci daha iyi olduğu bilinmektedir (Sangeetha ve Kalaigan, 2015). Şekil 4.44'de Saf Ni, Ni-Cr alaşım ve AISI 1040 çelik altlığın elektrokimyasal olarak dayanımları birbirine çok yakın çıkmıştır. Grafik değerleri yakından incelendiğinde ise bir miktarda olsa kaplamanın altlığa göre daha iyi değere sahip olduğu görülmektedir. Kaplama içerisine eklenen hBN ile elde edilen çap büyüklüğü önemli ölçüde artmıştır. hBN nanoparçacıklarının tane sınırlarını doldurarak, kaplama yüzeylerini daha kompakt ve uniform hale getirmesi ile korozyon direncine çok önemli şekilde etkilemiştir. Ayrıca kompozit kaplamaların fonksiyonel olarak elde edilmesi ile numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Şekil 4.45'de empedans modül grafiği verilmiştir. Hem yüksek hem de düşük frekans değerlerinde de en yüksek empedans modül değerini FD Ni-Cr/hBN numunesi vermektedir. Özellikle yüksek frekans değerinde fark oldukça fazladır. Ancak düşük frekans bölgesinde tüm numuneler birbirine yaklaşırken, kompozit olarak kaplanmış numune ile fonksiyonel olarak elde edilmiş numuneler üst üste binmiştir. Saf Ni kaplama ise diğerlerine göre daha farklı bir eğim izleyerek, yüksek frekans bölgesinde altlık ve alaşım kaplamadan daha yüksek empedans modülüne sahip iken düşük frekans bölgesinde en kötü değere sahip numune olmuştur. Şekil 4.46'da Bode diyagramı verilmiştir. Bode diyagramına numuneler birbirlerinden farklı eğilimler göstermiştir. AISI 1040 çelik altlığın faz açısı orta frekans bölgesine kadar stabil giderken ani düşüğe geçmiş ve bu noktadan sonra yine stabil duruma dönmüştür. Saf Ni ve Ni-Cr alaşım kaplamalar ise kendi aralarında benzer özellikleri göstermişlerdir. Faz açıları düşük frekans bölgesinde bir miktar azaldıktan sonra tekrar artışa geçmiş ve düşük frekans bölgesinde tekrar düşmüştür. Bu durum kaplama üzerinde ikinci bir direnç noktasının oluştuğuna işaretidir. Hem Ni, hem de Cr metallerinin oksitlenmesi ile elde edilen koruyucu tabakanın oluştuğunun ispatıdır. Kaplama içerisine eklenen hBN ile faz açısı değerleri oldukça büyük artışlara sebep olmuştur. Bu da kaplama içerisinde hBN varlığının malzeme korozyon direncini arttırdığını göstermektedir. Fonksiyonel kaplamada faz açısı pik değeri düşük frekans bölgesinden orta frekans bölgesine kaymıştır.



Şekil 4.44. Empedans spektroskopisi Nyquist diyagramları



Şekil 4.45. Empedans spektroskopisi modül grafikleri



Şekil 4.46. Empedans spektroskopisi Bode diyagramları

EIS verilerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.31’de verilmiştir. Tabloda eşdeğer elektrik devresi ile elde edilen çözelti direnci (R_s), elektrot reaksiyonlarının yük transfer direnci (R_p) ve çift katmanlı ideal olmayan kapasitans (C_p) değerleri verilmiştir. En yüksek C_p değeri Ni-Cr kaplamada elde edilmiştir. Bunun sebebi kaplamada ki çatlakların varlığıdır. R_p değeri ne kadar büyük ise korozyon direncinin o kadar yüksek olduğu bilinmektedir (Sheibani Aghdam ve diğerleri, 2015). Fonksiyonel olarak elde edilen kaplama en iyi direnci vermiştir. Elde edilen bu sonuç EIS diyagramları ile uyumludur. Ayrıca EIS diyagramlarından elde edilen sonuçlar diğer korozyon ölçüm yöntemleri ile de benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.31. EIS eşdeğer devre parametreleri

	R_s	R_p	n	Y_o	C_p
AISI 1040	214	2328	0,42	5,85E-04	89,6
Saf Ni	126	2967	0,55	6,59E-04	114,3
Ni-Cr	155	2820	0,52	7,60E-04	153,3
Ni-Cr/hBN	254	9292	0,77	5,85E-05	4,9
FD Ni-Cr/hBN	173	12234	0,91	3,05E-05	2,8

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında yapılan tüm çalışmaların sonuç 4 alt başlık altında toparlanmıştır.

5.1. Ni-Cr Alaşım Kaplama Sonuçları

Bu bölümde, AISI 1040 çeliği üzerine elektrodopolama yöntemi ile Ni-Cr kaplamalar Taguchi deney tasarım metodu kullanılarak üretilmiş ve en iyi korozyon değerini veren sonuç tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- CV ile banyoya eklenen metal kaynağı tuzların biriktirme voltajları tespit edilmiştir. Sırasıyla nikel sülfat, nikel sülfat + nikel klorür ve nikel sülfat + nikel klorür + krom klorür içeren banyolar analiz edilmiştir. Sonuç olarak banyoya eklenen metal kaynakları indirgenme piklerini değiştirmiştir. Üç metal tuzu içeren banyonun en yüksek çözünme pikini verdiği ve tek fazlı piklere sahip oldukları tespit edilmiştir.

- Ni-Cr alaşım kaplamanın biriktirilmesinde dört farklı parametrenin korozyon hızına etkisi incelenmiştir. İncelenen parametreler sırasıyla pH, sıcaklık, akım yoğunluğu ve karıştırma hızıdır. Dört parametrenin üç farklı seviyesi için Taguchi metodu L9 ortogonal dizini önermiştir. Deneyler bu dizine göre yapılmıştır.

- L9 ortogonal dizine göre kaplamalar elde edilmiş ve %3,5 NaCl tuzlu su içerisinde korozyon sonuçlarına bakılmıştır. Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen eğrilerin korozyon oranları (mm/yıl) tespit edilmiştir. Yapılan deneyler arasında en iyi sonucu pH 2,5, sıcaklık 40 °C, akım yoğunluğu 200 mA/cm² ve karıştırmanın olmadığı numune vermiştir.

- S/N oranına göre elde edilen varyans analizi sonucuna göre, parametrelerin kaplamada korozyona etki yüzdeleri tespit edilmiştir. Varyans analizine göre kaplamanın korozyon direncine en büyük etkiyi %63,8 ile akım yoğunluğu vermiştir. Karıştırma hızı %18,3, sıcaklık %11,3 ve pH değeri %6,6 sonuca etkimiştir.

- Varyans analizine göre elde edilen tahminsel denklemde R² % 97,49 olduğu için kabul edilebilirliği oldukça yüksektir.

- Elde edilen sonuçlara göre Taguchi deneyinin önerdiği parametre seviyeleri yapılan L9 ortogonaller içerisinde mevcut değildir. Bu yüzden doğrulama deneyi yapılmıştır. Yapılan doğrulama deneyine göre korozyon hızı 0,151 çıkmış ve Taguchi deney tasarım metodunun önerisini doğrulamıştır.

- Doğrulama deneyinin SEM resmi karakteristik çatlaklı Ni-Cr kaplamanın elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca elde edilen resmin tipik küresel nodüler yapıda olduğu görülmüştür.

5.2. Sakkarin Katkılı Ni-Cr Alaşım Kaplama Sonuçları

Bu bölümde, AISI 1040 çeliği üzerine elektropolama yöntemi ile Ni-Cr kaplamalara 0,5, 1 ve 2 g/l miktarında sakkarin katkısının metalografik özellikler, nanoindentasyon aşınma ve korozyon dirençlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Ni-Cr alaşım ve sakkarin katkı kaplamalar AISI 1040 çeliği üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Sakkarin miktarının kaplamaya olumlu ya da olumsuz etki göstermesi elektrolite eklenme miktarı ile alakalıdır.

- CV ile belirlenen, filmlerin elektrokimyasal davranışında tüm numunelerde pozitif tarafta tek bir pik oluşmuş ve bu nedenle banyoların stabil olduğu tespit edilmiştir. En fazla biriktirmenin sakkarin içermeyen numunede gerçekleştiği söylenebilir. Sakkarin eklenmesi ile metal biriktirme miktarı arasında tersine bir seyir görülmüştür.

- SEM resimlerine göre Ni-Cr alaşım kaplamada çatlakların varlığı tespit edilmiş ve literatür çalışmalarına uygun olarak Cr varlığının çatlaklara sebep olduğu doğrulanmıştır. NiCr banyosuna eklenen sakkarin ile kaplama yüzeyi daha iyi ve daha uniform bir yüzeye sahip olmuş ve Ni-Cr kaplamaların karakteristiği olan çatlak problemi giderilmiştir.

- XRD sonuçlarında sakkarin miktarının artışı ile pik dağılımlarında farklılıklara rastlanmıştır. Nikele özgü kırınım zirvelerinin varlığını korumuştur. Ayrıca, 2 g/l Sakkarin ilaveli kaplamada diğer numunelerde görünenden farklı pikler oluşmuştur.

- Elde edilen mikrosertlik ve nanoindentasyon sonuçlarına göre en sert numune 2 g/l sakkarin içeren numune olmuştur.

- Sakkarinin tane sınırlarını doldurması ve çatlak problemlerini gidermesinden dolayı kaplamaların daha iyi mekanik özellikler (sertlik ve elastite modülü) sağlamış ve ayrıca aşınma dirençlerinde iyileşmeler olarak sağlamıştır.

- Aşınma mekânizması olarak Ni-Cr kaplamanın plastik deformasyon ve yüzeyde meydana gelen deformasyon sertleşmesine bağlı olarak delemantasyon tipi aşınma meydana gelmiştir. 0,5 g/l sakkarin içerikli numunede ise yorulma tipi aşınma mekanizmaları baskındır. 1 ve 2 g/l sakkarin içeren numunelerde görülen aşınma tipi aynıdır ve oksidasyon tipi aşınma görülmüştür.

- Hem Ni-Cr hem de sakkarin katkılı numunelerin korozyon direnci işlemsiz AISI 1040 çeliğine göre daha iyidir. En iyi korozyon direnci sakkarin katkılı numunelerde görülmüştür. Bu durum korozyonun başlangıç noktaları olarak hareket eden Ni-Cr kaplamalardaki çatlakların doldurulması dolayısıyla korozyonun başlangıç noktalarının engellenmesi ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü dolayısıyla korozyon sıvının etki ettiği alanın azaltılması dolayısıyladır. Ayrıca 2 g/l sakkarin ilaveli numune de korozyon direncinin düşmesinin sebebi olarak, oluşan iğne deliği boşlukların varlığı söylenebilir.

5.3. Ni-Cr/hBN Kompozit Kaplama Sonuçları

Bu bölümde, AISI 1040 çeliği üzerine elektrodepolama yöntemi ile Ni-Cr kaplamalara 5-30 g/l aralıklarda hBN katkısının metalografik özellikler, nanoindentasyon aşınma ve korozyon dirençlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Ni-Cr alaşım Ni-Cr/hBN kompozit kaplamalar başarılı bir şekilde AISI 1040 çeliği üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. hBN nanoparçacık miktarının kaplamaya olumlu ya da olumsuz etki göstermesi elektrolite eklenme miktarı ile alakalıdır.

- Dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile belirlenen, filmlerin elektrokimyasal davranışında tüm numunelerde pozitif tarafta tek bir pik oluşmuş ve bu nedenle banyoların stabil olduğu tespit edilmiştir. Çözünme pikinin en yüksek olduğu Ni-Cr alaşım banyosunda korozyon direncinin en düşük olması beklentisi, korozyon deneyleri sonucunda doğrulanmıştır.

- SEM resimlerine göre Ni-Cr alaşım kaplamada çatlakların varlığı tespit edilmiş ve literatür çalışmalarına uygun olarak Cr varlığının çatlaklara sebep olduğu EDS sonuçları ile doğrulanmıştır. NiCr banyosuna eklenen hBN nanoparçacıklar ile kaplama yüzeyi daha iyi ve daha uniform bir yüzeye sahip olmuş ve Ni-Cr kaplamaların karakteristiği olan çatlak problemi giderilmiştir.

- XRD sonuçlarında hBN nanoparçacık miktarının artışı ile 26,1°'de hBN pikine rastlanmıştır. Bu durum film içerisine hBN nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde gömüldüğünü ispatlar niteliktedir.

- Elde edilen mikrosertlik ve nanoindentasyon sonuçlarına göre en sert numune 20 g/l hBN nanoparçacık içeren olmuştur. Bu noktadan sonra hBN miktarının artışı, topaklanmadan ve yapışma problemlerinden dolayı kaplama sertliğinde düşüşe sebep

olmuştur. Nanoindentasyon ile tespit edilen elastisite modülünün düşmesi bu durumu izah etmektedir.

- hBN yağlayıcı özelliğinden dolayı hBN katkılı numunlerde daha düşük sürütme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Ayrıca hBN'nin Ni-Cr kaplamaların karakteristiği olan çatlak probleminin oluşumunu engellediğinden kaplamaların daha iyi mekanik özellikler (sertlik ve elastite modülü) sağlamışı aşınma dirençlerinde iyileşme sağlamıştır.

- Aşınma mekaziması olarak işlemsiz AISI 1040 çeliğinde plastik deformasyon ve yüzeyde meydana gelen deformasyon sertleşmesine bağlı olarak delemantasyon tipi aşınma meydana gelmiştir. Ni-Cr kaplamalı numunede ise mikro çatlama ve spalling aşınma mekanizmaları baskındır. hBN katkılı numunelerde ise bor'un oksijene karşı affinitesinden dolayı aşınma mekanizması büyük oranda oksidasyon tipi aşınmaya dönmüştür.

- Hem Ni-Cr hem de Ni-Cr/hBN katkılı numunlerin korozyon direnci işlemsiz AISI 1040 çeliğine göre daha iyi korozyon direnci sağlamıştır. En iyi korozyon direnci hBN katkılı numunlerde görülmüştür. Bu durum korozyonun başlangıç noktaları olarak hareket eden Ni-Cr kaplamalardaki çatlakların doldurulması dolayısıyla korozyonun başlangıç noktalarının engellenmesi ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü dolayısıyla korozyon sıvının etki ettiği alanın azaltılması dolayısıyladır.

5.4. Fonksiyonel Kaplama Sonuçları

Fonksiyonel olarak üretilmiş Ni-Cr/hBN kaplama karakterize edilmiş, mekanik ve korozyon özellikleri bakımından Saf Ni, Ni-Cr alaşım ve Ni-Cr/hBN kompozit kaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1040 çelik altlık üzerine kaplamaların tamamı iyi bir şekilde biriktirilmiş ve biriktirilen kaplamaların tamamında altlık malzemenin özelliklerinde iyileşmeler sağlanmıştır.

- Yüzeyden alınan SEM resimlerinde Cr varlığından dolayı oluşan çatlaklar hBN ilavesi ile giderildiğini göstermektedir.

- Kaplama biriktirme mekanizmasının daha iyi analiz edilmesi için kesitten alınan SEM resimlerine göre FD kaplamanın istenildiği şekilde elde edildiği ve katmanlar arasındaki geçişin yumuşak bir geçiş olduğu görülmüştür. Kompozit ve alaşım kaplamada var olan altlık ile kaplama arasındaki boşlukların ve çatlakların fonksiyonel olarak elde edilen kaplamada yok edildiği tespit edilmiştir.

- Saf Ni kaplamasında üç Nikel piki de açıkça görülmektedir. Cr ilavesi ve hBN ilavesi ile yeni pikler oluşmuştur. Bu da banyo içerisinde yer alan metal tuzlarının ve nano parçacıkların kaplamaya geçtiğini ispatlamaktadır.
- Mikrosertlik ve nanosertlik sonuçlarına göre en yüksek sertlik değeri e FD Ni-Cr/hBN numunesinde elde edilmiştir. olmuştur. Ayrıca en düşük Ra, Rz değerine de bu numune de ulaşılmıştır.
- Saf Ni kaplama banyosuna Cr ve hBN eklendiğinde kaplama aşınma mekanizmaları değişmiştir. Kaplamadaki hBN varlığı ile aşınma dirençlerinde ciddi bir artış gerçekleşmiştir. FD Ni-Cr/hBN kaplama da ise başlangıçta kompozit kaplamaya benzer COF değerleri vermiş olsa da ilerleyen katmanlarda önce Ni-Cr daha sonra ise Saf Nikel kaplamaya benzer bir grafik seyri göstermiştir. Aşınma sonucunda alınan SEM resimlerinde de Saf Ni ile benzer bir görüntü elde edilmiştir.
- Her üç korozyon ölçüm yönteminde de en iyi korozyon dayanımını fonksiyonel olarak üretilmiş kaplama vermiştir. Bunun temel sebebi olarak kaplama ile altlık arasındaki çatlakların ve boşlukların giderilmesi ve kaplama yüzeyinde hBN ile daha uniform kompakt bir yapı elde edilmesi olarak açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- Achterberg, E. P. (1996). Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15(10), 550.
- Adelkhani, H. ve Arshadi, M. R. (2009). Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1–2), 234–237.
- Aghili, S. E., Shamanian, M. ve Najafabadi, R. A. (2019). Synthesis of Ni(Cr)-hBN Nanocomposite by Mechanical Alloying and Its Thermodynamical Evaluation. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 60(3), 301–311.
- Akaparu, A. (2011). Surface Property Modification of Copper By Nanocomposite Coating. Yüksek Lisans Tezi. *National Institute of Technology Rourkela Department of Metallurgical & Materials Engineering National Institute of Technology. Rourkela.*
- Alavi, M. A. ve Morsali, A. (2008). Syntheses of BaCO₃ nanostructures by ultrasonic method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(5), 833–838.
- Alavi, M. A. ve Morsali, A. (2010). Syntheses and characterization of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures by ultrasonic method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(2), 441–446.
- Allahyarzadeh, M. H., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. R. S. ve Torabinejad, V. (2016a). Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 217–226.
- Allahyarzadeh, M. H., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. R. S. ve Torabinejad, V. (2016b). Gradient electrodeposition of Ni-Cu-W(alumina) nanocomposite coating. *Materials and Design*, 107, 74–81.
- Ataee-Esfahani, H., Vaezi, M. R., Nikzad, L., Yazdani, B. ve Sadrnezhaad, S. K. (2009). Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1–2), 540–544.
- Ay, N., Ay, G. M. ve Göncü, Y. (2016). Environmentally friendly material: Hexagonal boron nitride. *Journal of Boron*, 1(2), 66–73.
- Aytaç, A. ve Malayoğlu, U. (2018). Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD İnce Film Kaplamaların Karşılaştırılması ve DVD Kaplama Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları Üzerine Kavramsal, Akademik ve Teorik Bir Analiz. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 17(1), 131–164.

- Baghal, S. M. L., Sohi, M. H. ve Amadeh, A. (2012). A functionally gradient nano-Ni – Co / SiC composite coating on aluminum and its tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, 206, 4032–4039.
- Bahadormanesh, B. ve Dolati, A. (2010). The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), 514–518.
- Bahrami Mousavi, A., Bagheri, P., Peikari, M. ve Rashed, G. (2012). Preparation and characterization of Ni-Cr nanocomposite coatings containing TiO₂ nanoparticles for corrosion protection. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59(6), 279–284.
- Bajwa, R. S. (2016). Electroplated Composite Coatings with Incorporated Nano Particles for Tribological Systems with the Focus on Water Lubrication, Doktora Tezi, *Bournemouth University*.
- Barletta, M., Trovalusci, F., Gisario, A. ve Venettacci, S. (2013). New ways to the manufacturing of pigmented multi-layer protective coatings. *Surface and Coatings Technology*, 232, 860–867.
- Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Kot, M. ve Tarkowski, L. (2012). Electrodeposition of nanocrystalline Ni-W coatings strengthened by ultrafine alumina particles. *Surface and Coatings Technology*, 211, 62–66.
- Bertero, E., Hasegawa, M., Staubli, S., Pellicer, E., Hermann, I. K., Sort, J., Philippe, L. (2018). Electrodeposition of amorphous Fe-Cr-Ni stainless steel alloy with high corrosion resistance, low cytotoxicity and soft magnetic properties. *Surface and Coatings Technology*, 349(June), 745–751.
- Bilgiç, H. H., Güvenç, M. A., Çakır, M. ve Mıstıkoğlu, S. (2019). S235JR Çeliği için Tornalama İşlemi Sonrası Yüzey Pürüzlülüğü ve Kesici Takım Uç Sıcaklığının Tahmini Üzerine Bir Çalışma. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 7, 966–974.
- Borkar. (2010). Electrodeposition of Nickel Composite. *Mumbai University*.
- Bostani, B., Ahmadi, N. P., Yazdani, S ve Arghavanian, R. (2018). Co-electrodeposition and properties evaluation of functionally gradient nickel coated ZrO₂ composite coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(1), 66–76.
- Brenner, A. (1963). Electrodeposition of Alloys: Principles and practice. Electrodeposition of Alloys. Amerika Birleşik Devletleri: Academic Press.
- Buckley, D. H. (1981). Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication. *Wear* 85(2), 267-268.

- Buelens, C., Celis, J. P. ve Roos, J. R. (1983). Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 13(4), 541–548.
- Chang Y.C., Chang Y.Y, Lin C.I. (1998) Process Aspects of the Electrolytic Codeposition of Molybdenum Disulfide with Nickel. *Electrochimica Acta*. 43(3-4), 315-324.
- Constantinos Vayenas, White, R. E. ve Gamboa-Aldeco, M. E. (Eds.). (2007). Modern Aspects of Electrochemistry. Amerika Birleşik Devletleri: Springer.
- Çelik, O. N., Ay, N. ve Göncü, Y. (2013). Effect of nano hexagonal boron nitride lubricant additives on the friction and wear properties of AISI 4140 steel. *Particulate Science and Technology*, 31(5), 501–506.
- Das, S., Banthia, S., Patra, A., Sengupta, S. ve Singh, S. B. (2018). Novel bilayer Zn–Ni/Ni–Co–SiC nanocomposite coating with exceptional corrosion and wear properties by pulse electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 394–404.
- Demir, M. (2015). Taguchi Metoduyla Hurda Kırpma Makinelerinde Kesme Parametrelerinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Hatay.
- Demir, M., Kanca, E. ve Karahan, İ. H. (2020). Characterization of electrodeposited Ni–Cr/hBN composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 844-155511.
- Dennis, J. K. ve Such, T. E. (1993). Nickel and Chromium Plating. Products Finishing. Amerika Birleşik Devletleri: Woodhead Publishing Ltd.
- Ding, X. M. ve Merk, N. (1997). Improvement Of Wear And Adherence Properties Of Composite Coatings By A Gradual Increase In Particle Volume Fraction. *Scripta Materialia*, 37(5), 685–690.
- Dini, J. W. (1993). Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates. Amerika Birleşik Devletleri: Noyes Publications.
- Djokic, Stojan S.; Cavalloti, P. L. (2010). Electrodeposition. In Modern Aspects of Electrochemistry, Amerika Birleşik Devletleri: Springer. 251–291.
- Djokic, S. (2014). Electrodeposition and Surface Finishing: Fundamentals and Applications Amerika Birleşik Devletleri: Springer.
- Dolati, A. G., Ghorbani, M. ve Afshar, A. (2003). The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 166(2–3), 105–110.

- Dong, Y. S., Lin, P. H. ve Wang, H. X. (2006). Electroplating preparation of Ni–Al₂O₃ graded composite coatings using a rotating cathode, *Surface and Coatings Technology*, 200, 3633–3636.
- Du, L., Huang, C., Zhang, W., Li, T. ve Liu, W. (2011). Preparation and wear performance of NiCr/Cr₃C₂-NiCr/hBN plasma sprayed composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 205(12), 3722–3728.
- Du, L., Zhang, W., Liu, W. ve Zhang, J. (2010). Preparation and characterization of plasma sprayed Ni₃Al-hBN composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 2419–2424.
- Edigaryan, A. A., Lubnin, E. N. ve Polukarov, Y. M. (2001). Electrodeposition of multilayered Ni-Cr films from sulfate-oxalate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 37(7), 710–714.
- Engler, M. ve Ruisinger, B. (2016). Hexagonal Boron Nitride (hBN) – Applications from Metallurgy to Cosmetics. *Ceramic Forum International*, 84(12), 49–53.
- Erdoğan, A., Gök, M. S., Koç, V. ve Günen, A. (2019). Friction and wear behavior of epoxy composite filled with industrial wastes. *Journal of Cleaner Production*, 237.
- Etminanfar, M. R. ve Heydarzadeh Sohi, M. (2012). Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr(III)-Ni(II) bath. *Thin Solid Films*, 520(16), 5322–5327.
- Eugénio, S., Rangel, C. M., Vilar, R. ve Botelho Do Rego, A. M. (2011). Electrodeposition of black chromium spectrally selective coatings from a Cr(III)-ionic liquid solution. *Thin Solid Films*, 519(6), 1845–1850.
- Taylan F. (2009). Sert Malzemelerin Frezelenmesinde Takım Aşınma Davranışlarının Belirlenmesi. Doktora Tezi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Isparta.
- Ferkel, H., Müller, B. ve Riehemann, W. (1997). Electrodeposition of particle-strengthened nickel films. *Materials Science and Engineering A*, 234–236, 474–476.
- Firouzi-Nerbin, H., Nasirpour, F. ve Moslehifard, E. (2020). Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153712.
- Fischer-Cripps, A. C. (2017). Nanoindentation. Amerika Birleşik Devletleri: Springer.
- Gamburg, Y. D. ve Zangari, G. (2011). Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Amerika Birleşik Devletleri: Springer.

- García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Morgiel, J. ve Indyka, P. (2012). A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(11–12), 2998–3005.
- García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Salvo, M., Smeacetto, F., Gautier, G. ve Martin, R. (2009). Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings. *Electrochimica Acta*, 54(9), 2556–2562.
- Ghaziof, S., Raeissi, K. ve Golozar, M. A. (2010). Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 2174–2183.
- Gök, M. S., Küçük, Y., Erdoğan, A., Öge, M., Kanca, E. ve Günen, A. (2017). Dry sliding wear behavior of borided hot-work tool steel at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 328, 54–62.
- Gökçe, B., & Taşgetiren, S. (2009). Kalite için Deneysel Tasarım. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6(1), 71-83.
- Gül, K. A. (2010). Nanoindentasyon Deneyi İle Malzeme Davranışlarını İnceleme, Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Simülasyonu Ve Tersinir Davranış Tanımlama. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Güler, E. S., Karakaya, I. ve Konca, E. (2014). Effects of current density, coating thickness, temperature, pH and particle concentration on internal stress during Ni-MoS₂ electrocodeposition. *Surface Engineering*, 30(2), 109–114.
- Günen, A. (2012). Nano Bor Tozu ile Yüzeyi Alaşımlandırılan Östenitik Paslanmaz Çeliğin Mekanik Özellikler ve Korozyon Davranışının Araştırılması. Doktora Tezi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Elazığ.
- Günen, A., Kanca, E., Çakır, H., Karakaş, M. S., Gök, M. S., Küçük, Y. ve Demir, M. (2017). Effect of borotitanizing on microstructure and wear behavior of Inconel 625. *Surface and Coatings Technology*, 311, 374–382.
- Günen, A., Kanca, E., Demir, M., Er, Y., Sağlam, G. ve Gök, M. S. (2017). Microabrasion Wear Behavior of Fast-Borided Steel Tooth Drill Bits. *Tribology Transactions*, 60(2), 267–275.
- Günen, A., Kanca, E., Karakaş, M. S., Koç, V., Gök, M. S., Kanca, Y., ... Demir, M. (2018). High temperature wear behavior of the surface-modified externally cooled rolls. *Surface and Coatings Technology*, 348(January), 130–141.

- Günen, A., Kurt, B., Milner, P. ve Gök, M. S. (2019). Properties and tribological performance of ceramic-base chromium and vanadium carbide composite coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 81(March), 333–344.
- Guo, L., Huang, S., Zhang, L. ve Jia, P. (2018). The interface crack problem for a functionally graded coating-substrate structure with general coating properties. *International Journal of Solids and Structures*, 146, 136–153.
- Gyawali, G., Kim, H. S., Tripathi, K., Kim, T. H. ve Lee, S. W. (2014). Fabrication and characterization of electrodeposited Ni-SiC-h/BN composite coatings. *Journal of Materials Science and Technology*, 30(8), 796–802.
- Gyawali, G. ve Lee, S. W. (2015). Processing Research Effect of SiC and h/BN codeposition on microstructural and tribological properties of Ni-SiC-h/BN composite coatings, *Journal of Ceramic Processing Research*, 16(2), 213–217.
- Hassani, S., Raeissi, K. ve Golozar, M. A. (2008). Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(5), 689–694.
- He, T., He, Y., Li, H., Su, Z., Fan, Y. ve He, Z. (2018). Fabrication of Ni-W-B₄C composite coatings and evaluation of its micro-hardness and corrosion resistance properties. *Ceramics International*, 44(8), 9188–9193.
- He, X., Hou, B., Cai, Y., Li, C., Jiang, Y. ve Wu, L. (2013). Electrodepositing Behaviors and Properties of Nano Fe–Ni–Cr/SiC Composite Coatings from Trivalent Chromium Baths Containing Compound Carboxylate-Urea System. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6), 4031–4039.
- He, X. Z., Zhou, X. L., Zhang, X. W. ve Sun, X. (2011). Characterization of Cr-Ni-ZrO₂ Composite Coatings Electrodeposited from Cr(III) Plating Bath. *Advanced Materials Research*, 239–242, 2733–2737.
- He, Y. (2015). Electrodeposition of nickel-based composite coatings for tribological applications. Doktora Tezi. *The University of Southampton*.
- Holmberg, K. ve Matthews, A. (1994). Coating Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering. Finlandiya: Elsevier.
- Hovestad, A. ve Janssen, L. J. J. (1995). Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(6), 519–527.
- Hu, J., Zheng, X. G., Shi, Y.-N. ve Lu, K. (2017). Effect of a Mixture of Saccharin and 2-Butyne-1,4-diol on Electrodeposition of Nano-Grained Ni-Mo Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), D348–D353.

- Huang, C. A., Chang, J. H., Chen, C. Y., Liao, K. Y. ve Mayer, J. (2013). Microstructure and electrochemical corrosion behavior of Cr-Ni-Fe alloy deposits electroplated in the presence of trivalent Cr ions. *Thin Solid Films*, 544, 69–73.
- Huang, C. A. ve Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and annealing behavior of a Cr-Ni multilayer electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(20–21), 3320–3324.
- Huang, C. A., Chen, C. Y., Chen, C. C., Kelly, T. ve Lin, H. M. (2014). Microstructure analysis of a Cr-Ni multilayer pulse-electroplated in a bath containing trivalent chromium and divalent nickel ions. *Surface and Coatings Technology*, 255, 153–157.
- Huang, C. A., Chen, C. Y., Hsu, C. C. ve Lin, C. S. (2007). Characterization of Cr-Ni multilayers electroplated from a chromium(III)-nickel(II) bath using pulse current. *Scripta Materialia*, 57(1), 61–64.
- Huang, C. A., Lin, C. K. ve Chen, C. Y. (2009). Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3686–3691.
- Huang Z.J., Xiong D.J. (2008). MoS₂ Coated with Al₂O₃ for Ni-MoS₂/Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Electrodeposition. *Surface Coatings Technology*. 202(14), 3208–3214.
- Ibrahim, S. K., Watson, A. ve Gawne, D. T. (1997). The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromium from trivalent electrolytes. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 75(5), 181–188.
- İnternet: Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar? from <https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>. Son Erişim Tarihi: 25.11.2020.
- Iturralde, M. P., (2018). Data Handbook: Dictionary and Handbook of Nuclear Medicine and Clinical Imaging. (İlk Baskı 1990). Amerika Birleşik Devletleri: CRC Press.
- Jeyaraj, S., Arulshri, K. P., Ramesh, S. ve Muthukumaran, G. (2018). Experimental investigations and effects studies on electrodeposited Ni-Cr composite coating using robust design approach. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6999–7008.
- Jiang, J. B., Liu, W. D., Zhang, L., Zhong, Q. D., Wang, Y. ve Zhou, Q. Y. (2011). Electrodeposition and Hardness and Corrosion Resistance Propertie of Ni/Nano-Bvlt;subvegt;4vlt;/subvegt;C Composite Coatings. *Advanced Materials Research*, 399–401, 2055–2060.
- Kamnerdkhag, P., Free, M. L., Shah, A. A. ve Rodchanarowan, A. (2017). The effects of duty cycles on pulsed current electrodeposition of Zn–Ni–Al₂O₃composite on steel

substrate: Microstructures, hardness and corrosion resistance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(32), 20783–20790.

- Kanani, N. (2004). *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*. Almanya: Elsevier.
- Kaplan, M., Uyaner, M. ve Karaoglanli, A. C. (2017). Thermal-cycling behavior of conicaly bonds coated with thermal barrier coatings (TBCs) produced with atmospheric plasma spraying (APS). *Materiali in Tehnologije*, 51(6), 897–901.
- Karimzadeh, A., Aliofkhazraei, M. ve Walsh, F. C. (2019). A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 372(March), 463–498.
- Karslioglu, R. ve Akbulut, H. (2015). Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Applied Surface Science*, 353, 615–627.
- Kim, S. K. ve Yoo, H. J. (1998). Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 108–109, 564–569.
- Kragelsky, I. V. (1981). *Friction, Wear, Lubrication (Tribology)*. Rusya: Mir Publishers.
- Krishnaveni, K., Narayanan, T. S. N. S. ve Seshadri, S. K. (2009). Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 765–770.
- Kumar, D. V. ve Prasad, M. J. N. V. (2018). Surface ve Coatings Technology Pulsed electrodeposition and hardness of microstructurally graded iron. *Surface ve Coatings Technology*, 342(October 2017), 121–128.
- Kunyarong, A. ve Fakpan, K. (2018). Cr – Ni alloy coating electrodeposited on T22 steel. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9244–9249.
- Kuo, S. L., Chen, Y. C., Ger, M. Derve Hwu, W. H. (2004). Nano-particles dispersion effect on Ni/Al₂O₃ composite coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), 5–10.
- Lajevardi, S. A., Shahrabi, T. ve Szpunar, J. A. (2013). Synthesis of functionally graded nano Al₂O₃-Ni composite coating by pulse electrodeposition. *Applied Surface Science*, 279, 180–188.
- Lajevardi, S. A., Shahrabi, T., Szpunar, J. A., Rouhaghdam, A. S. ve Sanjabi, S. (2013). Characterization of the microstructure and texture of functionally graded nickel-Al₂O₃ nano composite coating produced by pulse deposition, *Surface ve Coatings Technology*, 232, 851–859.

- Lajevardi, S. A., Shahrabi, T., Szpunar, J. A., Sabour Rouhaghdam, A. ve Sanjabi, S. (2013). Characterization of the microstructure and texture of functionally graded nickel-Al₂O₃ nano composite coating produced by pulse deposition. *Surface and Coatings Technology*, 232, 851–859.
- Lan, J., Yang, Y. ve Li, X. (2004). Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method. *Materials Science and Engineering A*, 386(1–2), 284–290.
- Lee, H. K., Lee, H. Y. ve Jeon, J. M. (2007). Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4711–4717.
- León, O. A., Staia, M. H. ve Hintermann, H. E. (2005). Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1825–1829.
- Li-jian, X. U., Zhu-qing, G. ve Jian-xin, T. (2007). Ni-Cr alloy electrodepositing technology on Fe substrate and coating performance, *Journal of Central South University of Technology*, 181–185.
- Li, H., He, Y., He, T., Qing, D., Luo, F., Fan, Y. ve Chen, X. (2017). Ni-W/BN(h) electrodeposited nanocomposite coating with functionally graded microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 32–43.
- Li, Y. W., Huang, X. X., Yao, J. H. ve Deng, X. S. (2011). Effect of saccharin addition on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte. *Advanced Materials Research*, 189–193, 911–914.
- Lin, K. ve Ho, J. (1992). Electrodeposited Ni-Cr and Ni-Cr-P Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 139(5), 4–9.
- Lipp, A., K, S. ve Hunold K. (1989). Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 5, 3–9.
- Low, C. T. J., Wills, R. G. A. ve Walsh, F. C. (2006). Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201(1–2), 371–383.
- Lu, H., Zheng, F., Zhang, M. ve Guo, M. (2014). Effects of preparing conditions on controllable one-step electrodeposition of ZnO nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 132, 370–376.
- Ludema, K. (1996). Friction, Wear and Lubrication: A Textbook in Tribology. Industrial Lubrication and Tribology (Vol. 50). Amerika Birleşik Devletleri: CRC Press.

- Man, J., Zhang, S., Li, J., Zhao, B. ve Chen, Y. (2014). Effects of electrolyte pH on morphologies and mechanical properties of α -Al₂O₃/Ni composite coatings and role of zeta potentials in co-deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 249(October), 118–124.
- Marwah, M. S., Srinivas, V., Pandey, A. K., Kumar, S. R., Biswas, K. ve Maity, J. (2011). Morphological Changes During Annealing of Electrodeposited Ni-Cr Coating on Steel and Their Effect on Corrosion in 3% of NaCl Solution. *Journal of Iron and Steel Research International*, 18(3), 72–78.
- Miyamoto, Y., Kaysser, W. A., Rabin, B. H., Kawasaki, A. ve Ford, R. G. (1999). Functionally graded materials: design, processing and applications. Japonya: Springer Science+ Business Media. Llc
- Mockute, D., Bernotiene, G. ve Vilkaite, R. (2002). Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 160(2–3), 152–157.
- Mohamed, A. M. A. ve Golden, T. D. (2016). Electrodeposition of Composite Materials. Amerika Birleşik Devletleri: ExLi4EvA
- Moniruzzaman, M., Rakib, M. M. ve Matin, F. T. (2012). Cr-Ni alloy electrodeposition and comparison with conventional pure Cr coating technique. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 6(1), 692–700.
- Morana, R. (2006). The Influence of Particle Type and Process Conditions on Electrodeposited Composite Coatings. *Institute of Polymer Technology and Materials Engineering*. Loughborough University.
- Mosavat, S. H., Bahrololoom, M. E. ve Shariat, M. H. (2011). Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, 257(20), 8311–8316.
- Danışman M. (2011). Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretilen Ni-Cr Alaşımlarının Gerinim. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Nakamura, K. ve Hayashi, T. (1983). Effects of saccharin on the electrodeposition of ni-fe alloy films. Bulletin of the University of Osaka Prefecture, *Series A Engineering and Natural Sciences*, 32(1), 27–36.
- Narasimman, P., Pushpavanam, M. ve Periasamy, V. M. (2011). Synthesis, characterization and comparison of sediment electro-codeposited nickel-micro and nano SiC composites. *Applied Surface Science*, 258(1), 590–598.
- Němeček, J., Zhang, L., Ohmura, T., Tsuzaki, K., Latella, B. A., Swain, M. Vve Ignat, M. (2012). Nanoindentation in Material Science. Çek Cumhuriyeti: IntechOpen.

- Niu, Z. xia, Cao, F. he, Wang, W., Zhang, Z., Zhang, J. qingve Cao, C. nan. (2007). Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite film. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 17(1), 9–15.
- Ohgai, T., Tanaka, Y. ve Fujimaru, T. O. Y. T. T. (2012). Soft magnetic properties of Ni-Cr and Co-Cr alloy thin films electrodeposited from aqueous solutions containing trivalent chromium ions and glycine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(10), 893–899.
- Oliver, W. C. ve Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Mater. Res.*, 7(6), 1564–1583.
- Özarlan, S. (2018). Yüksek Başınçlı Döküm Yöntemi ile Üretilen Biyobozunur Mg Alaşımlarının Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Nadir Element İlavesinin Etkisi. Doktora Tezi. *Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Hatay.
- Özer, M. (2019). AIN Tampon Tabakaların Kalıntı Gerilmelerinin Hr-Xrd İle Analizi. Yüksek Lisans Tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Pan, B., Yang, Y., Zhang, Y. ve Zhang, Q. (2017). Effects of saccharin and tetramethylammonium bromide on the microstructure and microhardness of thick cobalt electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 329(July), 49–54.
- Panagopoulos, C. N., Georgiou, E. P., Tsopani, A. ve Piperi, L. (2011). Composite Ni-Co-fly ash coatings on 5083 aluminium alloy. *Applied Surface Science*, 257(11), 4769–4773.
- Parlakyigit, A. S. ve Karaoglanli, A. C. (2014). Effects of microstructural transformation in TBCs consisting of NiCrAlY metallic bond coat and YSZ ceramic top coat after Oxidation at 900°C. *Acta Physica Polonica A*, 125(2), 232–234.
- Pattanaik, A., Satpathy, M. P. ve Mishra, S. C. (2016). Dry sliding wear behavior of epoxy fly ash composite with Taguchi optimization. *Engineering Science and Technology*, 19(2), 710–716.
- Paydar, S., Jafari, A., Bahrololoom, M. E. ve Mozafari, V. (2013). Enhancing Ni electroplated matrix through mixed boron nitride-carbide reinforcement. *Vacuum*, 92, 52–57.
- Peng, X., Zhou, Y., Wang, F. H. ve Zhang, Y. (2004). On the Development and the Oxidation of Novel Ni-Cr and Ni-Al Nanocoatings by Composite Electrodeposition. *Materials Science Forum*, 461–464, 409–416.
- Pletcher, D. ve Walsh, F. C. (1990). *Industrial Electrochemistry*. İngiltere: Blackie Academic ve Professional.

- Qin, L. J. ve Huang, Y. C. (2017). Electrochemical study of the effect of oxidation and amorphization of Cr nanoparticles on the co-deposition of Ni-Cr nanocomposite film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 795(April), 110–115.
- Ramalingam. S, Muralidharan. V.S & Subramania. A. (2009) Electrodeposition and characterization of Cu-TiO₂ nanocomposite coatings. *J Solid State Electrochem*, (2009), 13, 1777–1783.
- Randviir, E. P. ve Banks, C. E. (2013). Electrochemical Impedance Spectroscopy - an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods*, 5(5), 1098-1115.
- Razaghi, Z., Rezaei, M. ve Tabaian, S. H. (2020). Electrochemical noise and impedance study on the corrosion of electroplated Ni-Cr coatings in HBF₄ aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 859, 113838.
- Rezaei-Sameti, M., Nadali, S., Falahatpisheh, A. ve Rakhshi, M. (2013). The effects of sodium dodecyl sulfate and sodium saccharin on morphology, hardness and wear behavior of Cr-WC nano composite coatings. *Solid State Communications*, 159, 18–21.
- Rezaei-Sameti, M., Nadali, S., Rajabi, J. ve Rakhshi, M. (2012). The effects of pulse electrodeposition parameters on morphology, hardness and wear behavior of nano-structure Cr-WC composite coatings. *Journal of Molecular Structure*, 1020, 23–27.
- Rezende, T. G. L., Cesar, D. V., do Lago, D. C. B. ve Senna, L. F. (2016). A review of Corrosion Resistance Nanocomposite Coatings. *Electrodeposition of Composite Materials*.
- Roy, R. K. (2010). A Primer on the Taguchi Method (2nd ed.). Amerika Birleşik Devletleri: Society of Manufacturing Engineers.
- Saha, R. K. ve Khan, T. I. (2010). Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(3), 890–895.
- Sajjadnejad, M., Mozafari, A., Omidvar, H. ve Javanbakht, M. (2014). Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 300, 1–7.
- Sancakoglu, O. (2013). Karbon Nanopartiküllerin Metallerle Birlikte Elektrolitik Kaplanması, korozif ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İzmir.
- Sancakoğlu O. (2013). Sancakoğlu, O. (2016). A New Approach—In-Situ Codeposition of Composite Coatings. *Electrodeposition of Composite Materials*, 57.

- Sangeetha, S. ve Kalaigan, G. P. (2015). Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni-W/BN (hexagonal) nano-composite coatings. *Ceramics International*, 41(9), 10415–10424.
- Saraloglu G. E., Karakaya İ., Konca E. (2014) Effects of current density, coating thickness, temperature, pH and particle concentration on internal stress during Ni-MoS₂ electrocodeposition. *Surface Engineering*. 30(2), 109-114.
- Saravanan, G. ve Mohan, S. (2011). Electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloy from deep eutectic system containing choline chloride and ethylene glycol. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(5), 1468–1478.
- Sautter, F. K. (1962). Electrodeposition of Dispersion-Hardened Nickel-Al₂O₃ Alloys, *Research & Engineering Division*, 110(6), 557–560.
- Schlesinger, M. ve Paunovic, M. (Eds.). (2010). Modern electroplating (5th ed.). Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley ve Sons, Inc.
- Sekar, R. (2015). Effect of saccharin and thiourea on electrodeposition of cobalt and characteristics of deposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 93(1), 44–52.
- Shahri, Z. ve Allahkaram, S. R. (2013). Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-BN(hexagonal) nano composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(10), 2929–2938.
- Shahri, Z., Allahkaram, S. R. ve Zarebidaki, A. (2013). Electrodeposition and characterization of Co-BN (h) nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 276, 174–181.
- Shakoor, R. a., Kahraman, R., Waware, U. S., Wang, Y. ve Gao, W. (2014). Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings. *Materials ve Design*, 59(3), 421–429.
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y. ve Gao, W. (2014). Properties of electrodeposited Ni-B-Al₂O₃ composite coatings. *Materials and Design*, 64, 127–135.
- Sheibani Aghdam, A., Allahkaram, S. R. R. ve Mahdavi, S. (2015). Corrosion and tribological behavior of Ni-Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)-Ni (II) bath. *Surface and Coatings Technology*, 281, 144–149.
- Siddhartha, Patnaik, A. ve Bhatt, A. D. (2011). Mechanical and dry sliding wear characterization of epoxy-TiO₂ particulate filled functionally graded composites materials using Taguchi design of experiment. *Materials and Design*, 32(2), 615–627.

- Singh, D. K., Tripathi, M. K. ve Singh, V. B. (2014). Electrolytic Preparation of Ni-B₄C Composite Coating and its Characterization. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3), 1213-1219.
- 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.
- Sombatsompop, N., Sukeemith, K., Markpin, T. ve Tareelap, N. (2004). A new experimental apparatus of electro-codeposited system for Ni-WC composite coatings. *Materials Science and Engineering A*, 381(1–2), 175–188.
- Srivastava, C., Ghosh, S. K., Rajak, S., Sahu, A. K., Tewari, R., Kain, V. ve Dey, G. K. (2017). Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys. *Surface and Coatings Technology*, 313, 8–16.
- Stachowiak, G. W. ve Batchelor, A. W. (2013). *Engineering Tribology*. Butterworth Heinemann.
- Strahin, B. L., Shreeram, D. D. ve Doll, G. L. (2017). Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 69(7), 1160–1164.
- Sun, J., Du, D. X., Lv, H. F., Zhou, L., Wang, Y. G. ve Qi, C. G. (2015). Microstructure and corrosion resistance of pulse electrodeposited Ni-Cr coatings. *Surface Engineering*, 31(6), 406–411.
- Sun, W. chang, Zhang, P., Zhao, K., Tian, M. miaove Wang, Y. (2015). Effect of graphite concentration on the friction and wear of Ni-Al₂O₃/graphite composite coatings by a combination of electrophoresis and electrodeposition. *Wear*, 342–343, 172–180.
- Surviliene, S., Češuniene, A., Jasulaitiene, V. ve Jurevičiute, I. (2012). The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr(III) + Ni(II) bath. *Applied Surface Science*, 258(24), 9902–9906.
- Surviliene, S., Češuniene, A., Selskis, A. ve Butkiene, R. (2013). Effect of Cr(III) z Ni(II) solution chemistry on electrodeposition of CrNi alloys from aqueous oxalate and glycine baths. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 91(1), 24–31.
- Suswanto, M. S., Hariyati P., Rochman R., Budi A. K. (2017). Pengaruh jarak nozzle pada proses coating FeCrBMnSi dengan metode wire arc spray terhadap ketahanan thermal. *In Prosiding SNST ke-8 Tahun*, 35–40.
- Szczygieł, B. ve Kołodziej, M. (2005). Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, 50(20), 4188–4195.

- Tabakovic, I., Qiu, J.-M. ve Dragos, O. (2016). Electrodeposition of Thin CoPt Films with Very High Perpendicular Anisotropy from Hexachloroplatinate Solution: Effect of Saccharin Additive and Electrode Substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), D287–D294.
- Tavoosi, M. ve Barahimi, A. (2017). Corrosion behavior of amorphous – nanocrystalline Fe–Ni–Cr electrodeposited coatings, *Surfaces and Interfaces*, 8(April), 103–111.
- Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N., Schmerber, G. ve Dinia, A. (2015). The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co-Ni alloy thin films. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 93(4), 196–204.
- Tharamani, C. N., Hoor, F. S., Begum, N. S. ve Mayanna, S. M. (2006). Electrodeposition and Characterization of Ni–Cr Alloy Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3), C164.
- Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Assareh, S., Allahyarzadeh, M. H. ve Rouhaghdam, A. S. (2017). Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 841–859.
- Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S. ve Allahyarzadeh, M. H. (2017a). Electrodeposition of Ni–Fe–Mn/Al₂O₃ functionally graded nanocomposite coatings. *Surface Engineering*, 33(2), 122–130.
- Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S. ve Allahyarzadeh, M. H. (2017b). The hydrophobicity of Ni–Fe alloy electrodeposits obtained at different current densities. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 95(4), 190–196.
- Torabinejad, V., Rouhaghdam, A. S., Aliofkhazraei, M. ve Allahyarzadeh, M. H. (2016). Electrodeposition of Ni-Fe and Ni-Fe-(nano Al₂O₃) multilayer coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 526–536.
- Torabinejad, V., Sabour Rouhaghdam, A., Aliofkhazraei, M. ve Allahyarzadeh, M. H. (2016). Ni-Fe-Al₂O₃ electrodeposited nanocomposite coating with functionally graded microstructure. *Bulletin of Materials Science*, 39(3), 857–864.
- Touraj Abedi, S. K. A. (2019). Synthesis of a novel functionally graded coatings of Ni-Cr/Al₂O₃ nanocomposite coating by pulse electrodeposition. *Mater. Res. Express*, (December 2016), 0–22.
- Tozar, A. (2012). Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnNi/Polianilin İletken Polimer ile Kaplanması ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi. Doktora Tezi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Hatay.
- Tozar, A. ve Karahan, İ. H. (2018a). A comparative study on the effect of collagen and h-BN reinforcement of hydroxyapatite/chitosan biocomposite coatings

- electrophoretically deposited on Ti-6Al-4V biomedical implants. *Surface and Coatings Technology*, 340(February), 167–176.
- Tozar, A. ve Karahan, İ. H. (2018b). A comprehensive study on electrophoretic deposition of a novel type of collagen and hexagonal boron nitride reinforced hydroxyapatite/chitosan biocomposite coating. *Applied Surface Science*, 452, 322–336.
- Tozar, A. ve Karahan, İ. H. (2019). Investigation of the mechanical properties of Ni-B/hBN composite coatings electrodeposited in presence of CTAB as the surfactant. *Materials Research Express*, 6(12).
- Trevisiol, C., Jourani, A. ve Bouvier, S. (2017). Effect of hardness, microstructure, normal load and abrasive size on friction and on wear behaviour of 35NCD16 steel. *Wear*, 388–389, 101–111.
- Tripathi, M. K., Singh, D. K. ve Singh, V. B. (2013). Electrodeposition of Ni-Fe/Bn nano-composite coatings from a non-aqueous bath and their characterization. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(3), 3454–3471.
- Tripathi, M. K., Singh, D. K. ve Singh, V. B. (2015). Electrodeposition of Ni-Fe / BN Nano- Composite Coatings from a Non-aqueous Bath and Their Characterization Electrodeposition of Ni-Fe / BN Nano-Composite Coatings from a Non-aqueous Bath and Their Characterization. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(October), 3454–3471.
- Udompanit, N., Wangyao, P., Henpraserttae, S. ve Boonyongmaneerat, Y. (2014). Wear response of composition-modulated multilayer Ni-W coatings. *Advanced Materials Research*, 1025–1026, 302–309.
- Uysal, M., Cetinkaya, T., Alp, A. ve Akbulut, H. (2015). Fabrication of Sn-Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle. *Applied Surface Science*, 334, 80–86.
- Ünal, E. (2016). Ni-B/hBN Kompozit Kaplamaların Elektrodepolama Yoluyla Üretilmesi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*. Hatay.
- Ünal, E. ve Karahan, H. (2018a). Effects of ultrasonic agitation prior to deposition and additives in the bath on electrodeposited Ni-B/hBN composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 329–341.
- Ünal, E. ve Karahan, H. (2018b). Production and characterization of electrodeposited Ni-B/hBN composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 333(November 2017), 125–137.

- Varol T. (2016). Aşınma Deneyi. Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü. Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. Trabzon.
- Verelst, M. ve Rousset, A. (1991). Electroforming of metal matrix composites : dispersoid grain size dependence of thermostructural and mechanical properties. *Materials Science and Engineering*, A135, 51–57.
- W. C. Oliver ve Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7, 1564–1583.
- Wang, H., Yao, S. ve Matsumura, S. (2004). Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC gradient deposit, *Journal of Materials Processing Technology*, 145, 299–302.
- Wang, J. (2000). Analytical electrochemistry. Amerika Birleşik Devletleri: Wiley-VCH.
- Wang, Y., Yu, M., Luo, H., Qiao, Q., Xiao, Z., Zhao, Y., ... Yu, J. (2016). Effect of Saccharin on the Structure and Properties of Electrodeposition NiWP Alloy Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(10), 4402–4407.
- Wasekar, N. P., Haridoss, P., Seshadri, S. K. ve Sundararajan, G. (2016). Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 291, 130–140.
- Wu, P. peng, Zhang, Z. zhong, Xu, F. jun, Deng, K. kun, Nie, K. bove Gao, R. (2017). Effect of duty cycle on preparation and corrosion behavior of electrodeposited calcium phosphate coatings on AZ91. *Applied Surface Science*, 426(3), 418–426.
- Xia, Z. C. ve Hutchinson, J. W. (2000). Crack patterns in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48(6), 1107–1131.
- Xu, B. S., Wang, H. D., Dong, S. Y., Jiang, B. ve Tu, W. Y. (2005). Electrodepositing nickel silica nano-composites coatings. *Electrochemistry Communications*, 7(6), 572–575.
- Xue, Z., Lei, W., Wang, Y., Qian, H. ve Li, Q. (2017). Effect of pulse duty cycle on mechanical properties and microstructure of nickel-graphene composite coating produced by pulse electrodeposition under supercritical carbon dioxide. *Surface and Coatings Technology*, 325, 417–428.
- Yang, Y. ve Cheng, Y. F. (2013). Fabrication of Ni-Co-SiC composite coatings by pulse electrodeposition - Effects of duty cycle and pulse frequency. *Surface and Coatings Technology*, 216, 282–288.

- Yang, Y. F., Gong, Z. Q., Deng, L. Y., Luo, B. P., Ma, Y. T. ve Yang, Z. H. (2006). Electrodeposition of Ni-Cr alloy on aluminum substrate. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 13(3), 219–224.
- Yousefi, E., Irannejad, A. ve Sharafi, S. (2019). Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Fe–Ni–Cr alloy coatings synthesized via pulse current method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 29(12), 2591–2603.
- Zech, N., Podlaha, E. J. ve Landolt, D. (1999). Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II. Mathematical Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8), 2892.
- Zhang, H., Liu, L., Bai, J. ve Liu, X. (2015). Corrosion behavior and microstructure of electrodeposited nano-layered Ni-Cr coatings. *Thin Solid Films*, 595, 36–40.
- Zhang, H., Yang, J., Hu, J., Li, X., Li, M. ve Wang, C. (2018). An experimental and simulation study of interface crack on zinc coating/304 stainless steel. *Construction and Building Materials*, 161, 112–123.
- Zhang, M., Chen, C., Zhang, G., Rao, Y. ve Ling, G. (2013). Preparation of Al-Cr-Fe coatings by heat treatment of electrodeposited Cr/Al composite coatings. *Physics Procedia*, 50(October 2012), 206–213.
- Zhang, M., Li, R., Yuan, T., Feng, X., Li, L., Xie, S. ve Weng, Q. (2019). Densification and properties of B₄C-based ceramics with CrMnFeCoNi high entropy alloy as a sintering aid by spark plasma sintering. *Powder Technology*, 343, 58–67.
- Zhang, S., Zhou, J., Guo, B., Zhou, H., Pu, Y. ve Chen, J. (2008). Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self-lubricating composite coating. *Materials Science and Engineering A*, 491(1–2), 47–54.
- Zhang, X., van den Bos, C., Sloof, W. G., Hovestad, A., Terryn, H. ve de Wit, J. H. W. (2005). Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surface and Coatings Technology*, 199(1), 92–104.
- Zhang, Y., Peng, X. ve Wang, F. (2004). Development and oxidation at 800 °C of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film. *Materials Letters*, 58(6), 1134–1138.
- Zhao, J., Peng, X. ve Wang, F. (2010). Fabrication of a nitrided coating on a novel Ni-Cr nanocomposite with increased surface hardness. *Materials Research Bulletin*, 45(4), 420–424.

Zheng, M. ve Hilty, R. D. (2010). The Synergic Impact of Saccharin and 2-butyne 1,4 Diol on the Electrodeposition of Nanocrystalline NiW Alloy, *ECS Transactions*, 25(41), 117–123.

Zhong, Q., Yu, L., Xiao, Y., Gu, J., Zhong, Q., Jiang, J. ve Zhou, Q. (2013). The electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloy coatings on mild steel surfaces and evaluation of corrosion resistance, *Advanced Materials Research*, 786, 948–952.



DİZİN

A

aşınma -1, 3, 4, 6, 8, 10, 14, 16,
17, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26,
27, 28, 29, 30, 32, 37, 38, 42,
50, 52, 55, 60, 76, 78, 86, 87,
88, 89, 90, 91, 98, 106, 108,
109, 110, 112, 113, 114, 115,
121, 123, 124, 128, 133, 135,
136, 137, 138, 146, 147, 148,
149

E

Elektrodepolama 2, 3, 8, 12, 13,
16, 28, 50, 55, 60, 68, 77, 99,
101, 123, 153

F

fonksiyonel 4, 5, 22, 25, 26, 27,
28, 52, 122, 123, 124, 128,
129, 130, 132, 138, 139, 142,
149

K

kompozit kaplama 4, 17, 18, 19,
20, 25, 54, 71, 116, 117, 119,
125, 127
korozyon 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,
11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22,
23, 25, 26, 29, 30, 32, 33, 37,
43, 44, 45, 50, 52, 55, 60, 64,
65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72,
73, 74, 76, 78, 80, 91, 92, 94,
96, 98, 100, 102, 115, 116,

117, 118, 119, 121, 123, 124,
128, 139, 140, 141, 142, 144,
145, 146, 147, 148, 149,
korozyon

N

Ni-Cr 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
15, 16, 17, 18, 24, 25, 28, 60,
61, 63, 64, 66, 67, 68, 69, 70,
71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79,
80, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 88,
89, 91, 92, 94, 95, 96, 98, 100,
101, 103, 104, 105, 106, 107,
108, 109, 110, 111, 113, 114,
115, 116, 117, 118, 119, 121,
123, 124, 125, 126, 127, 128,
129, 130, 131, 132, 133, 135,
136, 137, 138, 139, 140, 141,
142, 144, 145, 146, 147, 148,
149, 150, 151, 153, 156, 158,
159, 160, 161, 162, 163, 164,
166, 167

S

sakkarin - 5, 13, 14, 15, 20, 25,
77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84,
86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 94,
95, 96, 146, 147
sertlik -4, 6, 8, 9, 10, 14, 15, 17,
18, 19, 20, 22, 24, 26, 29, 30,
40, 41, 42, 52, 55, 66, 69, 71,
76, 78, 84, 85, 89, 90, 98, 106,
107, 113, 123, 128, 130, 131,
132, 135, 146, 148, 149
sürtünme katsayısı -3, 19, 21, 22,
27, 86, 87, 108, 109, 133

T

Taguchi deney tasarımı metodu -
5, 49, 145

Y

yüzey pürüzlülük 6, 15, 43, 80,
108, 126, 132



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

