

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK NANO Al_2O_3 PARTİKÜL TAKVİYELİ
NİKEL KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Harun GÜL

Enstitü Anabilim Dalı : Met.ve Malz. Mühendisliği

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ALP

Ağustos 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROLİTİK NANO Al_2O_3 PARTİKÜL TAKVİYELİ
NİKEL KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Harun GÜL

Enstitü Anabilim Dalı : Met.ve Malz. Mühendisliği

Bu tez 01/ 08 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Ahmet ALP
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Üye


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmalarında, bana olan her türlü desteği ve yardımları için tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ahmet ALP'e, teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar ASLAN'a da şükranlarımı sunarım.

Bu tezde yapılan çalışmaları 106M253 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden daima desteğini esirgemeyen değerli dostlarım ve çalışma arkadaşlarım, Sayın Metalurji ve Malzeme Mühendisi Fatih KILIÇ'a, Sayın Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Mehmet UYSAL'a, Sayın Fizik Bilimi Uzmanı Fuat KAYIŞ'a, Sayın Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Arş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü teknikeri Ersan DEMİR'e teşekkür ederim.

Bana her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA.....	3
2.1. Kaplamanın Kalitesine Etki Eden Faktörler.....	11
2.1.1. Katkı malzemeleri.....	13
2.1.2. Akım yoğunluğu.....	14
2.1.3. Kaplama kontrollerinin değişimi.....	14
2.1.4. Konsantrasyon ve karıştırma.....	15
2.1.5. Sıcaklık.....	15
2.1.6. Empürite.....	16
2.1.7. Temel metalin ve elektrolitin tabiatı.....	17
2.1.8. pH.....	18
2.1.9. Dağılma gücü.....	18
2.2. Kaplama Elemanları.....	19
2.2.1. Katot.....	19
2.2.2. Anot.....	20
2.2.3. Kaplama banyosu kabı.....	21

2.2.4. Akım üretimi.....	22
2.2.5. Akım dağılımı.....	23
2.2.6. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama.....	23
2.2.7. Dolaşım ve süzme.....	25
2.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı.....	25
2.3.1. Porozite.....	28
2.4. Kaplama Banyoları.....	29
BÖLÜM 3.	
YÜZEY TEMİZLEME İŞLEMLERİ.....	32
3.1. Yağlı Maddelerin Alınması.....	32
3.1.1. Organik çözücüler.....	32
3.1.2. Alkali çözelti kullanılması.....	33
3.1.3. Elektrolitik temizleme işlemi.....	33
3.2. Tufalin Alınması.....	34
3.2.1. Demir ve çeliği asitle temizleme.....	34
3.2.2. Kum püskürtme.....	34
3.2.3. Tel fırça ile fırçalama.....	35
BÖLÜM 4.	
ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA.....	36
4.1. Nikel Kaplama Tekniğinde Kullanılan Tuzlar.....	38
4.2. Nikel Kaplama Banyoları.....	38
4.3. Nikel Banyosunun Organik Kir ve Pisliklerden Arındırılması.....	40
BÖLÜM 5.	
ELEKTROLİTİK KOMPOZİT KAPLAMA.....	42
5.1. Kompozit Malzemeler.....	42
5.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler.....	43
5.2. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Kaplamalar.....	44
5.3. Zeta Potansiyeli.....	48
5.4. Yüzey Aktif Maddeler.....	51

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
6.1. Deneysel Prosedür.....	54
6.2. Ni-Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplama Banyoları.....	55
6.3. Zeta Potansiyeli Çalışmaları.....	56
6.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	56
6.5. Mikrosertlik Çalışmaları.....	56
6.6. Sürtünme ve Aşınma.....	57
6.7. Tane Boyutu Ölçümü.....	57
6.8. Latis Distorsiyonu.....	57

BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	58
7.1. Ni-Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplamalar.....	58
7.1.1. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	58
7.1.2. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda seramik partikül konsantrasyonun etkisi.....	63
7.1.3. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun etkisi.....	66
7.2. Mikro Sertlik Çalışmaları.....	69
7.3. Tane Boyutu Ölçümü.....	70
7.4. Latis Distorsiyonu Hesabı.....	73
7.5. Sürtünme ve Aşınma.....	76
7.5.1. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde miktarının aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi.....	76
7.5.2. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda çözeltideki partikül konsantrasyonunun aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi....	81
7.5.3. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi.....	85

BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR.....	88
8.1. Öneriler.....	89
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
A ⁰	: Angstrom
C	: Karbon
DC	: Doğru akım
H	: Hidrojen
HVOF:	: Yüksek hızlı oksî-yakıt
HPB	: Hexadecylpyridinium Bromide
Hz	: Hertz
IEP	: İzoelektrik nokta
L	: Litre
M	: Metal
MMK	: Metal matrisli kompozit
N	: Newton
nm	: Nanometre
mg	: Miligram
PC	: Kesikli akım
PE	: Poli etilen
PMK	: Polimer matrisli kompozit
PTFE	: Poli tetra flor etilen
R	: Direnç
S	: Kükürt
SMK	: Seramik matrisli kompozit
Ω	: Ohm
°Bé	: Baume derecesi
μ	: Mikron

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kaplama Hücresi.....	5
Şekil 2.2.	Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar.....	7
Şekil 2.3.	Polarizasyon eğrisi.....	8
Şekil 2.4.	Konsantrasyon polarizasyonu.....	9
Şekil 2.5.	Kaplamayı etkileyen faktörler.....	12
Şekil 2.6.	Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi.....	27
Şekil 2.7.	Elektrolitik kaplamada süreksizliklerin nedenleri.....	28
Şekil 5.1.	Takviye elemanlarının şekline göre kompozitler.....	43
Şekil 5.2.	Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli.....	50
Şekil 5.3.	Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelere bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB) c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit)	51
Şekil 6.1.	Kaplama düzeneğinin şematik gösterimi.....	54
Şekil 7.1.	A3 kodlu banyodan elde edilen koyu (a) ve açık renk (b) bölgelerin EDS analizleri.....	59
Şekil 7.2.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x 2000, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1), b) 100 mg/l HPB (A2), c) 200 mg/l HPB (A3) ve d) 300 mg/l HPB (A4).....	59
Şekil 7.3.	Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiği	61
Şekil 7.4.	Yüzey aktif madde konsantrasyonu – Zeta potansiyeli ilişkisi.....	62
Şekil 7.5.	A3 kodlu banyoya ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃).....	63
Şekil 7.6.	Şekil 7.6. Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃	64

	kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 5 g/l Al ₂ O ₃ (B1), b) 10 g/l Al ₂ O ₃ (B2), c) 20 g/l Al ₂ O ₃ (B3) ve d) 30 g/l Al ₂ O ₃ (B4)	
Şekil 7.7.	Partikül konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiği.....	65
Şekil 7.8.	Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi.....	65
Şekil 7.9.	Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 1 A/dm ² (C1), b) 3 A/dm ² (C2), c) 6 A/dm ² (C3) ve d) 9 A/dm ² (C4).....	67
Şekil 7.10.	Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiği.....	67
Şekil 7.11.	Ni- Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğuna (c) bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri (kaplamaya giren partikül miktarları hacimce % olarak verilmiştir.).....	69
Şekil 7.12.	Ni- Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutu değişimi grafikleri (kaplamaya giren partikül miktarları hacimce % olarak verilmiştir.).....	72
Şekil 7.13.	Ni- Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğu - % Distorsiyon ilişkisi.....	74
Şekil 7.14.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1 hacimce % 5,8 Al ₂ O ₃), b) 100 mg/l HPB (A2 hacimce % 3,6 Al ₂ O ₃), c) 200 mg/l HPB (A3 hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃) ve d) 300 mg/l HPB (A4 hacimce % 9,39 Al ₂ O ₃).....	76
Şekil 7.15.	Yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonu – Aşınma hızı	78

	grafığı.....	
Şekil 7.16.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1 hacimce % 5,8 Al ₂ O ₃), b) 100 mg/l HPB (A2 hacimce % 3,6 Al ₂ O ₃), c) 200 mg/l HPB (A3 hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃) ve d) 300 mg/l HPB (A4 hacimce % 9,39 Al ₂ O ₃).....	79
Şekil 7.17.	Yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonu – Sürtünme katsayısı grafığı.....	80
Şekil 7.18.	Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 5 g/l Al ₂ O ₃ (B1 hacimce % 4,41 Al ₂ O ₃), b) 10 g/l Al ₂ O ₃ (B2 hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃), c) 20 g/l Al ₂ O ₃ (B3 hacimce % 8,49 Al ₂ O ₃) ve d) 30 g/l Al ₂ O ₃ (B4 hacimce % 11,74 Al ₂ O ₃).....	81
Şekil 7.19.	Partikül konsantrasyonunun etkisinin incelendiği kaplamalara ait hacimce % Al ₂ O ₃ miktarı – Aşınma hızı grafığı	82
Şekil 7.20.	Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 5 g/l Al ₂ O ₃ (B1 hacimce % 4,41 Al ₂ O ₃), b) 10 g/l Al ₂ O ₃ (B2 hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃), c) 20 g/l Al ₂ O ₃ (B3 hacimce % 8,49 Al ₂ O ₃) ve d) 30 g/l Al ₂ O ₃ (B4 hacimce % 11,74 Al ₂ O ₃).....	83
Şekil 7.21.	Çözeltideki partikül (Al ₂ O ₃) konsantrasyonu – Sürtünme katsayısı grafığı.....	84
Şekil 7.22.	Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 1 A/dm ² (C1 hacimce % 3,98 Al ₂ O ₃), b) 3 A/dm ² (C2 hacimce % 8,49 Al ₂ O ₃), c) 6 A/dm ² (C3 hacimce % 8,46 Al ₂ O ₃) ve d) 9 A/dm ² (C4 hacimce % 8,81 Al ₂ O ₃).....	85
Şekil 7.23.	Akım yoğunluğu – Aşınma hızı grafığı.....	86
Şekil 7.24.	Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit	87

kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 1 A/dm² (C1 hacimce % 3,98 Al₂O₃), b) 3 A/dm² (C2 hacimce % 8,49 Al₂O₃), c) 6 A/dm² (C3 hacimce % 8,46 Al₂O₃) ve d) 9 A/dm² (C4 hacimce % 8,81 Al₂O₃).....

Şekil 7.25. Akım yoğunluğu – Sürtünme katsayısı grafiği..... 87

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektrometal kaplama banyoları için yardımcı bilgi cetveli.....	31
Tablo 4.1.	Nikelin özellikleri.....	36
Tablo 4.2.	Nikel kaplamacılığında kullanılan bazı tuzlar.....	38
Tablo 4.3.	Nikel kaplama banyoları.....	39
Tablo 6.1.	Kaplama banyosunda kullanılan çeşitli katkıların ve kimyasalların banyodaki görevleri.....	55
Tablo 6.2.	Al ₂ O ₃ nano partikül ilave edilmiş elektrolitik kompozit kaplama banyoları çalışma koşulları.....	55

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Elektrolitik kompozit kaplama, nano MMK, Al₂O₃ partikül dağılımı, sertlik, aşınma

Bu çalışmada; Ni/Al₂O₃ metal matrisli kompozit kaplamalar, nano-Al₂O₃ partiküller içeren geliştirilmiş bir watt's tipi kaplama banyosu kullanılarak doğru akım kaplama yöntemiyle elde edilmiştir. Al₂O₃ nano partikül miktarı ve yüzey aktif madde miktarı parametrelerinin optimize edilerek aglomere olmamış ve yüksek hacim oranlı Ni kaplamaların elde edilmesi hedeflenmiştir. Ni kaplamalar düşük yüzey sertliğine sahip oldukları için, bu uygulamayla; kalıplar, takımlar ve otomobiller ile mikro aygıtların farklı parçalarına yeni malzeme sağlaması hedef alınmıştır. Ortalama boyutu 80 nm olan Al₂O₃ partiküller çelik altlıklar üzerine Ni matris ile birlikte biriktirilmiştir. Kaplamaların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışını difraksiyonu (XRD) imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamaların sertliği Ni matris içerisindeki partikül hacmine bağlı olarak 402-551 Hv arasında ölçülmüştür. Yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeline etkisi, Ni matris içerisindeki Al₂O₃ partiküllerinin biriktirilmesi ve dağılımına etkileri incelenmiştir. Kaplama tabakasında artan Al₂O₃ partikül miktarı ile aşınma dayanımının arttığı, ancak yüzey aktif madde miktarının 200 mg/l üzerinde olması durumunda düştüğü anlaşılmıştır.

PRODUCTION OF NANO Al_2O_3 PARTICLE REINFORCED NICKEL COMPOSITES BY ELECTROCODEPOSITION

SUMMARY

Keywords: Electrocodeposition, hardness, nano MMC, particle distribution, process optimization, wear

In the present work, Ni/ Al_2O_3 metal matrix composite (MMC) coatings were prepared from a modified Watt's type electrolyte containing nano- Al_2O_3 particles by direct current (DC) plating method. It was aimed to develop optimum process parameters of Al_2O_3 content, and surfactant quantity for obtaining non-agglomerated and high volume of ceramic particles in the deposited Ni matrix. Since Ni coatings have low surface hardness, this application is thought to provide new materials for dies, tools and different parts for automobiles and microdevices. Al_2O_3 nano particles with average particle size of 80 nm were co-deposited with nickel matrix on the steel substrates. The characterization of the coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) facilities. The hardness of the resultant coatings was also measured and found to be 402 – 641 Hv depending on the particle volume in the Ni matrix. The effects of the surfactant on the zeta potential, co-deposition and distribution of Al_2O_3 particles in nickel matrix were investigated. The wear resistance was found to increase with increasing particle content at the deposited layer, however increasing surfactant ratio beyond 200 mg/l was found to reveal inverse effect.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya ekonomisinde metal kullanımının artışına paralel olarak, bu metallerin tahrip olma tehlikesi de artmaktadır. Modern yüzey teknolojisinin esas amacı; endüstriyel, taşıma ve servis araç gereçlerinin ömrünü arttırmak ve bunlara uygun olarak dekoratif ve fonksiyonel kaplamalar sunmaktır.

Kaplama teknolojilerinde bu yüzden son yıllarda hızlı bir gelişme meydana gelmiştir. Bunun tek nedeni ise kaplamaların malzeme özelliklerine kazandırdığı fonksiyonel üstünlüklerdir. Kaplama işlemi uygulanmış malzemenin maliyetinin yüksek olması dezavantaj gibi görünse de, malzemenin kullanım ömrünün uzun olması bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır.

Pratikte bu amaç için nikel büyük kullanım alanına sahiptir. Nikel kaplama teknolojisi daima gelişim halindedir ve nikel modern endüstrinin çok değişik sektörlerinde kullanılmaktadır. Günümüzde nikel kaplama modern yüzey teknolojisinin en çok kullanılan proseslerinden biri haline gelmiştir.

Akımsız nikel kaplama uygulaması ise birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Kaplama kalınlığının malzemenin her tarafında aynı olması, çok iyi bir korozyon direnci, aşınmaya karşı mukavemet ve yüksek kaplama sertliği gibi üstünlükleri vardır. Karmaşık şekilli parçalarda dahi rahatlıkla uygulanmaktadır [1].

Elektrolitik metal kaplama banyolarından akım geçirilerek elde edilen elektrolitik nikel kaplamalar 19. yüzyıldan beri metal yüzeylerini korozyondan korumak veya onlara dekoratif ve mühendislik özellikleri kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır [2].

Kompozit kaplama 1962'de Grazon tarafından literatürde ilk bahsi geçtiğinden günümüze kadar iyice geliştirilmiştir. Bu tür kaplamalar yüksek hızlı oksiyakıt (HVOF) termal püskürtme, plazma püskürtme, lazerle giydirmeye, sıcak izostatik presleme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinden bir veya birkaçının kombinasyonu şeklindeki tekniklerle üretilmektedirler [3]. Kompozit kaplamalar metallerin aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır.

Elektrolitik yöntemle kompozit kaplama üretimi son yirmi yılda geliştirilmiş olup mikron veya nano boyutlardaki partiküllerin bir kaplama çözeltisine ilave edilip, bu partiküllerin katotta alaşım ya da metal matriks ile birlikte çöktürülmesi ile elde edilir [3, 4].

Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, CeO_2 , Cr_2O_3 , B_4C , MoS_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WC vb. içeren seramik tozların kullanıldığı literatürde ifade edilmektedir [1-5]. Bunların kullanımındaki genel amaç kaplamanın fiziksel ve mekanik birçok özelliklerinin önemli şekilde iyileştirilmesidir. İlaveten poli tetra flor etilen (PTFE) ve poli etilen (PE) gibi polimer partikülleri de sürtünme katsayısını azaltmak suretiyle kompozit yüzeyini yapışkan olmayan hale getirmek içinde kullanılmaktadır [5].

BÖLÜM 2. ELEKTROLİTİK METAL KAPLAMA

Günümüzde neredeyse sayısız mühendislik malzemesi üretilmektedir. Ancak mevcut her malzemeden hem iyi yüzey özellikleri, hem ekonomik olması, hem de dayanıklı olması beklenemez. Malzemenin iyi yüzey özelliği kazanması için metal kaplama tekniklerinden faydalanılmaktadır. Bu nedenle günümüzde kaplama teknolojisi büyük önem arz etmektedir.

En çok kullanılan malzemelerden birisi olan çeliği korozyondan korumak için boyama, emayeleme veya kaplama yöntemlerden birisi tercih edilmektedir. Kaplamanın ince tabaka halinde elde edilmesi, düzgünlüğü, alt tabakaya kuvvetli yapışması vb. özellikleri nedeni ile daha çok öne çıkan yöntem elektrolitik kaplamadır. Metali korozyondan korumanın yanında dekoratif amaçlarla da kaplama yapılmaktadır. [6].

Elektrolitik yolla metal kaplamacılığı 1843 yılında başlar. R. Boettper ilk nikel kaplamayı yapmıştır. Banyo çözeltisi nikel sülfat ve amonyum sülfattır. 1849' da ilk olarak ticari anlamda nikel kaplamacılığı başlamış, her geçen gün yeni banyo reçeteleri geliştirilmiştir. 1912' de İngiltere' de ilk parlatici kullanılmıştır. 1915' ten sonra gelişmeler hızla artmıştır. Watt's ve De Verter özellikle kaplamanın kalite kontrolü üzerinde çalışmışlardır. 1935' te Thompson pH kontrolünün önemini belirtmiştir. Modern parlak nikel banyolarının ticari anlamda değer kazanması ve kullanılmasını Schlötter başlatmıştır. Daha sonra birçok gelişmeler meydana gelmiştir. İlk krom kaplamayı 1843' te Antoine Clesar Becquerel uygulamış olup kitabında krom klorür (CrCl_3) ve krom sülfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ kullandığını belirtmektedir. Kromik asit çözeltisinden ilk krom kaplama 1856' da Geuther tarafından yapılmıştır [7].

Metalik kaplamalar eğer üstüne kaplandıkları metallere daha aktiflerse bu metaller kendini feda ederek ana metali korurlar. Bu tür kaplamalar anodik kaplamalar olarak adlandırılırlar ve birincil kullanım nedenleri alt metali korozyondan korumaktır.

Metalik kaplamaların üzerine kaplandıkları metalden daha asil olanları ise katodik kaplamalar olarak adlandırılırlar. Mesela altın kaplamalar her metale göre katodiktirler. Bu tür kaplamalar ancak çizik, gözenek gibi yüzey hataları içermezlerse üzerine kaplandıkları metali korozyondan koruyabilirler. Bu nedenle daha çok dekoratif amaçla kullanılırlar [6].

Elektrolitik metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanması koşuluyla, kaplanan yüzey metal yada metal olmayan bir maddedir. Elektrolitik şekillendirme, metal birikiminin kullanıldığı başka bir yöntemdir. Bu yöntemde biriken tabakanın kalınlığı normal kaplamada uygulanandan çok daha fazladır. Metalin kalınlığı, dayanıklı ve biriktiği yüzeyin geometrik şeklini alacak ölçüde olmaktadır.

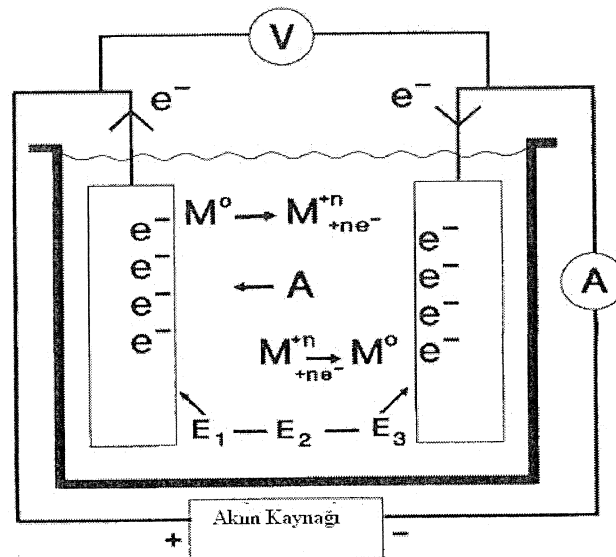
Elektrolitik olarak elde edilen bir metal tabakasının biçim ve yapısı yalnız metal cinsine değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Bununla beraber işleme etki eden çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilir. Bugün gerek metalografik, gerek X ışınları difraksiyon yöntemleriyle metallere kristalin bir yapıya sahip oldukları saptanmıştır. Buna göre katotta bir metalin çökmesi de bir kristalleşme olarak düşünülebilir. Kaplamanın özellikleri kristalin yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Kristallerin oluşumu iki etkene bağlıdır:

- a. Kristallerin oluşum hızı,
- b. Kristallerin gelişme hızı.

Eğer kristal zerrelerin büyüme hızları bunların oluşum hızından çok daha büyük ise birikme büyük kristaller halinde, aksi halde küçük kristaller halinde olur. Kristal zerrelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda, küçük kristaller meydana gelir ve küçük kristalli yapı gayet düzgün ince ve adhezyonu (yapışma) çok iyi bir tabaka sağlar.

Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99.998) olmalıdır. Krom kaplamada ise çözünmeyen kurşun anot (%7 Sn+%93 Pb) kullanılır. Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanır. Redresörlerin uygulama şekli 10 – 20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanır. Kademeli değil, değişken (variabl) redresörler tercih edilmektedir [7].

Şekil 2.1.'de basitleştirilmiş bir kaplama hücresi görülmektedir. Bir DC güç kaynağı (genellikle bir doğrultucu ya da jeneratör) çıkışa doğru tek yönlü bir akım sağlar ve aynı zamanda sistemin üzerine bir potansiyel fark yükler. Akım akışı harici iletkenlerdeki elektronlardır. Solüsyondaki elektrik transferinin mekaniği iyon adı verilen elektriksel olarak yüklenmiş partiküller tarafından kontrol edilir. Potansiyel uygulandığında, pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektrota (katot) doğru ve negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrota (anot) doğru hareket ederek elektrik devresi tamamlanır. Elektrolit genellikle prosesi etkileyen başka bileşenler de içerir [8-10].



Şekil 2.1. Kaplama hücresi [9]

Elektrolitik metal kaplama, metal iyonlarının içerdiği bir çözeltiliye iletken bir yüzeyin daldırılması ile gerçekleşir. Yüzey, elektriksel olarak dıştan sağlanan bir güce bağlıdır ve akım çözeltinin içinden yüzeye geçer. Bu M metalin oluşması için elektronlarla (e^-) M^{n+} metal iyonlarının reaksiyonuna neden olur [11-13].



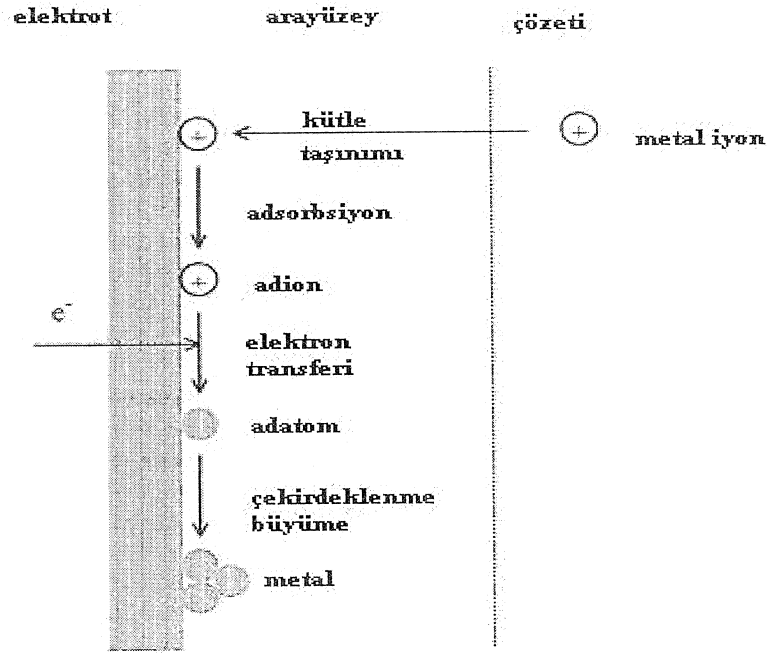
Katot reaksiyonları, ilgili iyonların indirgenmesi ve elektronların tüketilmesinden dolayı indirgenme reaksiyonları olarak karakterize edilir. Elektronların serbest kaldığı ve valans değerlerinin arttığı durum ise oksidasyon reaksiyonlarıdır. Anodik reaksiyonlarda serbest kalan elektron sayısı, katodik reaksiyonlarda harcanan elektron sayısına eşittir.

Bir M metali M^{+z} iyonları içeren bir çözeltiliye daldırıldığında, metal ve çözelti iki faz arasında M^{+z} iyonları yer değiştirecektir. Bazı M^{+z} iyonları kristal latisten çözeltiliye bazıları çözeltiden kristal latise hareket edecektir [9, 12].

Bir metalin kaplanmasının üç adımda gerçekleştiği söylenebilir.

- Çözeltiden arayüzeye metal iyonlarının transferi
- Elektrot metalin üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu ve adatomların oluşması için elektrotta elektronların transferi
- Adatomların yüzey difüzyonu, çekirdeklenme ve büyüme

Çözeltinin reaksiyon hızı, metalin birikme hızı olup, çözeltideki akım yoğunluğu ile belirlenebilir. Akım yoğunluğu itici güce bağlıdır ve bu yüzden aşırı potansiyel yüzeyi ile alakalıdır [10].

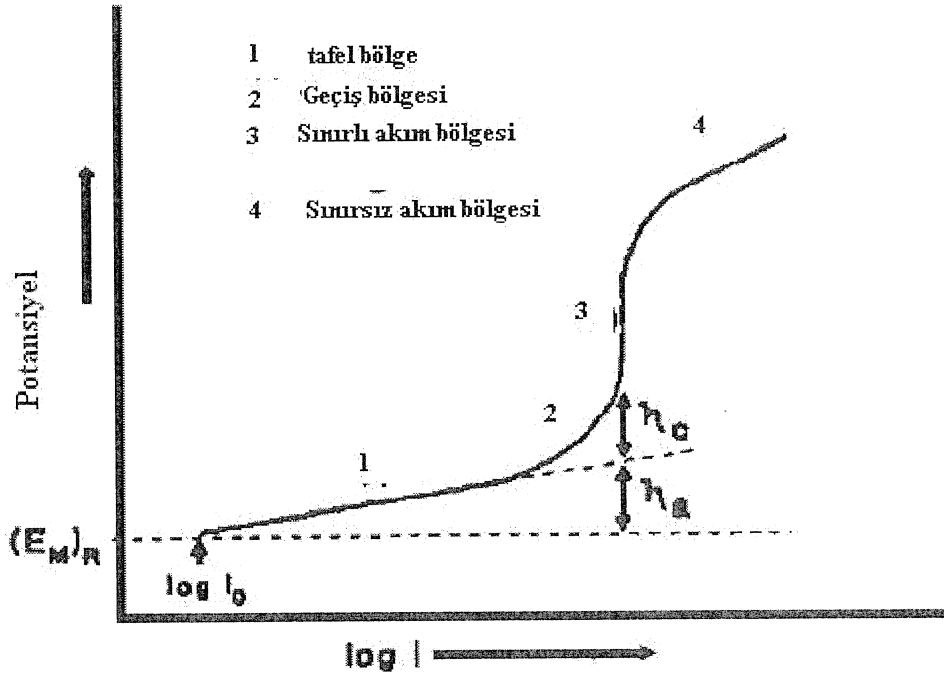


Şekil 2.2. Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar [11]

Eğer yeteri kadar negatif olduğunda, çözeltiliye aşırı voltaj uygulanırsa tüm metal iyonları reaksiyona girer. Elektrolitik kaplamada “limit akım yoğunluğu” terimi yeterli birikimin elde edilmediği değerin üzerindeki sayıyı ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim koyu ve pudramsı yada süngerimsi görüntüde olabilir.

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının yüksek olması için yüksek derişimler gereklidir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1 ile 10 A /dm² aralığındadır. Fakat bazı özel durumlar için daha yüksek değerler kullanılır [11].

Şekil 2.3’de tipik bir akım potansiyel eğrisi görülmektedir. Aktivasyon polarizasyon bölgesi (η_a), konsantrasyon eğrisi (η_c), anodik ve katodik eğrinin kesiştiği yer (I_0) gösterir [12].



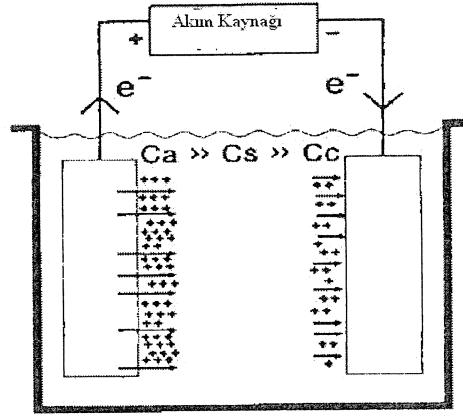
Şekil 2.3. Polarizasyon eğrisi [9]

Aynı zamanda aşırı potansiyel veya aşırı voltaj diye bilinen polarizasyon, elektrolitik yöntemlerde önemli bir faktördür. Kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi için minimum bir enerjiye sahip reaktanlara sahip olunması gerekir. Elektrokimyasal reaksiyonun devam etmesi için elektrot/çözelti ara yüzeyinde potansiyel bariyeri yenmesi için aşırı potansiyele ihtiyaç vardır ve bu aşırı potansiyel aktivasyonu diye isimlendirilir. Kendi kendine yük transfer reaksiyonu için aşırı potansiyele ihtiyaç vardır ve kinetik kontrollüdür. Hücre koşullarında katot tepkimesi en düşük negatif değere sahip yük bırakma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük pozitif potansiyele sahip tepkimedir.

Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanan gerilimin bu iki değer farkından büyük olması gerekir. Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden, akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir. Fakat gerilimdeki artış akımda da bir artışa neden olmaktadır.

Elektrot iyon konsantrasyonundaki değişiminin polarizasyona etkisi büyüktür. Prosesin biriktirme ve çözünme sonucu olarak anotta metalik iyon konsantrasyonun

artışı ve katottaki konsantrasyonun azalması şekilde gösterilmiştir. Konsantrasyon değişimi nedeniyle bu etki konsantrasyon polarizasyonu (Şekil 2.4.) diye adlandırılır.



Şekil 2.4. Konsantrasyon polarizasyonu [12]

Katodik konsantrasyon polarizasyonu hidrojen çıkışına neden olabilir. Katot filmin pH'ı artar, hidrat veya hidroksitler çökebilir ve kaplamada gazlar absorbe olabilir. Hidrojenin birlikte birikmesi ile kaplama matlaşır ve altlığın içine difüzyonu ile hidrojen gevrekliği oluşabilir [12].

Hücreye bir gerilim uygulandığında hücrede geçerli koşullar altında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotta reaksiyon olur. Yük bırakma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vs. gibi etkenlerle değişir. Bu değişimin büyüklüğü farklı türler için farklı değerdedir. Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur. Bu şekilde iki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı da söz konusu olur. Bu durumla uygulamada birçok metal kaplama sisteminde karşılaşılır ve bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Hidrojen çıkışı birikmede delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz haldeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorpsiyonu kırılmalıya neden olur. Öte yandan ise hidrojen kabarcıkları çözeltide etkili bir karışmayı sağlar [11].

Hidrojen ve oksijen aşırı voltajını etkileyen faktörler:

- Elektrot bileşimi
- Metal elektrotun türü
- Elektrot yüzeyin yapısı
- Akım yoğunluğu
- Sıcaklık
- Karıştırma veya banyonun çalışma sıcaklığının artması konsantrasyon polarizasyonunu minimuma indirir. Yüksek akım yoğunluğuna ve daha yüksek kaplama hızına izin verir.

Kaplama banyosunun “dağıtma gücü” altlık yüzey üzerine uniform kaplama (kalınlık dağılımı) derecesini gösterdiğinden kaplamanın özelliklerini karakterize etmede önemlidir ve tüm kaliteyi etkiler. Kaplama dağılımını etkileyen faktörler aşağıda belirtilmiştir.

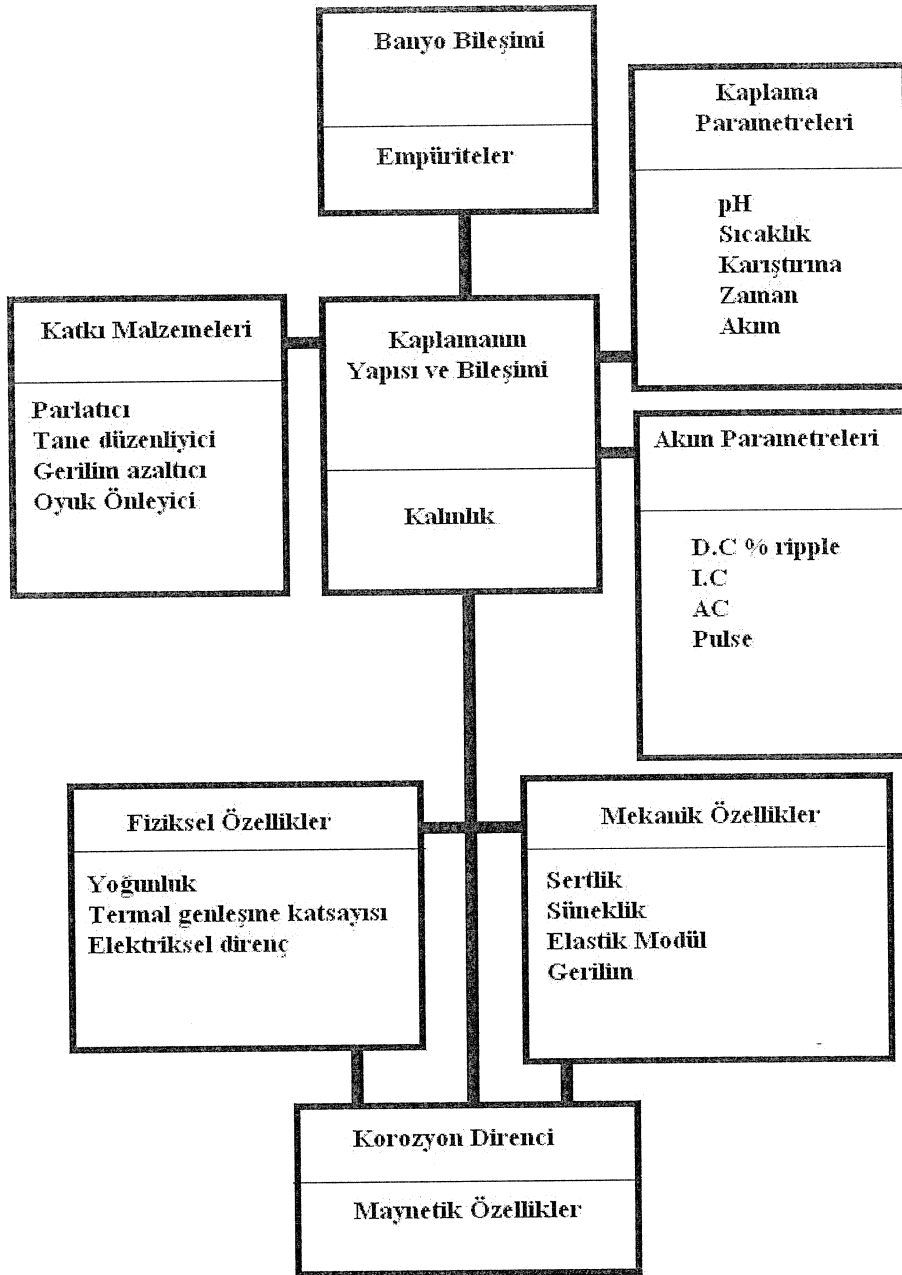
- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| - Çözeltinin Türü | - Altlığın yapısı ve bileşimi |
| - basit “serbest” iyonlar | - Kaplama banyosunun geometrisi |
| - kompleks iyonlar | - Polarizasyon |
| - İletkenlik | - Katot verimi-akım yoğunluğu eğrisi |
| - Diğer faktörler | |

Genellikle serbest metalik iyonlar içeren elektrolitler kompleks iyon içeren banyolardan daha zayıf dağıtma gücü gösterirler. Akım dağılımını kaplama sistemlerin geometrisi tümüyle etkiler. Yüksek akım yoğunluğunda katot polarizasyonun artması akım verimliliğinin düşmesine, dağıtma gücünün gelişmesine neden olabilir. Bu yüzden katot akım verimliliği-akım yoğunluğu eğrisi kaplama banyoların dağıtma gücünü belirlemede yardımcı olabilir. Eğer akım yoğunluğu ile katot verimi azalırse dağıtma gücü aynı oranda gelişir. Örneğin alkali stannat (kalay kaplama) ve alkali siyanür gibi kompleks iyon içeren banyolarda katot polarizasyonu istenir [12].

2.1. Kaplamanın Kalitesine Etki Eden Faktörler

İyi bir elektrolitik kaplama için banyo reçetesi, cinsi ve elektrolitte kullanılan parlaticı, parlak taşıyıcı, nemlendirici gibi v.s. adlarla üretici veya temsilci firmalar aracılığıyla satılan kimyasallar da önemlidir. Bu maddelerin kullanımı ve seçimi çok iyi yapılmalıdır. Banyoları, elektrolitleri hazırlarken kullanılacak su da çok önemlidir. En iyisi deiyonize su kullanmaktır [7].

Kaplamanın özellikleri, yapısı ve bileşimi genellikle kaplama parametreleri (Şekil 2.5) ile kontrol edilir [13].



Şekil 2.5. Kaplamayı etkileyen faktörler [13]

2.1.1. Katkı maddeleri

Kaplamanın arzu edilen özelliğe sahip olabilmesi için çözeltilere sıklıkla katkı maddeleri ilave edilir. Bazı inorganik bileşikler çözünmesine rağmen, genelde ilaveler organik ve kolloidal haldedir. İlaveler kullanıldığında parlatici, seviyeleme için tane düzenleyici, gerilim azaltıcı gibi özellikleri gösterirler. En ciddi etkileri birkaç mg/l den birkaç yüz mg/l ye kadar değişen aralıklarda, küçük konsantrasyonlarda ortaya çıkar. Genelde verimli konsantrasyon aralığı 10^{-4} ile 10^{-2} mol/lit dir. Çoğu ticari ilaveler patentli olduğundan çok fazla sayıda patentli literatür içerir. İlavelerden verim almak için biriktirme sırasında adsorbe olması veya çözeltiliye dahil edilmesi gereklidir. Bu maddeler elektrolit içine çok az (% 0.01) olarak katılır. Ancak bu miktar bile birikimin özelliğinde büyük değişimlere yetecek orandadır.

Katkı maddelerinin kullanımında ilk uygulamalarda büyük boyuttaki düzensizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır. Katkı maddelerinin kullanımı sonucu, kurşun kaplamada dallanma eğiliminin azaldığı gözlenmiş, bu tür birikime yatkın diğer metallerde de aynı etki görülmüştür. Yakın geçmişte, çok daha küçük boyuttaki düzensizlikleri de giderici katkı maddeleri bulunmuştur.

Büyük boyutlu (makroskobik) düzensizliklerin giderilmesi düzgün fakat donuk bir yüzey verir. Küçük boyutlu (mikroskobik) düzensizliklerin giderilmesi daha sonra parlatmaya gereksinim göstermeyen, parlak yüzey elde edilmesini sağlar. Herhangi bir proseste kullanılan katkı maddelerinin özelliği ve miktarı deneysel olarak saptanmıştır.

Katkı maddeleri birikim yüzeyi tarafından absorplanır, daha ince birikimin oluşmasını sağlar ve kristalin büyümesini önler. Katkı maddeleri birikimin görünümünde olduğu kadar mekanik özellikleri üzerinde de etkilidir. Parlak birikimler diğerlerine oranla daha ince tanecikli birikimlerdir [12].

2.1.2. Akım yoğunluğu

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrodların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denilir. $d = i(\text{amper}) / s(\text{dm}^2) = \dots [\text{A} / \text{dm}^2]$

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artmış olur ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot etrafında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı, akım yoğunluğunun gereğinden fazla artmış olduğuna işarettir [7].

Elektrolitik kaplamada, akım yoğunluğunun kaplamanın oluşması üzerinde büyük etkisi vardır. Bu yüzden tanktaki akımı bilmek önemlidir. Düzgün şekilli cisimler için yüzey kolayca hesaplanır ve ampermetre ona göre ayarlanır. Şekli düzgün olmayan cisimler için yaklaşık kaplama yüzeyini hesaplamak olanaksızdır. Bu takdirde akımın ayarlanabilmesi için bir voltmeter gereklidir. Örneğin, bir nikel kaplama banyosunda her desimetre kare için 6 amperlik bir akım yoğunluğu ile çalışılmak istendiğinde, genellikle kabul edilen kural, 1 dm²'lik düzgün bir yüzey tankta katoda yerleştirildiğinde ve akım 6 ampere ayarlandığında, okunan voltaj, kaplanacak maddenin boyutuna, şekline bakmaksızın diğer yüzeyde aynen bir daha elde edilirse, istenen akım yoğunluğu temin edilmiş sayılır. Akım yoğunluğunun artması iyonların hızlı hareket etmesinden dolayı ince taneli yapıya sahip olmasına neden olur [13].

2.1.3. Kaplama kontrollerin değişimi

Çalışma şartlarının değişken olmasının etkileri bir dereceye kadar çözelti kompozisyonuna bağlıdır. Ayrıca bu faktörler kendi içinde de birbirine bağlıdır. Kaplamanın özelliklerine ve yapısının üzerine olan etkisini değiştirebilir. Genellikle önceden belirlenemeyip, optimum koşul deneysel olarak belirlenebilir.

Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırıcı da kullanılmaktadır. Kaplamaların özelliklerini, difüzyon tabakasını ve polarizasyonu etkiler. Rich düşük frekanslı titreşimler kullanılarak (16 - 30 kHz) daha uniform kaplamaların elde edileceğini belirtmiş, Roll ise 0,3-0,5 watt cm⁻² yoğunluğunda, 20-50 kHz frekansta en iyi sonucu verdiğini söylemiştir. Fakat Hickman, verilen bu frekans ve şiddet değerlerinin yetersiz bir tanımlama sağladığını ve difüzyon tabaka kalınlığı kontrolü için, ultrasonik karıştırıcı ile sınırlayıcı akım metodunun kullanılmasını önermiştir [12].

Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırıcı kullanmanın bazı avantajları şunlardır:

- 1-Kaplamanın hızlı olmasını sağlayan yüksek akım yoğunluğunda çalışma imkanı verir.
- 2-Adhezyonu geliştirir.
- 3-Poroziteyi azaltır.
- 4-Parlaklığı artırır.
- 5-Sertliği artırır (Özellikle krom kaplama için) [7].

2.1.4. Konsantrasyon ve karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyi bağlanmış, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyo da kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Elektrolite hava ile (düşük basınçta) hareket de verilebilir fakat dipteki tortular, pislik v.s. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır [7].

2.1.5. Sıcaklık

Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların

büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak literatürde belirlenmiş olup, banyoların ilerdeki çalışma talimatlarında gösterilecektir [7].

2.1.6. Empürite

Pratikte çözeltide serbest empüritelerin olması kaplamanın sürdürülmesini olanaksız kılar. Empürite kaynakları şunlardır:

- 1- Bakım veya banyo değişimi sırasında kullanılan kimyasallar
- 2- Kirli anotlar
- 3- Yanlış temizlenmiş anotlar, anot torbaları, filtreler
- 4- Organik katkıların parçalanması
- 5- Kaplama sırasında çözünenlerin birikmesi
- 6- Banyoda kullanılan suyun içindeki kimyasallar
- 7- Çözeltilerde kullanılan baraların korozyonu
- 8- Havada uçan kir ve yağ partiküllerin çökmesi
- 9- Kaplama öncesi hazırlık ve temizliğin yetersiz veya yanlış olması

Organik empüriteler genellikle zayıf adhezyon, daha kırılabilir gerilimli bir yapı ve daha koyu kaplamalara sebep olur. Metalik empüriteler ise, zayıf atış gücü, zayıf yapışma, düşük katot verimi, kırılabilir gevrek bir yapı, yanmış ve rengi solgun kaplamalara neden olabilir.

Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyeline bağlı olarak ya katotta birikebilirler ya da çözeltide kalırlar. Katotta birikmeseler bile, birikimin kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki eder ve kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur. Bu durum özellikle elektrolitin karıştırılması ve çözünmeyen maddelerin dipte çökmesine olanak verilmediği durumlar için söz konusudur.

Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilmesi gerekir. Organik safsızlıklar, katkı maddelerinin davrandığı biçimde, aynı mekanizma ile birikimin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla, filtrasyonun yanı sıra, elektrolitin hazırlanması sırasında saflığının yeterince sağlanması, bazen de elektrolitin sürekli sirküle ettirilmesi gerekir [11].

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini artırır. Bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabilmesini göstermektedir. Sıcaklık, birikimin özelliğini etkiler ve sıcaklıktaki aşırı artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşması ve duman problemlerini artırır. Kaplama banyolarında yüksek asit derişimi nedeniyle ve siyanür vs.nin ortamda bulunması nedeniyle oluşan duman tehlikeli durumlar yaratır ve bazen ciddi önlemlerin alınmasını gerektirir.

Diğer değişkenlerde göz önüne alınarak, en uygun sıcaklık, kaplama hızı ve birikim kalitesi arasında en iyi ortak noktayı sağlayacak ve genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından hemen hemen kaynama noktasına kadar değişen bir aralığı kapsar [12].

2.1.7. Temel metalin ve elektrolitin tabiatı

Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçalarının kaplaması çok dikkat ister. Dökümün kalitesi ve terkihi çok önemli olup, soğuk ve itinasız bir dökümde yapı "poröz" süngerimsi olduğundan, kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır.

Elektrolitlerin tabiatına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüşün

kaplamalarında bu metallerin çifte tuzları çözüldürülmek suretiyle “elektrolitler” hazırlanır.

2.1.8. pH

Elektrolitte ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay) ya da alkali karakterde ve alkali siyanürle (siyanürlü çinko, kadmiyum, sarı "pirinç" altın ve gümüş) hazırlanırlar.

Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini hemen etkileyecek ve bozacaktır. Kontinü kaplamalarda yukarda izah edildiği gibi (dekoratif krom hattında) ara yıkamalara alkali banyolardan asidik kaplamalara geçerken, nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir. pH ayarını yaparken sudkostik ve hidroklorik asit kullanılmamalıdır.

2.1.9. Dağılma gücü

Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan şekillendirilmiş bir malzeme (dekoratif amaçlı) üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin (elektrolitin) gösterdiği özelliğe dağılma gücü (thoowing power) denir. Bu adlandırma kaplama gücü (covering power) olarakda bilinir.

Son yıllarda dağılma gücü esas itibariyle kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu iki deyim pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Zira ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon

bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvvet) meydana gelir ki, bu düşünülen nokta ile anod arasında elektrolit direncinin artmasına neden olur.

Bunun sonucu anoda uzak olan noktalar hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olsa anoda yakın noktalar daha da yaklaşmış olacağından sonunda kaplama saçaklı olur. İletkenliği yüksek elektrolitlerde polarizasyon yüksektir. Böylece iletkenliği fazla olan elektrolitlerin kaplama gücünde fazla olur. Sıcaklık artışı iletkenliği artırır da polarizasyonu daha fazla artıracığından kaplama gücünü azaltmış olur. Kaplama kalınlığı [mikron (μ) olarak] parçanın banyoda kalma (kaplama) süresi (dakika) ve akım yoğunluğu (A / dm^2) ile ilgilidir [7].

2.2. Kaplama Elemanları

2.2.1. Katot

Kaplama banyosunda kaplanacak metal, katot olarak bağlanır. Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması daima gereklidir ve bu işlem için gerekli araç ve gereçler kaplama tesisini tamamlayıcı parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce yalnızca yağ ve pislikten değil, aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakalardan da uzaklaştırılması gerekir. Temizlemedeki ilk adım yağ ve kirliliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir en fazla kullanılan çözücü trikloretilendir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir. Fakat genellikle kullanılanlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum metasilikat ve sodyum siyanürdür. Genellikle çözelti, deterjan yada sabun da içerir ve çözelti ısıtılır. Büyük parçalar el ile, çok sayıda küçük parça ise, bir varilde temizleyici çözelti ile temizlenebilir. Normal olarak temizleme parçanın temizleme çözeltisine daldırılması ya da püskürtme ile yıkanması gibi çok çeşitli şekillerde yapılır.

Temizleme işlemlerinde elektroliz sıklıkla başvurulan bir yoldur. Bir elektrolitik hücrede parça katot ya da anot haline getirilir ve hidrojen ya da oksijen çıkışı olur. Bu gazların çıkışı temizleme işlemine yardımcı olur. Çözeltiyi içinde bulunduran kap genellikle diğer elektrottur ve en fazla gaz çıkışını sağlamak amacıyla yüksek akım yoğunluğu uygulanır. Anodik ve katodik temizlemenin her ikisinin de bazı yararlı ve sakıncalı yanları vardır ve bazı birimlerde bu nedenle polarite belirli süre aralıklarla değiştirilir. Alkalin işlemde sonra parça yıkanır ve asit içerisine daldırılır. Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzeyin oluşmasını sağlar. Ön işlemin detayı metale ve giderilmesi gereken yabancı maddeye göre değişir. Bazı işlemlerde tüm adımlar uygulanmaz. Bazılarında ise ek yada bir başka yöntem de uygulanabilir.

Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse, kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir. Uygulanan yöntemler arasında, uygun bir bağlayıcı içinde metal yada ince grafit tozunun uygulanması, ince bir tabaka halinde metalik bir kimyasal madde birikimi, püskürtme ile veya vakumda metallendirme işlemi yapılması sayılabilir. Bu işlemde sonra elektrolitik metal kaplama, kalınlığın artırılması için uygulanır. Bu işlem cam, ağaç ve seramik gibi birçok maddeye uygulanabilir, ancak ana uygulama alanı plastiklerin kaplanmasıdır [12].

2.2.2. Anot

Genel uygulamada kaplanacak metal çözünebilir türde anot olarak kullanılır. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması, anottaki akım veriminin katottaki ile aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse, belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir. Anodun pasifleşmesi, engellenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olabilir.

Alkali banyoda demir ince bir oksit tabakası ile kaplanır ve nikel de ince bir oksit tabakası ile kaplanmaya yatkındır. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse, elektrot

potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçimi ile olasıdır. Anodun cinsi de başlı başına önemli bir etkindir. Diğer elementlerden eser miktarda bulunması genellikle pasifleşme şansını azaltır. Örneğin nikel anoda % 0,1 oranında sülfür katılmasında olduğu gibi.

Diğer önemli bir etken anot polarizasyonunun büyüklüğüdür. Bu ise toplam gerilimi etkiler. Anodik polarizasyon bazen anotta kontrol edilebilecek miktarlarda diğer maddelerin bulunması ve bunların fiziksel halleri ile azaltılabilir.

Aynı zamanda anodun çözünme biçimi de bu yolla kontrol edilebilir. Eğer çözünme düzensiz biçimde ise, anot yüzeyinde kırılmalara ve metal taneciklerinin ayrılmasına neden olur. Kaplama üzerindeki etkisi bir yana bırakılsa bile, bu tanecikler boşa gidecektir. Bu tanecikler anodun çözünmesi sırasında serbest hale geçen diğer çözünmeyen maddelerle birlikte filtrasyon prosesinde ayrılırlar. Filtrasyon yerine kullanılabilir diğer bir yöntem ise gözenekli torba yada diğer uygun bir gözenekli diyafram kullanılarak anot bölümünün diğer bölgelerden ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla sentetik iplikten dokunmuş dokuma bezi kullanılır ve buna elektrolitin etkisi daha az olur.

Bir kısım kaplama işlemi için çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir. Fakat metal iyonu derişiminin başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türden anot kullanılması halinde anot tepkimesi oksijen gazinin açığa çıkması şeklindedir. Bunun sonucu çözeltinin asiditesinde bir artış söz konusu olur. pH'ın önemli olduğu birikimlerde bu durumu düzeltici önlemlere gerek vardır [11].

2.2.3. Kaplama banyosu kabı

Başlıca istenen özellikler kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Çelik tanklar alkali elektrolitler ve kurşun kaplı tahta yada çelik tanklar asit elektrolitler için kullanılır. Çelik tankların lastik yada plastik ile kaplanması yaygındır ve camla kuvvetlendirilmiş plastik tank

yapımında kullanılır. İşlem sıcaklığı ve ısıtmanın şekli tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkenlerdir. Isıtma doğrudan doğruya brülörle, buhar ceketli ile yada su buharı geçirilen helezon borularla yapılır.

Daldırma yolu ile elektriksel ısıtıcılarla ve hatta daldırma yolu ile gaz ısıtıcılarla ısıtma yapılabilir. Sabit sıcaklığı sağlamak amacıyla uygun bir termostat düzenlenmesine ve ayrıca pompalama ve filtrasyon düzeneklerine gerek vardır.

Normal bir kaplama işleminde kaplanacak parça uygun bir taşıyıcıdan bir iletken tel aracılığı ile banyo içine asılır, anotlarda benzer şekilde tank içine asılır. Kaplama işletmelerinin çoğunda işlem süreklidir bu nedenle kaplanacak parça taşıyıcı üzerinde değişik temizleme tankları, kaplama tankı ve daha sonra bir yıkama tankı içinden geçirilir. Bu yüzden kaplama işletmesinin düzenlenmesinin her adımında (temizleme yıkama, kaplama v.s) yeterli süre sağlanacak biçimde yapılmalıdır. Yukarıda sözü edilen sistem vida, somun, musluk gibi küçük parçalar için çok uygun değildir. Bunlar için varil kaplama yöntemi kullanılır. Bu yöntemde çok sayıda küçük parça elektrolit içeren ve dönen bir varil içine doldurulur. Güç kaynağından parçalara elektriksel bağlantı varil içinde uygun şekilde düzenlenmiş katot temas uçları aracılığı ile yapılır. Bazı sistemlerde varil dikey bir eksen etrafında tüm silindirik tankın dönmesi şeklindedir. Bu tür bir sistemde anot varilin açık olan üst kısmından daldırılır. Daha yaygın kullanılan ve yukarıda sözü edilen sistemin yerine geçebilecek bir başka sistemde, genellikle enine kesiti hegzagonal olan delikli bir plastik kaplama tankı varilin boyuna doğru olan eksenini etrafında döndürülür. Anotlar tank içinde bu kez varilin dışında olan bölgeye asılır [11,12].

2.2.4. Akım üretimi

Elektrolitik kaplamada kullanılan doğru akım düşük voltajda gerçekleştirilir. Pek çok üreteçler doğrudan doğruya motora bağlanmıştır. Az akım gerektiren küçük işletmelerde motor-jeneratör uygundur. Jeneratörler üretim güçlerine göre 50-2500 amper ve 6 veya 12 volt arasında imal edilirler. Büyük motor jeneratör tipi ise 500 beygir gücünde olup 30 ton ağırlığındadır. Genellikle yeterli kapasitedeki bir jeneratörün işletmesi bütün kaplama, temizleme işlemlerinde kullanılmak üzere

monte edilmesi yapılan yatırıma göre ekonomik olabilir. Eğer işlemin sürekliliği önemli ise tamir ve duraklama göz önüne alındığında en az iki jeneratör gereklidir. Eğer değişik işlemler yapılacaksa reostalarda güç kaybını önlemek için 6-12 Voltluk jeneratörler kullanılır [11].

2.2.5. Akım dağılımı

Akım, jeneratörlerden kaplama banyolarına iletkenlik çubuklarıyla taşınırlar, genellikle dikdörtgen biçimindedirler. Bakır çubuklar yüksek elektrik iletkenliklerinden ötürü her yerde kullanılırlar 6,5 mm kalınlıkta ve 2,5-10 cm genişlikte düz çubuklar halinde imal edilirler. 6 metre veya daha kısa uzaklıklarda her 800–1000 amper için 6,5 cm² kesit gerekir. Uzun mesafeler için kesit artırılmalıdır. Jeneratörlerden 6 m. uzakta olan bir banyo için 12 m. iletken gereklidir. Her inç karede 1000 amper için 0,3 volt'luk bir gerilim düşmesi olacaktır. Eğer akım ileticileri yeterli akım taşıma kapasitesine sahip değilseler pek çok iletken bir araya getirilerek akımın paralel geçmesi sağlanır. Çubuklar arzu edilen uzunluğu sağlamak için birbirlerine eklenirler.

Paralel telli dirence sahip bir reosta minimum 120, maksimum 1300 amperlik bir akımı 6 voltluk bir gerilim altında verir. Bununla beraber ayarı kolaylaştırmak için direnç tellerinin uygun bir oranda olması arzu edilir. Reostaların akım şiddetleri genellikle küçük yükler için 15, büyükler için ise 7500 amper'e kadar değişir. Büyük boyutlar pahalı ve verimsizdir [11].

2.2.6. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama

Bazı elektrolitik kaplamalarda çözeltiyi karıştırmak gerekir. Karıştırma çözeltinin bileşimini daha homojen tutar ve daha büyük akım yoğunluğunda çalışmasını sağlar. Hava yardımıyla tanktaki elektroliti karıştırma kolay yoldur. Hava genellikle delikli kurşun veya boru ile verilir ve çıkan kabarcıklar devamlı olarak çözeltiyi aynı konsantrasyonda tutar. Fakat elektrolitik kaplamada pek fazla kullanılmaz. Çökeltiyi karıştırarak kaba birikimler oluşmasına yol açar. Fakat yüksek akım yoğunluğu

eldesine olanak sağlar ve yoğun metal birikimi üretir. Siyanürlü çözeltilerde, hava ile karıştırma karbonat oluşumunu hızlandırdığından arzu edilmez. Pb, Zn ve Ni kaplamada hava ile karıştırmak arzu edilmemekle beraber, zararlı olduğu da iddia edilemez [14].

En uygun karıştırma yöntemi varil kaplamada gerçekleştirilir. Ekseni etrafında dönen ve 45° eğimli üstü açık bir silindirik tanktan ibarettir. Varilde kaplaması yapılacak cisimler varilin içine bağlanmış metal çubuklar vasıtası ile negatif uçla temas halinde tutulur. Bu sistemin esas dezavantajı anot bölmesinin küçük ve çökeltinin işlem bitiminde boşaltılması zorunluluğunun olmasıdır. Fakat yapısal basitliği lehine bir faktördür.

Varil kaplamasının başka bir çeşidi ise, kaplanacak cismi ihtiva eden delikli bir yatay silindirden oluşur. Silindir tanktaki çözelti içinde döner, şarj veya deşarj olur. Silindir tahta, selüloit, sert kauçuk veya formika gibi iletken olmayan maddelerden yapılır.

Delikli silindir (tambur), direnci arttırarak 10 veya 12 voltluk bir gerilim oluşturur. Direnci azaltmak için, kaplama çözeltisi yüksek metal iyonu konsantrasyonunda hazırlanır. Her iki tip elektrolitik kaplama varili, özellikle somun, cıvata, vida gibi ufak cisimleri kaplamaya yarar. Kaplanacak malzemenin dönerken hareketi hafif aşındırma ve parlatma etkisi yapar. Aynı anda varilin hareketi çözeltiyi de karıştırır.

Döner tamburların kaplama bölümü, tankın üzerinde bir dikey haldeki hafifçe dönen bir tekerleğe asılmıştır. İçindeki anot sıraları da zıt yönde dönerler. Başka bir tip olan uzun dikdörtgen şeklindeki tanka, kaplanacak malzeme tankın etrafında taşıyıcı bir konveyör ile hareket ettirilerek verilir. Geniş çapta üretim için, bu konveyörlü kaplama makinesi gibi çeşitli makineler geliştirilmiştir. Bu makineler temizleme, asitleme, kaplama ve kurutma işlemlerini otomatik yapacak şekilde imal edilmişlerdir [11,14].

2.2.7. Dolaşım ve süzme

Kaplamada kullanılan anotlar saf değildir ve bu nedenle tankın dibinde anot çamuru zamanla birikir. Bazı karıştırma işlemlerinin uygulandığı tanklarda bir kısım çamur süspansiyon halinde çözeltide kalır. Çamuru gidermek için kaplama çözeltisi arada bir süzölmelidir. Çözelti uygun bir filtre yardımıyla süzölür. Çözeltinin metalle temas ettiği kısımlar bronzdandır. Benzer çözeltileri ihtiva eden birden fazla tank mevcut ise çözelti tanklarda dolaşır ve filtrelerden süzölür [11].

2.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı

Malzemelerin kristal yapısı ile o malzemelerin özellikleri belirlenir. Küçük yapısal farklılıklarda bile, elektrolitik kaplanmış malzemelerin özellikleri önemli derecede etkilenir. Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi ve akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma ve elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar.

Elektrolitik kaplamalarda dört tür yapı ile karşılaşılır [15]:

- 1-Kolonsal
- 2-Fibersi
- 3-İnce taneli
- 4-Band (lamelli) biçimli

Kolonsal yapı, sülfat veya fluoborik asit banyolarından yüksek sıcaklık veya düşük akım yoğunluklarında, düşük kaplama hızlarında yüksek metal konsantrasyonlarında, organik ilavelerin olmadığı asidik çözelti banyolarında elde edilir. Bu tür kaplamalar

genellikle diğer yapılara göre daha düşük sertlik ve mukavemet ile yüksek süneklik gösterirler. Bu yapılar çok yoğun ve düşük elektriksel direnç gösterirler.

Fiber yapılar, kolonsal yapının daha ince halidir. Bu tür yapılar yüksek akım yoğunluğu veya düşük sıcaklıklarda organik ilavelerin varlığı gibi bazı kaplama şartlarında elde edilir. Oluşan yeni çekirdekler oluşan tanelerin büyümesinden daha etkindir. Fiber yapıları kaplamaların özellikleri ince taneli ile kolonsal taneli kaplamaların arasındadır.

İnce taneli yapı genellikle kompleks iyonik çözeltilerden ve organik ilavelerin katılmasıyla elde edilir. Bu kaplamalar birlikte kaplanan yabancı malzemelerin bulunmasından dolayı yüksek elektrik direnci gösterirler. Daha az yoğun ve daha az saftırlar. Basit iyonik asit çözeltisi kullanıldığında, eğer fiber yapıları kaplama şartları daha fazla artırılırsa, bu yapı geliştirilebilir. Örneğin çok yüksek akım, yüksek bir pH (Nikel çözeltisi durumunda) veya belirli organiklerin birlikte biriktirilmesi sonucunda bu yapı oluşabilir. Bu tür yapıdaki kaplamada tane boyutu 10^{-2} ile 10^{-6} cm arasındadır. Bu kaplamalar genellikle sert, mukavemetli ve parlak kaplamalardır. Fakat bazı ince taneli yapıların sünek olabildiği fark edilmiştir.

Lamelli (Bant tipi) yapıda, taneler lameller içinde çok küçük olarak bulunur. Bu yapılar kaplamada çok az miktarda S ve C dan kaynaklanan sülfür içeren organik gibi katkıların ilavesi ile kaplamanın parlak olmasından belirlenebilir. Altın-bakır, kobalt-fosfor, kobalt-tungsten ve nikel-fosfor gibi alaşım kaplamalarda bu yapı gözükabilir. Bu kaplamalar, genellikle yüksek mukavemet ve sertlik, fakat düşük süneklik gösterir. Benzer lamelli yapı periyodik ters akım veya pulse (kesikli) akım ile yapılan kaplamada oluşabilir.

Elektrolitik veya akımsız kaplamalarda tane boyutunun hesabı kaplamanın sertliği ile de ilgili olarak genellikle Hall- Petch bağıntısı ile bulunabilir. Yada tane boyutu bilinen bir kaplamanın sertliği (mukavemeti) de aynı formülden hesaplanabilir:

$$H \text{ (yada YS)} = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2.2)$$

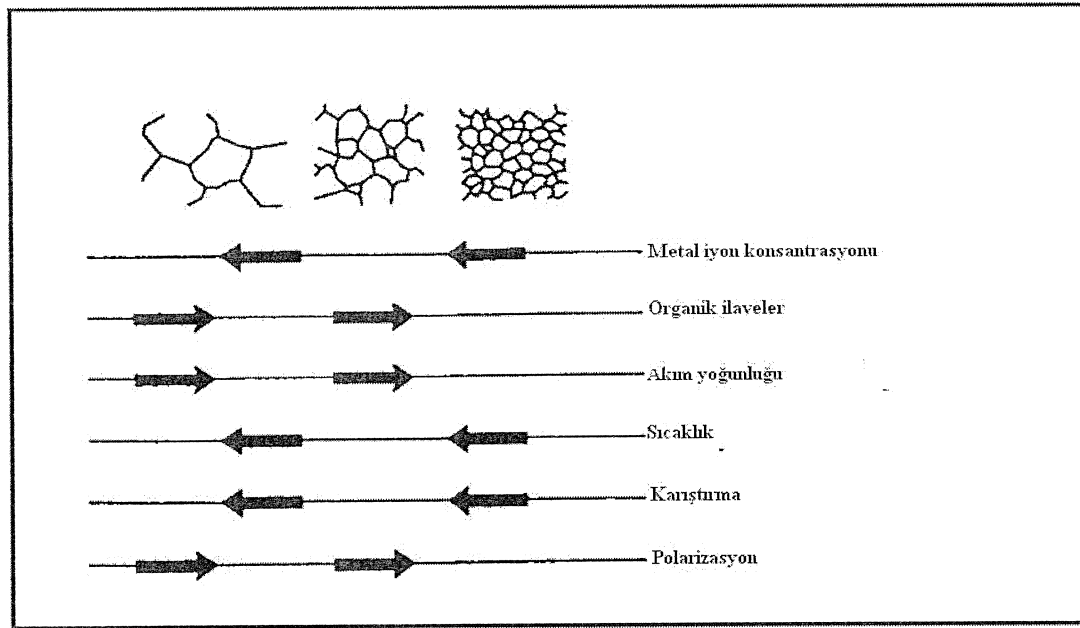
H = Kaplamanın sertliği

YS = Kaplamanın mukavemeti

D = Tane boyutu

σ_0 = Sabit

Aşağıda Şekil 2.6. banyo koşularına bağlı olarak oluşan kristal (tane) boyutunun değişimini göstermektedir.



Şekil 2.6. Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi [9]

Ayrıca tane boyutunun azalması ile parlaklık ve pürüzsüz bir kaplama elde edilir. Tane boyutu 100 ile 50.000 Å⁰ aralığında değişebilir. İnce tane veya lamelli yapı genelde 100 ve 1000 Å⁰ arasındadır. Kaplamaların tane boyutu genelde dağlama yapılarak diğerlerine nazaran rahatlıkla görülebilir.

Zentner, Brenner ve Jennings, çalışma şartları ve çözelti bileşiminin, elektrolitik Ni kaplamanın yapı-özellik ilişkilerini çalışmışlar ve řu sonucu çıkarmışlardır. Tane yapısı, sıcaklığın artmasıyla ince taneden kaba taneye değişmektedir[15].

2.3.1. Porozite

Porlar genelde film hazırlama metoduna bakılmaksızın (elektrolitik, buharlaştırma, sıçratma) biriktirme yapıldığı sürece bir faz dönüşümü sonucu buhar fazından katı faza geçerken oluşabilir. Porozite elektrolitik kaplamada süreksizlik kaynağının ana sebeplerinden bir tanesidir. Biriktirmeden sonra kaplamanın korozyon veya sonradan yapılan aşınma gibi işlemler ile yüksek iç gerilimden, çatlak oluşumuna, süreksizliğe kadar çeşitli olumsuzluklara neden olabilir. Çoğu durumda porozite istenmez. Porlar altlığın kimyasal olarak korozyona maruz kalmasına neden olup, kaplamanın mekanik özelliklerini azaltabilir. Yoğunluğa, elektriksel özelliklere ve difüzyon karakterizasyonuna etki eder. Isıtma ile kaplamada adhezyon azaldığından porlar oluşabilir [12].

Aşağıda elektrolitik kaplamalarda oluşan süreksizliklerin nedenleri bir grafik üzerinde kısaca izah edilmiştir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Elektrolitik kaplamada süreksizliklerin nedenleri [15]

2.4. Kaplama Banyoları

Birçok elektrolitik kaplama banyosu, kaplanacak metalin basit bir tuzunu (örneğin, NiSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , v.s. gibi) içerir. Ayrıca pH'ı kontrol için eklenen diğer maddeler, parlak bir kaplamanın elde edilmesine, anodun çözünmesinin engellenmesine vs. neden olur.

Yüksek metal tuzu konsantrasyonlarında (yaklaşık 1-2 M) ve yüksek akım yoğunluklarında metalin katot yüzeyinde hızlı bir şekilde tüketilmesi önlenerek, uygulanabilir bir kaplama hızının elde edilmesi gerekir.

Nikel banyosu kaplama banyoları için iyi bir örnektir. Tipik bir banyo 330 gr/lt $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 gr/lt $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 38 gr/lt H_3BO_3 içerir. Nikel üzerindeki hidrojen aşırı geriliminin, metalin birikme potansiyeline yakın olması nedeni ile, nikelin yanında hidrojen de çıkabilir. H^+ 'in tüketilmesi nedeniyle katot yüzeyinde pH'da bir yükselme meydana gelir. Bu yükselme Ni(OH)_2 'in çökmesine neden olacak düzeye ulaşabilir. Bu nedenle bu çökelti nikel birikimi içinde yer alarak pürüzlü, kırılğan ve siyah kaplama elde edilebilir. Yüksek akım yoğunluğunun eldesi için, banyonun karıştırılması, metal konsantrasyonunun artırılması ve sıcaklığın yükseltilmesi gerekir. Böylece katot yüzeyinde metal ve H^+ 'in azalması önlenir. Borik asit, pH yükselmelerini önlemek için tampon olarak görev yapar ve böylece akım yoğunluğu yukarıda belirtildiği gibi kötü bir kaplama olmadan yükseltilebilir.

Düşük akım yoğunluklarında nikel anotlar hemen hemen % 100 akım verimi ile çözünebilir. Böylece işlem sırasında banyoda nikel konsantrasyonu hemen hemen sabit kalır. Azalan H^+ iyonu yerine ise çok az miktarda bir asit eklenmelidir. Ancak endüstriyel uygulamada, anotlar pasif hale gelip çözünmeleri durabilmektedir. Bu sırada anotta oksijen çıkışı başlayarak banyo daha asidik duruma gelecektir. Klorür iyonlarının eklenmesi, anodun pasifleşmesini önleyerek, düzenli bir şekilde çözünmesini sağlar. Endüstride uygulanan kaplama banyolarında, uygulanan kaplama hızında polarizasyon büyüktür. 4.4-6.0 amp/dm² akım

yoğunlukları elde etmek için 4-5 Volt'luk gerilim uygulanır ve 0.0007-0.0025 cm kalınlıkta kaplama elde etmek için 15-50 dakikalık bir süre gereklidir.

Nikel birikimler (kaplamalar) bir miktar parlaklığa sahip olup, metalik renktedirler. Ancak ayna türü bir parlaklık eldesi için, bir mekanik parlatma işlemi gerekir. Buda genellikle tüm kaplama giderlerinin % 60-80'i oranında bir işçilik giderini gerektirebilir[11].

Aşağıda tablo 2.1'de çeşitli kaplama banyolarının dataları verilmiştir.

Tablo 2.1. Elektrometal kaplama banyoları için yardımcı bilgi cetveli [18]

Kaplamanın Cinsi	DC VOLT (Askıda)	DC VOLT (Dolapta)	Akım Yoğunluğu A/dm ² (Askıda)	Akım Yoğunluğu A/dm ² (Dolapta)	Akım Verimi (%)	Bonesi	Sıcaklık Derecesi (°C)	pH Derecesi	Kaplama Kalınlığı	
									A / dm ²	m / dakika
Alkali Altın	3-6	4-8	0,1-1,5	0,2-1			50-70	11-13		
Asitli Altın	1-4	3-8	0,2-1,5	0,2-1	10-50	10-20	32-35	4,3-4,7	1	0,06-0,32
Nötr Altın	3-5		0,2-1		10-20	8-10	50-60	7-7,5	1	0,06-0,12
Asitli Bakır	3-8		2-5		98-100	18-21	18-35		2	0,44
Siy. Bakır (sodyum)	1-4	6-10	0,5-2	0,5-1	70-95	11-14	75-80		1	0,4
Siy. Bakır (potasyum)	1-4	6-10	0,5-2	0,5-1	75-95	10-15	40-55	12,2-12,6	1	0,4
Floroboratlı Bakır	3-7	3-5	20-120			37	20-70	0,8-1,4		
Pirofosfatlı Bakır	2-5		1-7,5	1-8,5	95-100		43-60	8-9		
Bronz	10-12	15-18	0,5-2	0,3-1,5		14	50-60	12,5	1	0,3
Alkali Çinko	1-3	6-12	1-3	0,5-1	65-90		20-25	3,5-4,5	2	0,4
Asitli Çinko	2-4	3-10	2-8	0,8-1,5	93-98	15-20	20-35	5-5,5	2	0,54
Siyanürlü Çinko	3-6	8-12	1-4	0,5-1,5	50-90		18-40	4,5-6	2	0,4
Demir (Sülfatlı)	1-6	4-8	5-10	2	95-100	22-24	38			
Gümüş	1-4	3-8	0,5-2	0,5-1	90-100	13-15	18-30		1	0,64
Kadmiyum	3-6	8-12	1-4	0,5-1,5	80-95		18-35	3-5	2	0,68
Asitli Kalay	2-6	8-12	0,5-2,5	0,5-1	90-100	17	17-24		1	0,5
Alkali Kalay	2-6	6-12	1-5	0,5-1,5	60-90		60-95			
Kalay - Kurşun	1-4	3-9	0,5	0,5	100	12-15	18-25			
Kurşun	3-6	9-14	0,5-7		100	21-33	25-45	1-2		
Parlak Krom (Konv.)	4-7		10-20		12-15	18-25	40-55		20	0,2
Sert Krom (Konv.)	4-10		40-80		15	18-25	45-55		50	0,6
Parlak Krom (Kataliz)	4-7		10-20		18-22	18-25	40-55		20	0,34
Sert Krom (Kataliz)	4-10		40-80		20-25	18-25	45-55		50	1
Siyah Krom	6-12		10-30				18-25			
Nikel	3-6	12-18	2-6	0,5-1,5	95-98	20-25	55-60	4-4,2	4	0,78
Pirinç	2-5	6-10	0,5-1,5	0,5-1	85-95	10-15	45-55	9,5-10	1	0,33
Yağ Alma	5-10	10-20	5-10	1-3			20-40			
Eloksal	16-20		3				18-20			
Sert Eloksal	20-60		3				0			
Elektro Lak	0-100		0-0,5		90	10-20	27-29	5-5,5	0,1	10
Kataforez Boya	0-450		0,08-0,1		95-98		28-32	5,8-6,2	0,1	3-8

BÖLÜM 3. YÜZEY TEMİZLEME İŞLEMLERİ

Tüm elektrolitik kaplamalarda, kaplanacak metalin kesin olarak temiz, olması gereklidir. Çünkü kaplama kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri de malzemenin yüzeyinin temiz olmasıdır. İstenmeyen empürite ve kalıntıların temizlenmesiyle, kaplama yüzeylerinde çok iyi bir uyum ve yapışma meydana gelir. Temizleme iki ana işlemde oluşur.

3.1. Yağlı Maddelerin Alınması

Hemen hemen bütün metalik yüzeyler, yakın zamanda temizlenmemişse, bazı yağlı maddeler ihtiva ederler. Bu gres yağı olabilir veya metalurji işlemlerinden gelen bir yağ hatta paslanmayı önleyecek bir madde de olabilir. Eğer gres organik ise, bir alkalide çözünebilir. Sabun haline dönüştürülebilir. Bu da çok kolay bir işlemdir. Petrol esaslı yağlar ise sabunlaşmayıp çözücülerle veya başka bir şekilde uzaklaştırılabilirler. Greslerin alınması ise aşağıda belirtilen farklı yöntemlerle olabilir [12].

3.1.1. Organik çözücüler

Temizlenecek cisim gazolin, benzen veya karbon tetra klorür ile yıkanır. Gazolin ve benzen ucuz olduklarından tercih edilirler, ancak tutuşma olasılıkları ve benzenin zehirli özellikleri kullanılmaları alanlarını sınırlar. CCl_4 iyi bir çözücüdür, fakat fiyatının pahalı olması kullanma alanını kısıtlar. Buhar fazı ile yağ giderilmesi önemli uygulama alanı bulmaktadır. Temizlenecek cisim kaynayan çözücünün buharlarına asılır, buhar taşınmayı sağlar. Temizleme işlemi birkaç saniyede tamamlanır. Çözücünün buhar kayıplarını minimumda tutmak için, yavaş buhar üreten cinsten olanı, çabuk yoğunlaşmak için düşük gizli buharlaşma ısısına sahip ve tutuşur cinsten olmayı tercih edilmelidir [16].

3.1.2. Alkali çözelti kullanılması

Yağlar sıcak alkali ile sabunlaşmaya tabi tutulurlar ve metalik yüzeyden alınırlar. Emülsiyon teşkil edici maddeler ise NaOH, Na₂CO₃ çözeltileri ve sabundur. Elektrolitik kaplama işletmeleri genellikle hazır metal temizleyicileri satın alırlar. Bu gibi temizleyiciler; Na₂CO₃, Na₂CO₃.10H₂O, NaOH, Na₃PO₄.10H₂O, Na₂SiO₃, NaCN ve Na₂B₄O₇ maddelerinden iki veya üçünü içerirler.

Çok ince öğütülmüş katı tanecikler de bazen temizleme işlemlerinde, örneğin kum, toprak, karbon gibileri mekanik aşınma ve absorpsiyon meydana getirmeleri nedeni ile kullanılmaktadırlar [12].

3.1.3. Elektrolitik temizleme işlemi

Temizlenecek cisim alkali çözelti içeren bir tanka bağlanır. Her desimetre kare için 3,5–4 amperlik akım yoğunluğu uygulanır. Temizlenecek cisim üzerinde hareketli hidrojen gazı çıkışı başlar. Temizleme işlemi muhtemelen küçük gaz habbecikleri yardımıyla gerçekleşir. Banyo genellikle demirdendir ve anot olarak kullanılır. Çözelti 50°C 'in üstüne ısıtılır. Pek çok işletmede kaynama sıcaklığı uygulanır. Normal olarak birkaç dakikalık bir temizleme işlemi süresi yeterlidir.

Eğer cisimler Zn, Sn, Pb veya lehim ihtiva ediyorsa elektrolitik yöntemle temizlenirler. Bu metaller kısmen çözeltiliye geçerler ve sonradan ince bir film tabakası halinde temizlenecek cisim üzerine tekrar ayrılarak kaplanırlar. Bu film tabakası birkaç saniye için akım kutuplarını değiştirerek, yani cisim anot yapılarak giderilir.

Bir elektrolitik temizleme çözeltisi: Na₂CO₃ 50 gr/lt, NaOH 15 gr/lt, NaCN 10 gr/lt örnek olarak verilebilir.

Bakırın temizlenmesi ve kaplanması aynı çözeltilerde gerçekleştirilebilir. Bu işlemi Watts geliştirmiştir. Çözeltinin bileşimi bakır siyanür kaplama çözeltisine benzer.

Fakat bakır miktarı az, serbest siyanür miktarı ise çoktur. Çözelti 80°C veya daha yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Anotlar demirden olup, bakır tuzları da zaman zaman ortama ilave edilmelidir. Yağlı veya gresli bir demir veya çelik parçası çözüldükte katot yapıldığında gres, açığa çıkan hidrojenin mekanik etkisi ile önemli oranda temizlenir. Aynı anda pürüzlü yüzeyleri de azalır. Temiz bir metal yüzeyi oluştuğunda bakır kaplama gerçekleşir [12].

3.2. Tufalin Alınması

Bir takım nedenlerle kaplanması gereken maddelerin yüzeyinde ince bir metal oksit tabakası oluşmuş olabilir. Bunu önlemek için yüzey bir yağ veya gres tabakası ile örtülmüş olmalıdır. Fakat bu oksit tabakası, koruyucu madde sürülmeden önce de meydana gelebilir. Bu tabakaları gidermek için çeşitli yöntemler vardır [12].

3.2.1. Demir ve çeliği asitle temizleme (piklaj işlemi)

Demirden yapılmış cisimler için genellikle H_2SO_4 ve HCl tavsiye edilirse de, HCl daha çok tercih edilir. Nedeni H_2SO_4 'den daha çabuk etki eder. Aslında pahalı olduğundan pek çok hallerde H_2SO_4 'in kullanılması gerekebilir.

Demir döküm ve çelikler yüzeyde kum varsa bu da HF ile giderilir. Bu esnada absorbe edilen hidrojen, demir veya çeliğe geçici bir kırılma özelliği verse de, hidrojenin uzaklaşması ile bu özellik zamanla gider. Asitleme işleminde meydana gelen $FeSO_4$ rejenere edilmek için yeterli bir konsantrasyonda değildir ve pis su kanallarına dökülmesi yasak olduğundan işletmelerde ayrıca bir problem teşkil eder [17].

3.2.2. Kum püskürtme

Döküm malzemeler kum püskürtme ile temizlenebilir. Döküm üzerine basınçlı hava ile kum püskürtülerek oksit tabakası mekanik olarak kaldırılabilir. Ufak işletmelerin pek çoğunda kum püskürtme küçük odalarda yapılır. Halbuki bu işlem son derece tehlikeli olup, kapalı bölmelerde yapılmalıdır.

Kum püskürtme temizlenecek cismin yüzeyini etkiler ve bazen de mat bir yüzey arzu edildiğinde son işlem olarak kullanılır. Eğer hava basıncı çok büyük ise demirin yüzeyine kum yerleşir. Kum, elektrolitik kaplamadan önce HF asidi ile temizlenmelidir [17].

3.2.3. Tel fırça ile fırçalama

Tel fırçalar pek etkilidir. Yalnız başına ya da zımpara, sünger taşı, silisyum karbür gibi aşındırıcılarla ve alkali çözeltilerle birlikte de kullanılırlar. Ufak cisimler dönen fırçalar ile kolayca temizlenir. Temizlenecek cisim çelik bilya, kum, zımpara veya diğer uygun bir aşındırıcı ile sabun veya başka bir alkali ile birlikte dönen varile yerleştirilir. Bu aşındırıcılar yaş veya kuru olarak kullanılırlar. Yuvarlanma ile oksitler, çeşitli tabakalar, pürüzler, sivri uçlar, çıkıntılar, girintiler giderilmektedir [11].

BÖLÜM 4. ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA

Nikel, katı haldeyken 8,9; kaplanmış haliyle 8,85 yoğunluğunda, gümüş renkli bir metaldir. Nikelin valansı (değerliği) 2 ya da 3'tür, ancak kaplama banyolarında değerliği her zaman 2'dir. Nikel korozyona karşı yüksek dirençli, oldukça sert bir metaldir. Nikelin elektriksel direnci kabaca bakırın beş katıdır.

Nikelin diğer özellikleri ise aşağıda Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Nikelin Özellikleri [19]

Ni;	
Atom ağırlığı	58,71 g
Yoğunluğu	8,9 g / cm ³
Ergime Noktası	1455 °C
Kaynama Noktası	3177 °C
Değerlikleri	+1, +2, +3, +4

Nikel belki de elektrikle kaplaması en sık yapılan metaldir. Bunun nedeni nikelin muhteşem görüntüsü, korozyona yüksek direnci ve kaplama işlemi ile elde edilen çok sayıda eriyiğin ortaya çıkmasıdır. Nikel cilalı yüzeyi ile kaplanan maddenin sunulabilirliğine çok şey katması özelliği ile dekoratif kaplamada ve korozyona dayanıklı olması özelliği ile korozyona dayanıksız bir maddeyi korumak amacı ile kullanılır. Son yıllarda hızla yaygınlaşan elektronik şekillendirme (Electroforming) nikelin bir başka kullanımınıdır. Bu yöntemde göre maddeler nikel ile kaplanırken uygun şekle sokulur. Ayrıca hasar görmüş makine parçalarının tamiratında da nikel kullanılır [19].

İyi bir nikel kaplamada banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, pH değeri gibi faktörler kadar kaplama kalitesini etkileyen bir diğer husus da, saf temiz tuzlar ve kaliteli parlaticı ve parlak nikel taşıyıcı kullanılmasıdır. Ayrıca karbon ihtiva eden de-

polarize nikel anotlar gibi elektrolitik nikel anotlar da torbalar içerisinde banyoya asılarak kullanılmaktadır.

Cıvata, somun, rondela gibi küçük parçalar trommelde, büyük ve geniş satırlı parçalar ise askıda kaplanmaktadır. Otomotiv sanayiinde parçaların bir ön siyanürlü bakır kaplamadan sonra, asitli bakırla kaplanması ve çift nikel kaplamadan sonra 0,5 mikron kalınlıkta kromun “mikroçatlaklı” katalist ihtiva eden banyolarda kaplanması tavsiye edilmektedir.

Nikel banyolarında temizliğe çok dikkat edilmelidir. Metal kaplamacılığının ana prensibi temizliktir. Fakat nikel banyolarında elektrolite karışan demir ve çinko (zamak'tan gelen) iyonları banyo içeriğini, dolayısıyla kaplama kalitesini bozar. Çalışma esnasında elektrolite düşen bir parça zamanında farkedilip çıkarılmazsa banyoyu bozar. Banyo 8-10 günlük periyotlarda selektif ve yılda en az 2-3 kez aktif kömürle temizlenmelidir. Çok acil kirlenmelerde demir ve çinko iyonlarını çöktürmek için özel çöktürücü kullanabilir.

Nikel kaplama tekniğinde çok çeşitli kaplama içerikleri mevcuttur. Nikel kaplama genelde bir ara kaplama olarak uygulanmaktadır. [7]

Nikel Banyo Çeşitleri :

- 1- Mat nikel veya yarı parlak nikel kaplama
- 2- Parlak nikel banyosu ($\text{NiCl}_2 - \text{NiSO}_4$ lı)
- 3- Nikel sülfamatlı
- 4- Nikel floroboratlı
- 5- Akımsız nikel kaplama
- 6- Satine nikel
- 7- Nikel pirofosfatlı kaplama
- 8- Siyah nikel kaplamadır [7].

4.1. Nikel Kaplama Tekniğinde Kullanılan Tuzlar

Nikel kaplamacılığında kullanılan bazı tuzlar aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.2. Nikel kaplamacılığında kullanılan bazı tuzlar [7]

NiSO ₄ .7H ₂ O (nikel sülfat)	mol ağı. 280,87	%20,9 Ni ⁺⁺ ihtiva eder. 1 gr. Ni ⁺⁺ 4,79 gr. tuzda bulunur.
NiCl ₂ .6H ₂ O (nikel klorür)	mol ağı. 237,30	%24,7 Ni ⁺⁺ ihtiva eder. 1 gr. Ni ⁺⁺ 4,05 gr. tuzda bulunur.
Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O (nikel amonyum sülfat)	mol ağı. 394,99 susuz halde	%14,9 Ni ⁺⁺ ihtiva eder. %19,99 Ni ⁺⁺ ihtiva eder.
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ (nikel sülfamat)	mol ağı. 250,21	
H ₃ BO ₃ (borik asit)	mol ağı. 61,84	%56,2 B ₂ O ₅
MgSO ₄ .7H ₂ O (magnezyum sülfat)	mol ağı. 246,49	%9,87 Mg ⁺⁺
NiCO ₃	mol ağı. 118,72	%49,44 Ni ⁺⁺ %39,07 CO ₂
Teksapin	mol ağı. 288,39	%64,61 lauril alkol
Na laurilsülfat CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ O.SO ₃ Na C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S		
Saccharin (Sakarın) C ₇ H ₅ NO ₃ S	mol ağı. 183,19	
Anot		%99,99 safiyette elektrolitik nikel

4.2. Nikel Kaplama Banyoları

Kullanılabilecek birkaç farklı nikel banyo içeriğinden her bir çözelti kompozisyonunun kendine has bir kullanımı vardır. Aşağıda pek çok banyodan bazılarının bileşimi ve dataları verilmiştir.

Tablo 4.3. Nikel kaplama banyoları [7]

1- Watt's banyosu :		
	240-300 g/l	Nikel sülfat
	20-60 g/l	Nikel klorür
	20-45 g/l	Borik asit
	35-60 °C	Banyo sıcaklığı
	2-10 A/dm ² (2-8 V)	Akım yoğunluğu
	1,5-4,5	pH değeri
2-		
	75 g/l	Nikel sülfat
	20 g/l	Borik asit
	100 g/l	Sodyum sülfat
	30 g/l	Amonyum klorür
	2 A/dm ² (5 V)	Akım yoğunluğu
	6,8	pH değeri
3-		
	210 g/l	Nikel sülfat
	30 g/l	Borik asit
	25 g/l	Nikel klorür
	5 g/l	Sodyum florür
	30 g/l	Sodyum klorür
	40-50 °C	Banyo sıcaklığı
	1,5 A/dm ² (2-5 V)	Akım yoğunluğu
	4,2-5,2	pH değeri
4-		
	308 g/l	Nikel sülfat
	99 g/l	Magnezyum sülfat
	21 g/l	Magnezyum klorür
	30 g/l	Borik asit
	20-80 °C	Banyo sıcaklığı
	0,3-8 A/dm ²	Akım yoğunluğu
	2-5,8	pH değeri
5-		
	300 g/l	Nikel sülfat
	40-45 g/l	Nikel klorür
	37-40 g/l	Borik asit
	40-50 °C	Banyo sıcaklığı
	2-4 A/dm ² (2-4 V)	Akım yoğunluğu
	3,3-3,8	pH değeri
		Banyo hareketli
6-		
	240 g/l	Nikel sülfat
	15 g/l	Nikel klorür
	30 g/l	Borik asit
	25 g/l	Sodyum sülfat
	25 g/l	Magnezyum sülfat
	50 °C	Banyo sıcaklığı
	1-5 A/dm ²	Akım yoğunluğu
	5	pH değeri

Tablo 4.3. Nikel kaplama banyoları [devamı]

7- Ni+ Co Banyosu (Hinriches banyosu) Parlak nikel		
	240 g/l	Nikel sülfat
	45 g/l	Nikel klorür
	30 g/l	Borik asit
	15 g/l	Kobalt sülfat
	35 g/l	Sodyum formiat
	50-60 °C	Banyo sıcaklığı
	3-4 A/dm ² (2-3 V)	Akım yoğunluğu
	4-4,3	pH değeri
8- Ni+ Co Banyosu (Weisberg-staddart) Parlak nikel :		
	240 g/l	Nikel sülfat
	30 g/l	Nikel klorür
	45 g/l	Nikel formiat
	30 g/l	Borik asit
	2,6 g/l	Kobalt sülfat
	0,8 g/l	Amonyum sülfat
	60-70 °C	Banyo sıcaklığı
	4-6,5 A/dm ² (3-4 V)	Akım yoğunluğu
	3,7	pH değeri
9- Sülfamatlı banyo :		
	300 g/l	Nikel sülfamat
	30 g/l	Nikel klorür
	30 g/l	Borik asit
	25-70 °C	Banyo sıcaklığı
	2-14 A/dm ²	Akım yoğunluğu
	3,5-4,5	pH değeri
10- Siyah nikel banyo :		
	75 g/l	Nikel sülfat
	45 g/l	Nikel amonyum sülfat
	38 g/l	Çinko sülfat
	15 g/l	Sodyum rodanür
	50-55 °C	Banyo sıcaklığı
	0,5-2,0 A/dm ²	Akım yoğunluğu
	5,6-5,9	pH değeri

4.3. Nikel Banyosunun Organik Kir ve Pisliklerden Arındırılması

Kirlenmiş nikel banyosu elektroliti ya kendi kabında veya yedek diğer bir eşdeğer büyüklükteki bir kaptaki 40-45 °C'ye getirilir. Saf sülfürik asit ilavesiyle pH değeri 3-3,5 a getirilir.

Ayrı emaye bir kaptaki 0,25 gr/lt. hesabıyla potasyum permanganat saf suda eritilerek

banyoya katılırken devamlı karıştırılır. Elektrolit permanganat ilavesinden dolayı hafif kırmızı-pembe renk alır. Rengin devamlı ve sabit olması permanganatın yeterli olduğunun delilidir. Banyo bu halde 48 saat tutulur. Bilahare perhidrol ile permanganatın rengi izale edilir. Perhidrol takriben 1/10 nisbetinde sulandırılıp 25-30 ml./100 litre hesabıyla banyoya katılır.

Bilahare 0,2 g/l hesabıyla banyoya aktif kömür katılır, iyice karıştırılır. Bir gece bekletilir. Ertesi gün banyo filtre edilir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu çöktürme, ilaveler vs. ayrı bir kaptaki yapılmalı, filtre etme işi kendi temizlenmiş banyo kabına yapılmalıdır. Böylece temizlenmiş nikel banyosunun çalışmaya hazırlanması gerekir. Banyo sıcaklığı 55-60 °C olmalı, pH ayarı 3,8-4,2 arasında olmalıdır. Ayrıca banyo selektif temizlemeye de tabi tutulmalıdır. Bu tür temizlik en az haftada bir ve bazen de birkaç defa tekrarlanmalıdır. Aktif kömürle temizleme işinin 2,5-3 ayda bir yapılmasında yarar vardır. pH ayarı ise nikel karbonatla yapılmalıdır [7].

BÖLÜM 5. ELEKTROLİTİK KOMPOZİT KAPLAMALAR

5.1. Kompozit Malzemeler

Son yıllardaki gelişmelere bakarak kompozit malzemelerin kullanımlarının hızla yaygınlaştığını ve bu hızın giderek artacağını söylemek mümkün gözükmektedir.

Bu gelişime neden kompozit malzemelerin yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranıdır. Bu nedenle de spesifik uygulama alanlarında kullanımları hızla artmaktadır.

Kompozit Malzemeler

1. şekil ve/veya kimyasal bileşimleri farklı,
2. birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen,
3. iki veya daha fazla sayıda makrobileşenin

kombinasyonudur.

Kompozit malzeme: Matris + Takviye elemanı

Matris fazının temel görevi, takviye elemanlarını bir arada tutmak ve dışarıdan malzemeye uygulanan yükleri takviye elemanlarına transfer etmektir.

Takviye elemanının temel fonksiyonu ise gelen yükü taşımak ve matrisin rijitlik ve dayanımını arttırmaktır [20].

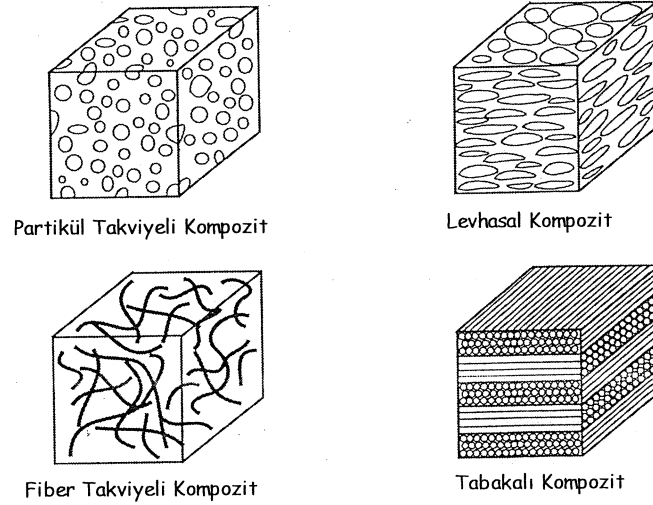
Kompozit malzemeler,

Kullanılan matris malzemesine göre:

1. Metal matrisli kompozitler (MMK)
2. Polimer matrisli kompozitler (PMK)
3. Seramik matrisli kompozitler (SMK)
4. Karbon-Karbon kompozitler

Takviye elemanlarının şekline göre:

1. Fiber takviyeli kompozitler,
2. Partikül takviyeli kompozitler,
3. Levhasal kompozitler,
4. Tabakalı kompozitler.



Şekil 5.1 takviye elemanlarının şekline göre kompozitler [20]

5.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler

Metal Matrisli Kompozit (MMK) malzemeler, genelde iki bileşenden meydana gelmektedirler. Bunlardan biri metal matris (genelde bir metal alaşımıdır), diğeri takviye malzemesidir (genel olarak bir metaller arası bileşik, bir oksit, karbür veya bir nitrür) [20].

Metal matriksli kompozitler, özellikle oksitli ortamlarda ve yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün özellik gösterirler.

Alüminyum, Magnezyum, Titanyum, Demir, Nikel, Tungsten ve bunların alaşımları ile bazı süper alaşımlar matriks malzemesi olarak kullanılan en yaygın metallerdir.

Takviye olarak kullanılan malzemeler ise; sürekli fiber, kısa fiber, whisker veya partikül şeklinde üretilen, örneğin; bor, karbon, silisyum karbür ve alümina gibi seramikler veya çelik, tungsten gibi bazı tellerdir.

MMK malzemeler hakkında bilgiler daha eski yıllara dayanmasına rağmen, bu malzemelerin kullanımları son yıllarda yaygınlaşmıştır. MMK malzemelerin yerlerine kullanıldıkları metal ve diğer bazı malzemelere göre avantajları vardır [21]. Bunları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

1. Yüksek elastik modüle sahiptirler,
2. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilirler,
3. Yüksek mukavemet (çekme, basma, aşınma, sürünme ve kayma) gösterirler,
4. Düşük yoğunluk değerleri verirler,
5. Metallerin süneklik ve tokluk, seramiklerin yüksek mukavemet ve yüksek modül özelliklerini birleştirirler,
6. Tekrar üretilebilir mikroyapı ve özelliklere sahiptirler,
7. Sıcaklık değişikliklerine veya termal şoka karşı düşük hassasiyet gösterirler,
8. Yüksek yüzey dayanıklılığı ve yüzey akışlarına karşı düşük hassasiyete sahiptirler,
9. Yüksek elektrik ve termal iletkenlik özellikleri mevcuttur.

5.2. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Kaplamalar

Parçacık takviyeli metal matriks kompozitleri hazırlamak için birçok metot mevcuttur. Bununla birlikte en yaygın kullanılan kompozit kaplamadır. Kompozit kaplama, bir metal ya da alaşım matriks içerisinde, mikron yada mikron altı

polimerik, metalik yada metalik olmayan bileşik yada partiküllerin birlikte biriktirildikleri bir metottur. Bu tür kaplamalar, yüksek hızlı oksit-yakıt (HVOF) termal püskürtme, plazma püskürtme, lazerle giydirmeye, sıcak izostatik presleme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yönteminin kombinasyonu gibi tekniklerle üretilmiştir [3, 22]. Kompozit kaplamalar metallerin aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır.

Elektrolitik olarak kompozit kaplama mikron veya nano boyutlardaki partiküllerin bir kaplama çözeltisine ilave edilip, bu partiküllerin katotta alaşım ya da metal matriks ile birlikte çöktürülmesi ile elde edilir [3, 4].

Kompozit kaplama, 1962'de Gazon tarafından literatürde ilk bahsi geçtiğinden beri yirmi yıl içerisinde iyice geliştirildi. Onun ilk uygulaması SiC/Ni kaplama idi ve Metzger ve arkadaşları tarafından yapılan Wankel motorundaki aşınma direncini iyileştirmek için gerçekleştirildi. 1970'de ve hala SiC/Ni kompozit kaplama otomotiv endüstrisinde aşınma parçaları için başarı ile kullanılmaktadır [4, 23].

Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, CeO_2 , Cr_2O_3 , B_4C , MoS_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WC vb. içeren seramik tozların kullanıldığı literatürde ifade edilmektedir [1-5]. Bunların kullanımındaki genel amaç kaplamanın fiziksel ve mekanik birçok özelliklerinin önemli şekilde iyileştirilmesidir. İlâveten poli tetra flor etilen (PTFE) ve poli etilen (PE) gibi polimer partikülleri de sürtünme katsayısını azaltmak suretiyle kompozit yüzeyini yapışkan olmayan hale getirmek içinde kullanılmaktadır [5].

Bu yöntemle kompozit kaplama; düşük kurulum ve işletme maliyeti, uygulama sıcaklığının düşük olması, işlem parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi avantajları nedeniyle daha ucuz ve cazip bir yöntem olarak gözükmektedir [3, 4]. Bu metot yoluyla bir metal matriks içine parçacıkların katılması, akımlı ve akımsız kaplama olmak üzere iki farklı tekniğe dayanmaktadır [22, 23].

Kompozit kaplamaların mazisi daha çok son 20 yıla dayanmakta olup, özellikle son yıllarda oldukça hızlı gelişmektedir. Bu konuda literatürdeki ilk inceleme 1962'de

Grazen tarafından yapılmıştır. Bunun ilk uygulaması, 1970'de Metzger tarafından aşınma direncini geliştirmek için yapılmış olup, bu amaçla SiC/Ni kaplaması kullanılmıştır. SiC/Ni kompozit kaplama, otomotiv endüstrisinde aşınan parçalarda başarıyla uygulanmıştır.

Metal olmayan katkıların ve metal fazlarının birlikte çöktürülmesi (deposition), kaplamanın fiziksel ve mekanik birçok özelliğinde önemli iyileşme sağlar. Literatürde Al_2O_3 , SiC, Cr_2O_3 , TiO_2 , MoS_2 , WC vs. gibi seramik parçacıklarının kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca, PTFE ve PE gibi polimer parçacıklar, sürtünme katsayısını düşürmekte ve pürüzsüz kompozit yüzeyi elde edilmektedir [5].

Kompozit elektrokaplama; malzemenin aşınma direnci, yağlayıcılık veya korozyon dayanımını geliştirmek için metal, metal dışı veya polimerik ince parçacıkların kaplama tabakasında biriktirilmesi suretiyle uygulanan bir yöntemdir. Proses süresince çözünmez yapıdaki malzemeler, geleneksel bir kaplama elektrolitinde askıda bırakılır ve büyüyen metal filmde tutulur. İkinci faz malzeme toz, fiber veya kapsüllü parçacıklar olabilir. Kaplama tabakasında bulunan ikincil faz parçacıkları genellikle, artan mikrosertlik, akma mukavemeti, çekme mukavemeti ve aşınma direnci sağlar. Bu kaplamalar birçok endüstriyel uygulama için son derece ilgi çekici olmaya başlamıştır. Seramik tozların yüksek aşınma direnci ve düşük maliyetlerinden dolayı Ni-SiC kompozitler gibi tipik kompozit malzemeler büyük çapta araştırılan ve başarılı bir şekilde ticarileştirilen elektro-codeposition (elektiriksel olarak birlikte biriktirme/çöktürme) metodu ile üretilmektedirler.

Son zamanlarda, parçacık boyutlarının daha da küçük olarak elde edilebilirliği sayesinde potansiyel MMK uygulamaları genişlemektedir. Mikron altı boyutta parçacıklar, metal matriks içine yalnızca metal parçacık temas yüzeyinin artırılması suretiyle kompozitin homojenitesini geliştirmek için değil, ayrıca kompozit malzemelerin mikro aygıtlarda kullanılması için de bir gereklilik olarak kullanılmaktadır. Bu aygıtlarda kullanılan parçalar mikro boyutlarda olduğundan dolayı, matriks içindeki ikinci faz malzeme, nanometrik boyuta kadar gitgide küçülen ebatta olma zorunluluğundadır. Böylece, ince olarak dağıtılmış parçacıkların elektro çöktürme (elektrodeposition) prosesiyle bir metal matriks içinde

biriktirilmesi, kaçınılmaz olarak yeni nesil kompozitlerin yolunu açacaktır. Ayrıca, parçacık boyutundaki düşmenin aşınma direncini pozitif yönde etkilediği de bilinmektedir [22].

Elektrolitik nikel kompozit kaplamalar süneklik, üstün korozyon direnci ve iyi aşınma direnci sağlarlar. Kompozit tabakasının mekanik özellikleri, elektrolitik banyo işleminin türü (Watts nikel banyosu veya nikel sülfamat banyosu), banyo kompozisyonu ve diğer yardımcı işlemler gibi birçok faktöre bağlıdır. Bununla beraber, sertlik ve aşınma direncini yükselten kaplama değişkenleri, aynı zamanda istenilmeyen kalıntı gerilme değerlerini de artırır.

Nano ölçekli parçacıkların bir elektro kaplama prosesi içerisinde üst katmanda biriktirilmesi, gelişmiş malzemeler üretmek için gelecek vaat eden bir yöntemdir. Dispersantlar, daha fazla sertlik ve artan sertliğe karşın düşük kalıntı çekme gerilmeleri sağlayabilirler. Bu nedenle, elektrolitik kompozit nikel filmler, iyi anti-korozif davranış ve aşınma direnci gösterirler. Kompozit malzemeler sünek olarak kalmakta ve nikel matriksin şekil değiştirebilmesi de mümkün olmaktadır. Dağıtılmış faz olarak seramik parçacıklarını içeren metal matriksli kompozitler, özellikle aşınma ve sürtünmeye karşı dayanım amaçlı olarak mühendislik alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Hacimce %15'e kadar mikron boyutlu parçacıkların biriktirilmesi yöntemi, birkaç yıldan beri en gelişmiş teknolojidir. Nano boyutlu kompozit kaplamalar, bugünlerde özellikle mikro elektronikler, mikro elektrokimyasal sistemler ve duyarlılık mühendisliğindeki bağlantı elemanları, tümleşik devrelerin ara bağlantıları ve hareket elemanları veya yataklarda son derece ilgi çekmektedir.

Burada amaç; korozyon direnci ile birlikte geliştirilmiş aşınma direncine sahip kompozitler üzerine odaklanmaktır. Nikel filmlerde biriktirilen mikronaltı ve nano boyutlu parçacıklar, malzeme özellikleri için avantajlı olsalar da, maalesef aglomere olma eğilimindedirler. Bundan dolayı, elektrolitik kaplama süresince Watts solüsyonu içerisindeki parçacıklar yeterli şekilde disperse edilmelidirler. Parçacıkların çökmesini önlemek için kullanılan manyetik karıştırmaya ilave olarak, aglomerasyona karşı da ultrasonik homojenizatör kullanılmaktadır.

Ultrasonik etki altındaki saf metallerin elektrolitik biriktirilmesi birkaç yıldır geleneksel yöntemle göre çeşitli faydalar sağladığı için kayda değer kabul edilmiştir. Bu faydalar arasında artan kaplama sertliği, büyüyen film kalınlığı, iyileşen birikme hızı ve altlığa daha iyi yapışma sayılabilir. Bu etkinin olabilmesi, akustik akıntı, elektrotun sürekli aktivasyonu ve çözültiden ultrasonik yolla gaz çıkışı ile elektrot yüzeyine aktif parçacıkların (species) artan transferi hadiselerine bağlıdır. Düşük ultra ses frekanslarında çift tabaka kalınlığı azalmaktadır. Kütle transferindeki artış ise, difüzyon kontrollü prosesi kimyasal kontrollü prosese çevirir [23].

5.3. Zeta Potansiyeli

Kolloidal süspansiyondaki veya emülsiyondaki partiküller genellikle bir elektriksel yük taşırlar. Yük genellikle pozitif değil negatiftir. Bazen partiküllerin yüzeyi, yüklenmiş bir yüzey oluşturmak için iyonize halde kimyasal gruplar ihtiva eder. Diğer durumlarda ise bilinçli olarak ilave edilmiş kimyasal bileşiklerden, tercihen partikül yüzeyinde yük oluşturmak için adsorblama olur.

Partikül yüzeyindeki yük miktarı önemli bir partikül karakteristiğidir. Çünkü yük miktarı çoğu kez süspansiyonun veya emülsiyonun özelliklerini belirlemektedir [24, 26]. Süspansiyonu ve yükleri kontrol altında tutmak gereklidir. Fakat yüzey yüklerinin direk ölçümü kolay değildir. İşte bu sebeple zeta potansiyeli ölçüm yöntemi kullanılmaktadır.

Partikül-partikül etkileşimi, kolloidal süspansiyonların karakteristiğini belirlemedeki en önemli unsurdur. En önemli kuvvetlerden biri de elektro kinetik itici güçtür. Genellikle sıvı içindeki partiküllerin yüzeyinde bulunan yüklerle üretilirler. Yüzeyde yük relatif olarak daha yüksek ise bitişik kolloidler birbirlerini iterler. Yüksek oranda yüklü kolloidler, süspansiyon içinde farklı bir düzende kalma eğiliminde olurlar. Bir başka deyişle, yüksüz veya az yüklenmiş bir kolloid, agregat oluşumuna doğru giden sürece çok az direnç gösterir.

Kolloidlerin etrafını saran çevreyi modifiye ederek partiküllerin yükü kontrol altında tutulabilir. Bu ise;

1. pH değişimiyle,
2. solüsyondaki iyonik değişimle,
3. solüsyona “dispersant”lar eklemeyele, yapılabilir. Bunlar kolloide direk adsorblanan, yüzey özelliklerini ve yüklerini değiştiren yüzey aktif etkenlerdir.

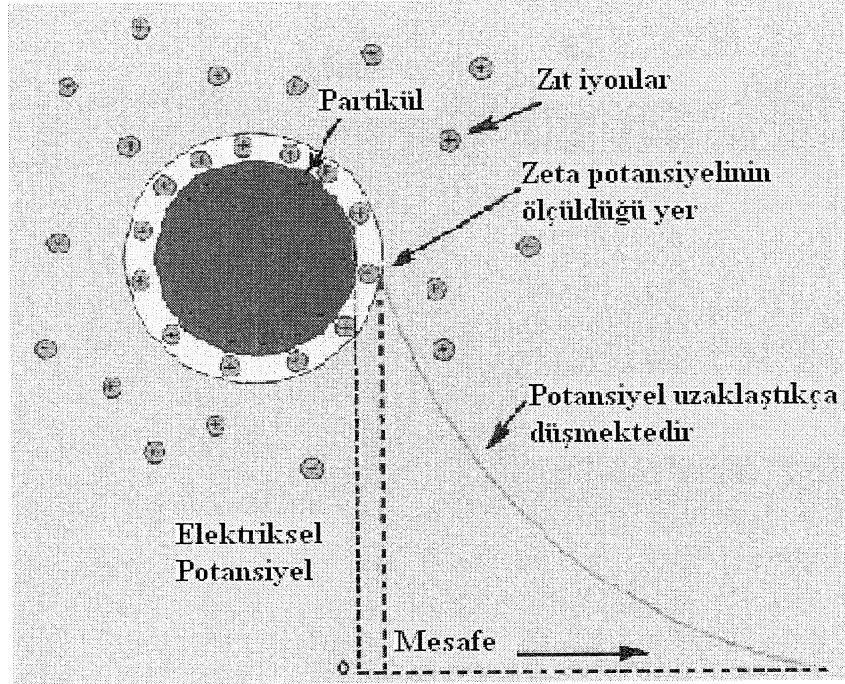
Zeta potansiyeli; her kolloid yüzeyi arasındaki elektriksel voltaj farklılığına verilen isimdir. Yüzey yüklerinden kaynaklanan potansiyel, süspansiyonu modifiye etmek için yapılan çalışmaların açık ve direk bir ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümleri rutin prosesler ve ileri araştırma konularında kalite kontrol ölçümleri için kullanılabilir. Bu sebeple; mikroskobik boyutlardaki bir sistemi incelerken ve partiküller arasındaki elektrostatik kuvvetleri analiz etmek isterken veya sadece sistemin bulk özellikleriyle ilgilenirken, zeta potansiyeli bu özellikleri belirlemede yardımcı olur.

Zeta potansiyeli, direk akım voltaj alanındaki yüklü partiküllerin hareket hızıyla ölçülür. Bu elektroforotik mobility-EM (elektroforotik hareketlilik) adını taşıyan direk bir ölçümdür.

1. EM; volt/ santimetre başına mikron/saniye olarak ifade edilir. İlk terim (saniye başına mikron) basit bir hız ölçümüdür. İkincisi ise (santimetre başına volt) elektrik alan dayanımını ifade etmektedir.
2. Elektroforetik değişken; elektrik alanı içerisinde bir partikülün ne hızda hareket edeceğinin relatif bir ölçümüdür. Zeta potansiyeli; “dielektrik sabiti” ve askıya alınmış sıvıdaki “viskoziteye” bağlı olarak açıklanan teorik ilişki kullanılarak elektroforotik değişken ölçümünden hesaplanabilir [25,26].

Sıvıda bulunan iyonlar (- ve +) tanelerin etrafında toplanmaya başlayarak sabit (Stern) ve difüzyon tabakalarını oluşturmak suretiyle tane yüzey şarjıyla bir dengeye

ulaşır. Tane yüzeyinde oluşan bu şarj düzeni, elektrik çift tabaka olarak adlandırılır. İki tane, çift tabakaları birbirine değecek kadar yaklaştığında, taneler birbirini iter. Bu elektrostatik kuvvetin gücü, zeta potansiyeline bağlıdır.



Şekil 5.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [26]

Zeta potansiyeli çok küçük ise, itici kuvvet taneler arasındaki Van Der Waals çekiminin üstesinden gelecek kadar yeterli derecede güçlü olmayacak ve topaklanma eğilimi meydana gelecektir. Bu durum meydana geldiğinde, süspansiyonun değişken olduğu söylenir. Eğer süspansiyon konsantrasyonuna edilmiş ve değişken ise, topaklanmalar ağ (şebeke) oluşturarak koloidal bir pasta yapısına dönüşür.

Zeta potansiyeli çok büyük ise, topaklanma engellenecek ve dispersiyon düzenli hale gelecektir. Bu nedenle çoğu çalışmadaki ana amaç, zeta potansiyelini mümkün oldukça büyük değere çıkarmaktır.

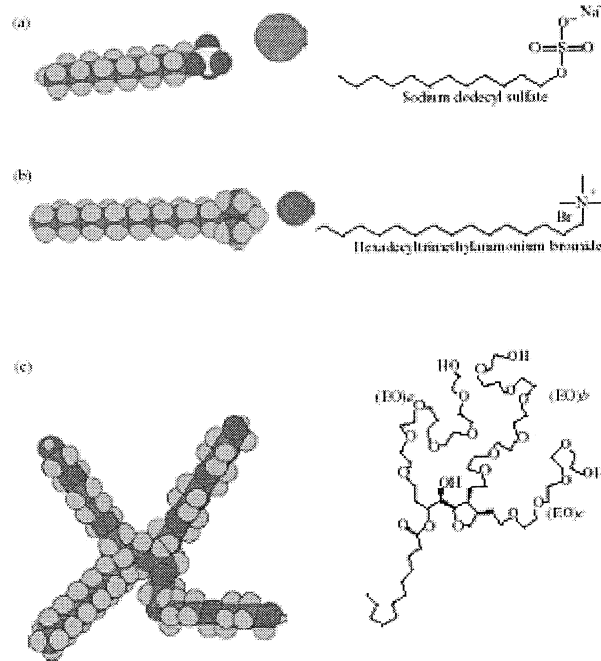
Zeta potansiyeli, yüzey şarj yoğunluğu ile çift tabakanın kalınlığına bağlıdır. Yüzey şarj yoğunluğu, sırayla, yüzey yüküne göre belli bir çekimi olan iyonlara ve çözelti içerisindeki potansiyeli belirli iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok seramik

sistemlerde, H^+ iyonu potansiyel belirleyici olup, zeta potansiyeli pH'a bağlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, kolloidin izoelektrik noktası (IEP) olarak bilinmektedir. İzoelektrik nokta tane yüzeyinin bir özelliği olup, alüminyum oksit için genellikle 9.5 civarındadır.

Genelde seramik slip dökümlerde tane şarjı, Dispex A40 veya Darvan C gibi poli elektrolit dengeleme maddelerinin ilavesi ile birlikte yapılır. Polimerlerin tane yüzeyine adsorbsiyonu zeta potansiyelini artırır. Zeta potansiyeli, en uygun katkı miktarını belirlemek amacıyla da kullanılabilir [26].

5.4. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan "surface active agent" sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan "surfactant" kelimesi de yüzey aktif madde anlamında kullanılır [27, 28].



Şekil 5.3. Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelere bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB) c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit) [29]

Yüzey aktif maddeler yüzeydeki şarja bağlı olarak genellikle anyonik, katyonik ve yüksüz olarak sınıflandırılırlar.

Anyonik yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Sodium dodecyl sulfate (SDS),
- b. Ammonium lauryl sulfate (ALS) ve
- c. Diğer alkyl sulfate tuzları

Katyonik yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)
- b. Cetylpyridinium chloride (CPC)
- c. Polyethoxylated tallow amine (POEA)
- d. Benzalkonium chloride (BAC)
- e. Benzethonium chloride (BZT)

Yüksüz yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Alkyl poly(ethylene oxide)
- b. Copolymers of poly(ethylene oxide)
- c. poly(propylene oxide)
- d. Alkyl polyglucosides

Anyonik yüzey aktif maddeler sulu çözeltide negatif (-) yüklü iyon içerirler.

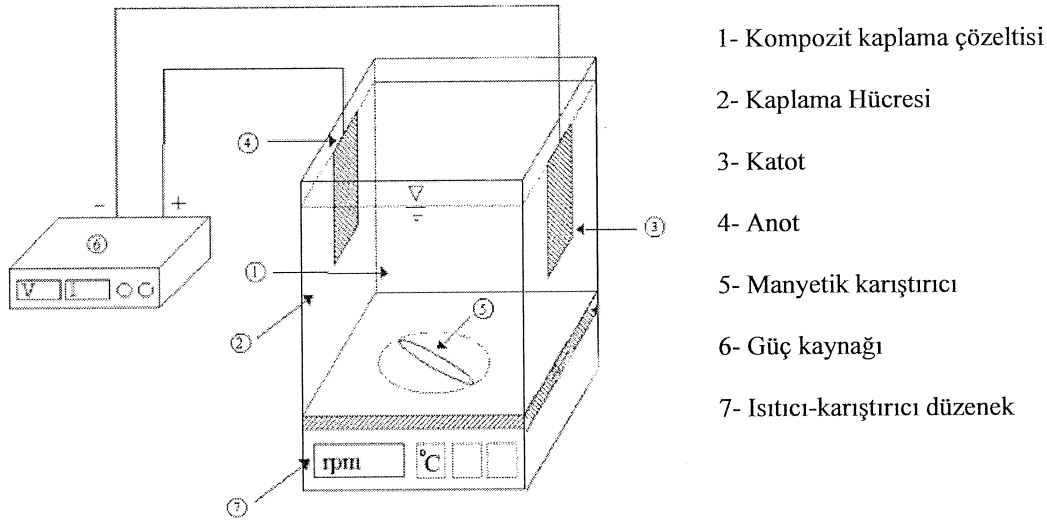
Katyonik yüzey aktif maddeler ise çözeltide pozitif (+) yüklü iyon içerirler [28].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kaplama banyolarında metalik ve ince (küçük) seramik partiküllerin elektrolitik olarak birlikte biriktirilmesi ile nano kompozit kaplamaların üretiminin incelenmesi son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Elektrolitik nano kompozit malzemelere olan ilgi, nano-kompozit kaplamaların yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi korozyon ve oksidasyon direnci kaplanmış yüzeylerdeki kendinden yağlayıcılık gibi özelliklerinden dolayı son 20 yıl boyunca hızla artmıştır. Elektrolitik nano kompozit kaplamalar üzerine yapılan araştırmalarda; kaplamaların üretimi için banyonun kompozisyonu, partiküllerin konsantrasyonu, sıcaklık, akım yoğunluğu gibi optimum şartları belirleme yönünde çalışmalar yapılmıştır [30].

Metal matris kompozit kaplamalar elektrolitik bir banyo metal matrisi içerisinde polimerik veya seramik ince partiküllerinin biriktirilmesi yolu olan elektro-biriktirme yöntemi ile üretilebilir. Elektro biriktirme; ikinci bir işlem olmaksızın basit bir adımda nano kompozit kaplama üretmek için düşük sıcaklıkta yapılan işlemdir [31]. İşlem süresince, bu çözünmeyen partiküller bir geleneksel kaplama elektrolitinde askıda tutulur ve kaplama tabakasına biriktirilir. İkincil faz malzeme olarak partikül, fiber ya da kapsül şeklindeki partiküller kullanılabilir [32]. Elektrolitik olarak hazırlanan nikel matris yüksek yoğunluklu minimum poroziteye sahip, korozyon ve aşınma dirençlerinden dolayı kimyasal, mekanik ve elektronik endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir [31].

Aşağıda Şekil 6.1'de basit bir kaplama düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır. Burada kaplamaya yardımcı olarak da kullanılan homejenizatör, temizleme düzeneği gibi sistemler gösterilmemiştir.



Şekil 6.1. Kaplama Düzeneginin Şematik Gösterimi

6.1. Deneysel Prosedür

Elektrolitik nikel matrisli kompozit kaplama çalışmalarında çelik altlıklar kullanılmıştır. 3x3,5cm boyutlarında kesilen altlıklar, zımpara ve gerektiğinde parlatma kademelerinden geçirilerek yüzeyleri hazırlanmıştır. Kaplama öncesi altlıklar alkali ve asidik temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Alkali temizleme için hacimce % 20 NaOH-%80 H₂O konsantrasyonuna sahip çözelti, asidik temizleme için ise hacimce % 40 HCl-% 60 H₂O konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılmıştır. Temizleme sonrası saf su ile bolca durulanan parçalar bekletilmeden kaplama banyosuna iletilmiştir.

Kompozit kaplama çalışmalarında çok sayıda banyo bileşimi hazırlanmış olup, kullanılan kimyasalların saflığı yüksek kalite (pure) olarak seçilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında iki kere damıtılmış saf su kullanılmıştır. Bu tür çalışmalarda banyo pH'ı çok önem arz ettiğinden, pH'ın hızla değişimini engellemek için tampon çözeltiler de kullanılmış ve kaplama esnasında sürekli sıcaklık ve pH ölçümü yapılmıştır. Çalışmada tampon olarak borik asit (H₃BO₃) çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltisine ilave edilen seramik partiküllerinin aglomerasyonunu önleme amacıyla, çözelti manyetik olarak karıştırma ve ultrasonik

Tablo 6.2’de verilen banyo bileşimleri alümina partikül ilaveli kompozit kaplamalar için olup, burada A genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde konsantrasyonları, B genel başlığında çözelti içerisine ilave edilen partikül konsantrasyonları, C genel başlığı altında ise farklı akım yoğunluklarının etkileri incelenmiştir.

6.3. Zeta Potansiyeli Çalışmaları

Zeta potansiyel ölçümlerinde Malvern marka Zetasizer Nano Series Nano-ZS model cihaz kullanılmıştır. Yapılan zeta potansiyeli ölçüm çalışmalarında bölüm 2.2.1’de belirtilmiş olan A genel başlığı altında verilen banyolarda zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerle de yüzey aktif madde konsantrasyonunun zeta potansiyeli üzerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Kaplama sonrası numunelerin karakterizasyonu için SEM-EDS ve X-ışını kırınım örgüsü analizleri yapılmıştır. SEM-EDS çalışmalarında JEOL marka JSM 6060 LV model analiz cihazı kullanılmıştır. SEM analizi çalışmalarında geri yansıyan (BEI) elektronlarla yüksek çözünürlüklü mikroyapılar elde edilemediğinden, ikincil elektronlar (SEI) ile mikroyapı görüntüleri analiz edilip fotoğraflanmıştır. X-ışını kırınım örgüleri Rigaku marka D/MAX/2200/PC model cihaz ile elde edilmiştir. X-ışını kırınım örgüleri 1°/dk lık hızda ve 10-90° aralığında ölçülmüştür.

6.5. Mikrosertlik Çalışmaları

Farklı banyo bileşimlerinden elde edilen kaplamalar için mikrosertlik çalışmaları yapılmış olup Leica VMHT marka cihazda gerçekleştirilen ölçümlerde, Li Chen ve arkadaşlarının da çalışmasında olduğu gibi 50 gramlık yükler 15 saniye süreyle uygulanmıştır [7]. Elde edilen izlerden sertlik değerleri okunmuştur. Her bir numuneye en az 5 adet ölçüm uygulanmış ve ortalamaları Vikers sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Ölçülen sertlik değerlerinin standart sapmaları da ayrıca hesaplanmıştır.

6.6. Tane Boyutu Ölçümü

Üretilen kompozit kaplamaların nikel tane boyutları X-ışını kırınım örgülerinden Scherrer formülüyle hesaplanması suretiyle tane boyutunun kaplamaların özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

6.7. Latis Distorsiyonu

Farklı deney şartlarında üretilen kompozit kaplamalarda meydana gelen latis distorsiyonu her bir düzlem için x-ışını dataları kullanılarak hesaplanmış ve bunun nedenleri açıklanmaya çalışılmıştır.

6.8. Sürtünme ve Aşınma

Aşınma ve sürtünme deneyleri 50 mm/sn hız ile 1N yük ve 200 m mesafe şartlarında gitmeli gelmeli (reciprocal) aşınma CSM Tribometer adlı aşınma deneyi cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerleri SEM-EDS analizleri ile birlikte yorumlanmıştır.

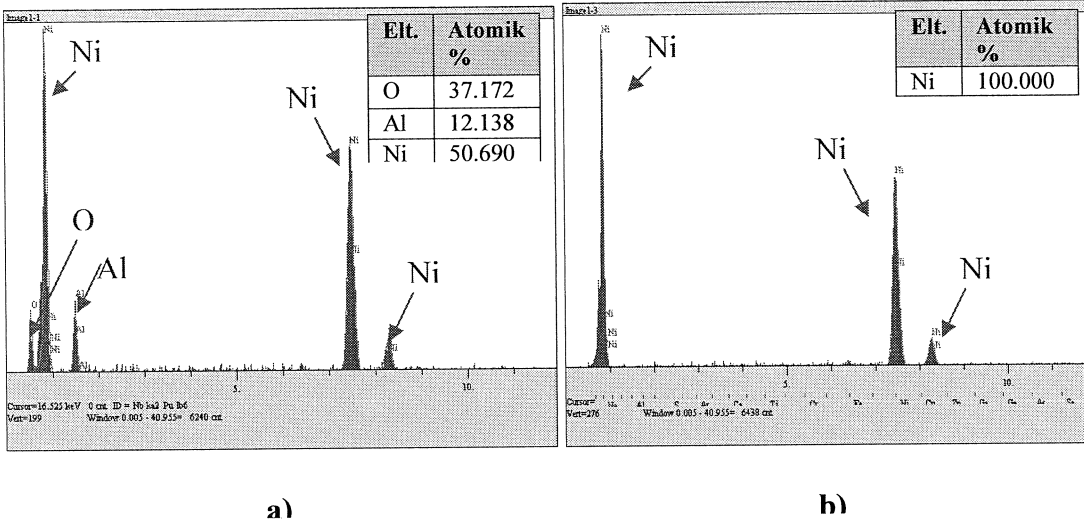
BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Ni-Al₂O₃ Kompozit Kaplamalar

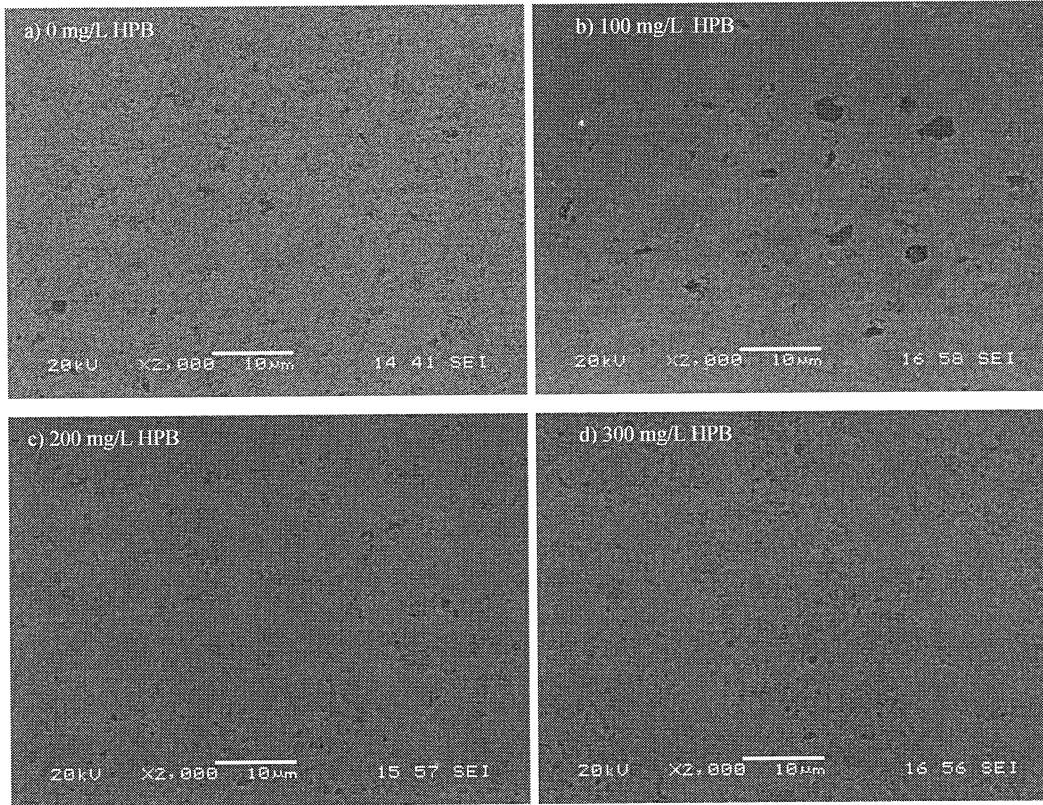
Konu ile ilgili yapılan literatür çalışmalarından faydalanılarak çok sayıda kaplama banyosu denenmiş ve daha uygun sonuçların alındığı alümina takviyeli kaplamaların karakterizasyonu çalışılmıştır. Alümina partikül takviyeli kaplamaların üretilmesinde, 80 nm ortalama tane boyutuna sahip alümina partiküller kullanılmıştır.

7.1.1. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi

Tablo 6.2’de verilen banyo bileşimlerinden A1, A2, A3 ve A4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara yüzey aktif madde olarak kullanılan “Hexadecylpyridinium Bromide (HPB)” kimyasalı litreye sırası ile 0, 100, 200 ve 300 mg olacak şekilde ilave edilmesiyle gerçekleştirilen kaplama tabakasının özellikleri üzerine etkisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 7.2’de verilmiştir. Şekil 7.2’de verilen 2000 büyütmede kesitten elde edilen SEM görüntülerinde daha koyu renkli olarak görülen fazların nano Al₂O₃ seramik partikül, açık renkli olarak görülen matris fazın ise nikel esaslı olduğu EDS analizleri ile tespit edilmiştir (Şekil 7.1.).



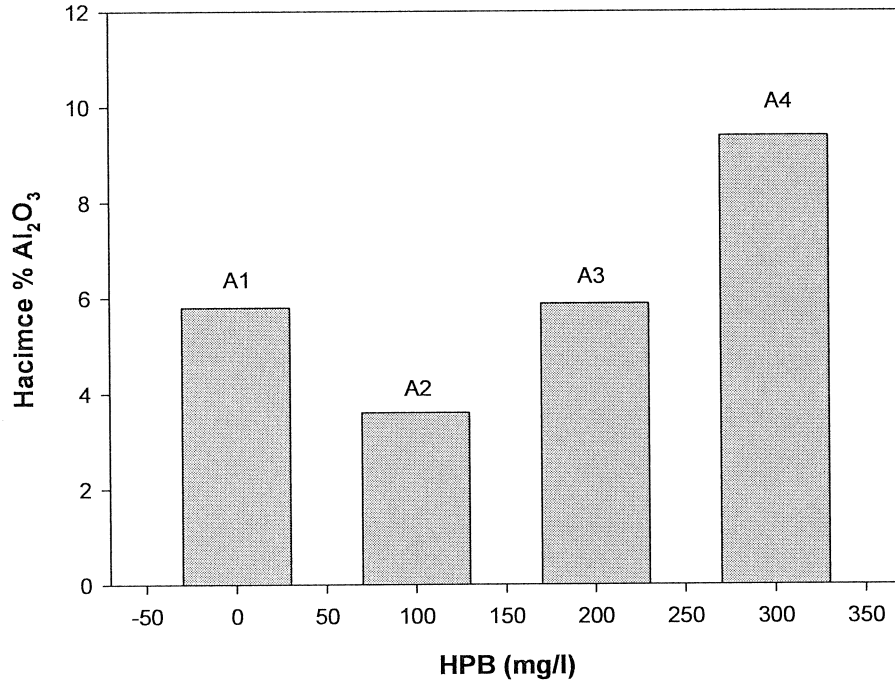
Şekil 7.1. A3 kodlu banyodan elde edilen koyu (a) ve açık renk (b) bölgelerin EDS analizleri



Şekil 7.2 Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x 2000, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1), b) 100 mg/l HPB (A2), c) 200 mg/l HPB (A3) ve d) 300 mg/l HPB (A4)

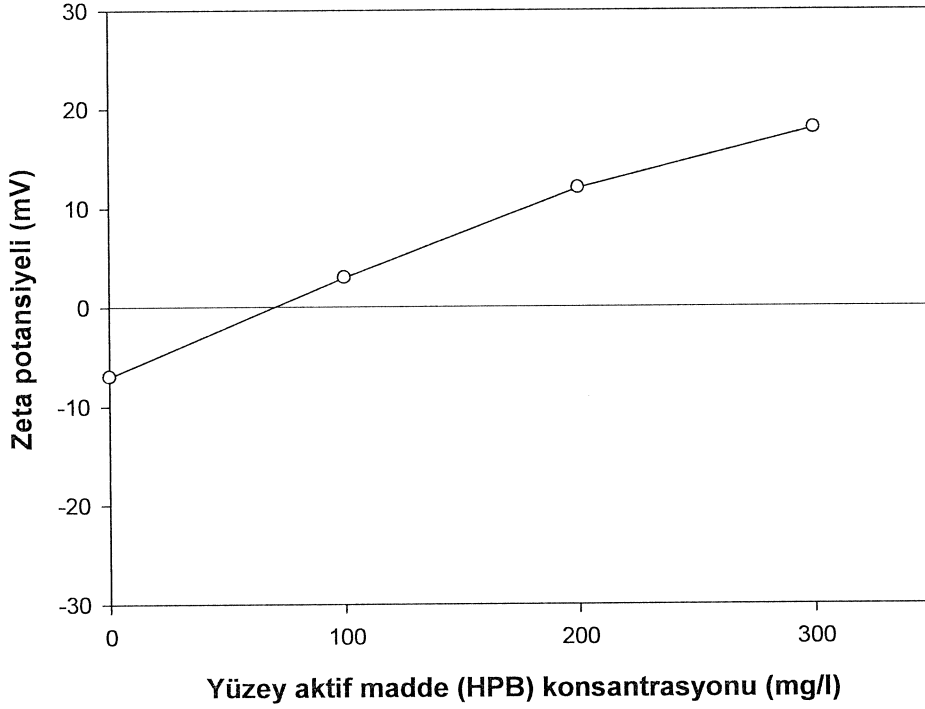
İlave edilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun belirli bir değerin üzerine (yaklaşık 200 mg/l) ulaşmasıyla birlikte kaplama içerisine giren hacimce % Al₂O₃ miktarının arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca bu durum Şekil 7.3'de verilen grafikte de açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra grafikten 100 mg/l HPB ilavesinin kaplama

içerisine giren seramik partiküllerin miktarını olumsuz etkilediği, ayrıca Şekil 7.2.b'de verilen SEM görüntüsünden de bu miktardaki yüzey aktif madde konsantrasyonunda aglomerasyonun önüne geçilemediği ve arttığı gözlemlenmiştir. Ancak yüzey aktif madde konsantrasyonu 300 mg/l değerine ulaştığı durumda kaplama içerisine giren seramik partiküllerin arttığı ve kaplama içerisinde nispeten daha homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. Buradan da ilave edilen partikül miktarına bağlı olarak partiküllerin yüzey alanına yetecek miktar yüzey aktif maddenin çözeltiye ilavesiyle, partiküllerin aglomerasyonunun da engellenebildiği aşikardır. Böylece ortaya çıkan daha homojen partikül dağılımı ve aglomere olmamış yapının kaplama kalitesini de arttıran bir sonuç olduğu ileri sürülebilir. Artan yüzey aktif madde miktarının partikül/çözelti arayüzey geriliminin artmasına ve dolayısıyla yüzey yüklerinin değişmesine yol açtığı tahmin edilmektedir. Benzer sonuçlar literatürde farklı çalışmalarda da gözlenmiştir. Nitekim, Li Chen ve arkadaşları [7] tarafından; kaplamaya giren partikül miktarının artmasının, absorbe edilen moleküller veya iyonlar, dolayısıyla çözeltideki partiküllerin artan elektroforetik göçü sayesinde partiküllerin yüzey yüklerinin modifikasyonu ile ilgili olduğu şeklinde açıklanmıştır. Burada “absorbe edilen moleküller veya iyonlar” sözüyle kastedilmek istenen; çözeltideki seramik partiküller üzerine biriken yüzey aktif madde (HPB) molekülleridir. Çözeltiye ilave edilen HPB konsantrasyonunun artması ile doğal olarak seramik partiküllerin etrafını kaplayan HPB moleküllerinde de artma görülmüştür. Böylece partiküllerin yüzey gerilimleri artmış olmaktadır. Bu yöntem ile seramik partiküller arasındaki aglomerasyon (topaklanma) eğilimi önlenmiş olup çözelti içerisindeki partiküllerin askıda kalması sağlanmıştır. Buna bağlı olarak da elektroliz sırasında askıda kalan partiküllerin nikel matris içerisine birikmesi (electrodeposition) sağlanmaktadır.



Şekil 7.3. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al₂O₃ miktarı grafiği

Yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonunun Al₂O₃ partiküllerinin kaplamada birikmesine etkisini göstermek için, HPB'nin zeta potansiyeli üzerine etkisi Şekil 7.4.'de gösterilmiştir.

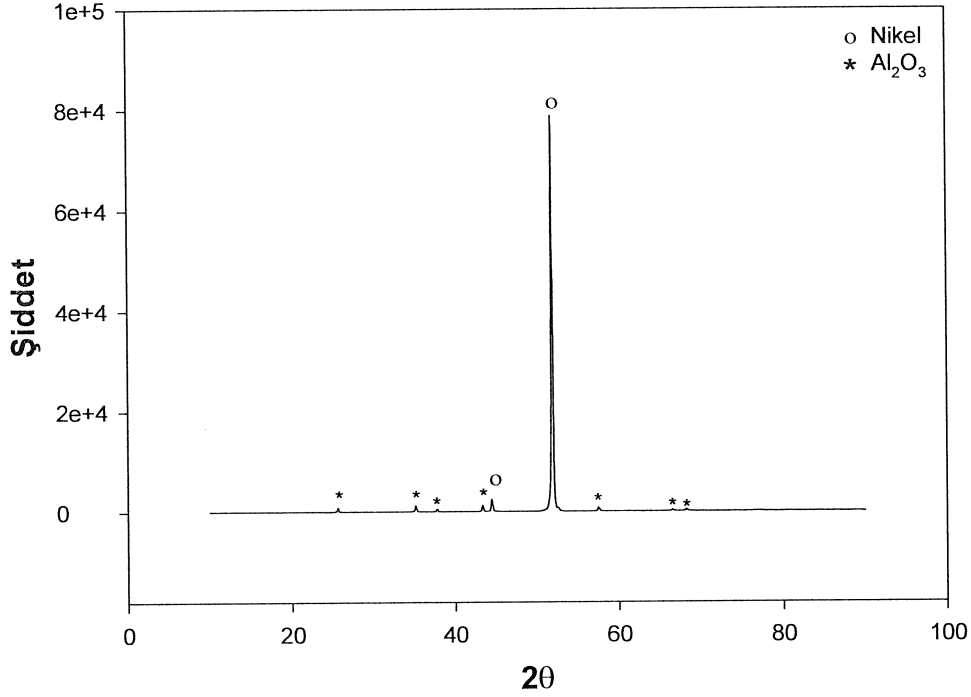


Şekil 7.4. Yüzey aktif madde konsantrasyonu – Zeta potansiyeli ilişkisi

Partiküllerin zeta potansiyeli, HPB miktarı arttıkça yavaşça artmıştır. Zeta potansiyeli değerinin mutlak değer olarak artışı (negatiflik ve pozitiflikten bağımsız olarak), çözelti içerisindeki partiküllerin birbirlerine karşı olan çekim kuvvetinin, yüzey yüklerinin artması sureti ile azalmasını ve böylece partiküllerin askıda kalmasını sağlamaktadır. Bu bilgiyi doğrular biçimde; yapılan çalışmalarda artan yüzey aktif madde (HPB) ilavesinin Al_2O_3 partiküllerinin zeta potansiyelini arttırdığı ve metal matriks içine partiküllerin daha homojen birikmesini sağladığı belirlenmiştir. Bu durum Şekil 7.2'den de gözlemlenmektedir. Şekil 7.4'de görüldüğü gibi 100mg/l HPB konsantrasyonunda mutlak değerce en küçük zeta potansiyel değeri elde edilmiştir. Şekil 7.2.b'den de görüldüğü gibi en kötü kaplama yapısı da (aşırı aglomere olmuş partiküller ve homojen olmayan) bu konsantrasyonda elde edilmiştir. Şekil 7.3'de kaplama tabakasında en az partikülün 100 mg/l HPB ilavesinde olduğu da açıkça görülmektedir. En yüksek zeta potansiyel değerine ise 300 mg/l HPB konsantrasyonunda ulaşılmıştır. HPB miktarının yüksek olması partikül – elektrolit arasındaki yüzey gerilimini arttırmakta ve partiküllerin

elektrolitte asılı kalmasına yol açmaktadır. Dolayısıyla askıda kalan partiküller daha yoğun miktarda kaplama tabakasına girmektedirler (Şekil 7.2.d).

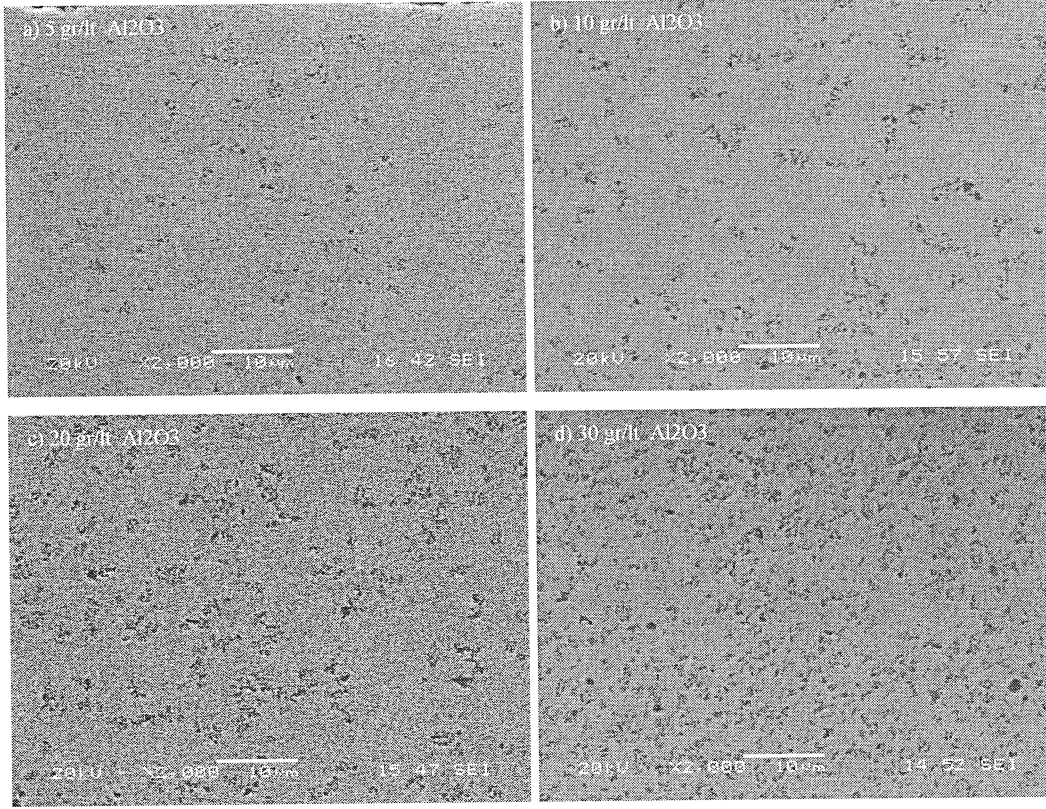
Elde edilen kaplamalardan biri olan A3 kodlu kaplamanın X-ışını kırınım örgüleri Şekil 7.5’de verilmiştir.



Şekil 7.5. A3 kodlu banyoya ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (hacimce % 5,88 Al_2O_3)

7.1.2. Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamalarda seramik partikül konsantrasyonunun etkisi

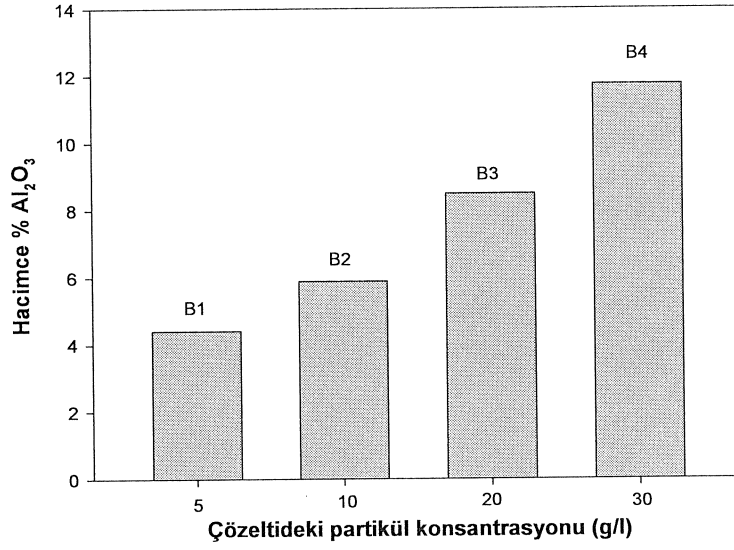
Tablo 6.2’de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 ve B4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, çözelti içerisine ilave edilen seramik partikül konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile litrede 5, 10, 20 ve 30 g olacak şekilde nano Al_2O_3 partikülleri ilave edilerek, kaplamanın özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, yapılan SEM çalışması sonuçları Şekil 7.6’da verilmiştir.



Şekil 7.6. Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 5 g/l Al₂O₃ (B1), b) 10 g/l Al₂O₃ (B2), c) 20 g/l Al₂O₃ (B3) ve d) 30 g/l Al₂O₃ (B4)

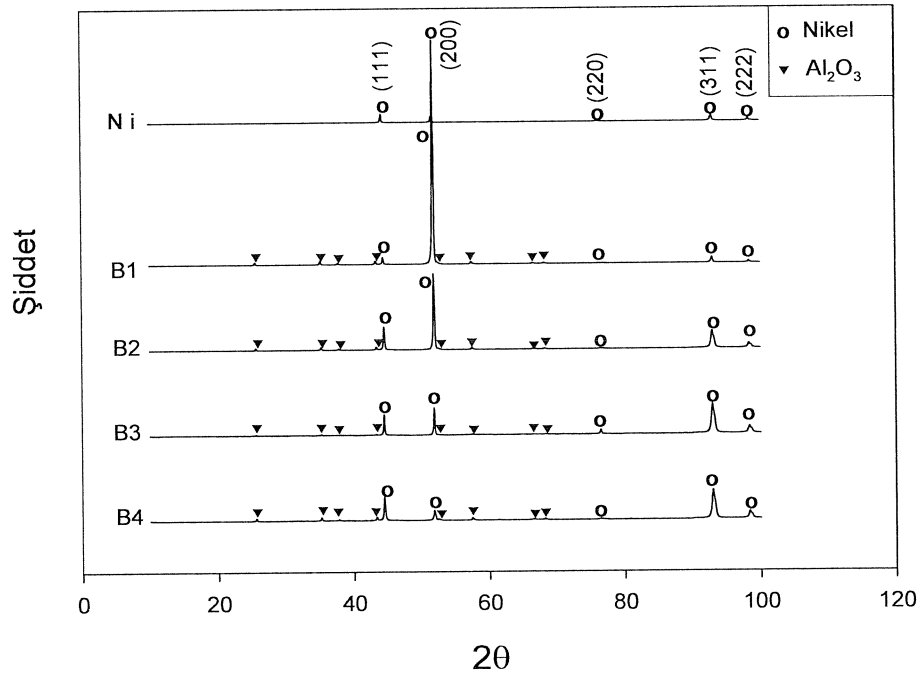
Partikül konsantrasyonunun etkisinin incelendiği Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışmalarında, çözeltiye ilave edilen Al₂O₃ partikül konsantrasyonunun artışı ile kaplamada nikel matris içerisine giren partikül miktarının arttığı, Şekil 7.6'daki SEM görüntülerinden açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 7.7'de verilen partikül konsantrasyonu kaplamadaki hacimce % Al₂O₃ miktarı ilişkisini gösteren datalar bu sonucu desteklemektedir.

Çözeltideki partikül konsantrasyonu artışı ile kaplama içerisine giren partikül miktarında düzenli bir artış olmaktadır. Fakat bu artış, partikül konsantrasyonundaki 6 katlık artışla doğru orantılı olmamasına rağmen, 30g/l partikül konsantrasyonunda kaplamaya giren partikül miktarı 5 g/l'ye oranla 2,7 misli daha fazladır. Partiküllerde ciddi bir aglomerasyonun da gözükmemesi ilave edilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun (200 mg/l) da yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.7. Partikül konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al₂O₃ miktarı grafiği

Artan partikül konsantrasyonu ile kaplama tabaksına giren partikül miktarı ilişkisini karşılaştırmalı olarak Şekil 7.8'den daha net olarak görmek de mümkündür.



Şekil 7.8 Çözültideki partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi

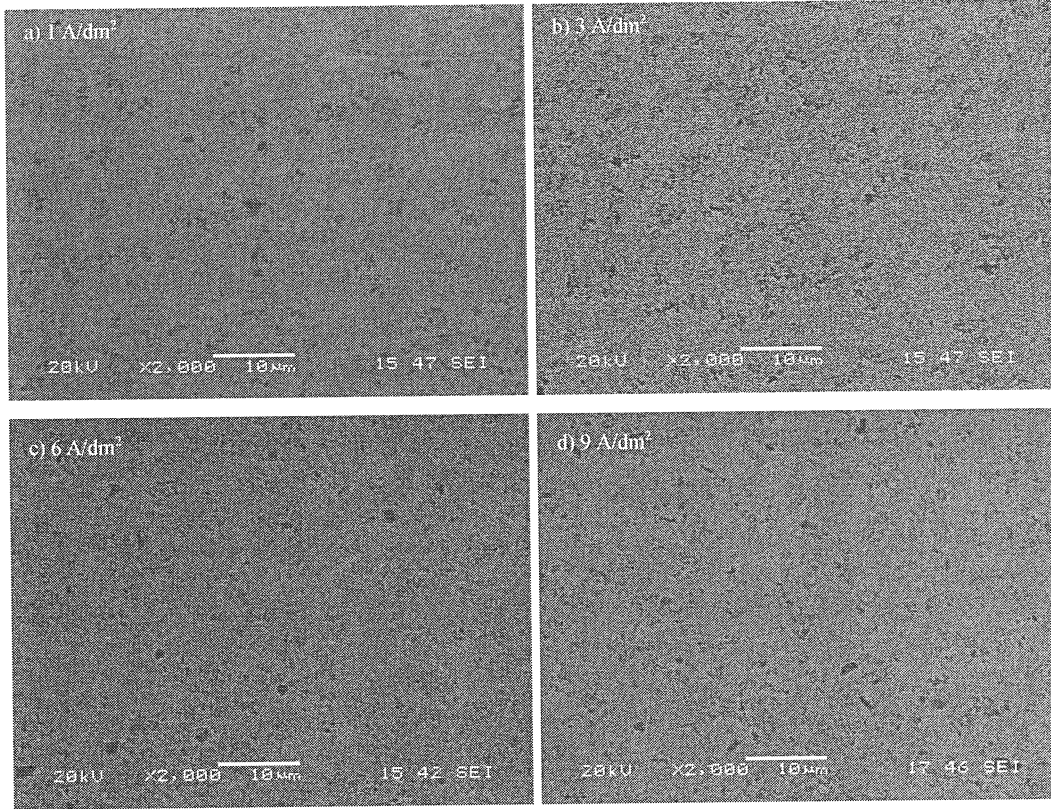
Şekil 7.8’de partikül miktarına bağlı olarak X-ışını kırınım örgüleriyle ortaya çıkan değişim karşılaştırmalı olarak görülebilmektedir. Çözeltideki partikül konsantrasyonunun artması ile kaplama tabakasındaki Al_2O_3 partiküllerinin miktarının arttığı SEM görüntülerinden de yararlanılarak net olarak anlaşılmaktadır.

X-ışını kırınım örgülerinin incelenmesinde ortaya çıkan bir diğer etki ise kaplamada artan nano partikül miktarının nikelin elektrolitik kaplanmasında büyüme kristalografisini değiştirdiğidir. Kaplamada biriken nano alümina partikül miktarı ile (200) düzlemindeki tercihli büyüme yerini daha baskın olarak (111), (311) ve (222) düzlemlerindeki büyüme bırakmaktadır. Bu durum nano alümina partiküllerinin heterojen çekirdekleyici olarak davranabildiklerine işarettir. Artan alümina miktarı ile (111), (311) ve (222) düzlemlerindeki büyümenin daha baskın hale gelmesi muhtemelen (111), (311) ve (222) düzlemleri ile alümina düzlemleri arasındaki kristalografik ilişkiye işarettir. L. M. Chang ve arkadaşları [33, 34] da yaptıkları çalışmada partikül ilavesinin (311) düzleminin daha baskın olarak büyümesini tetiklediğini belirtmektedir.

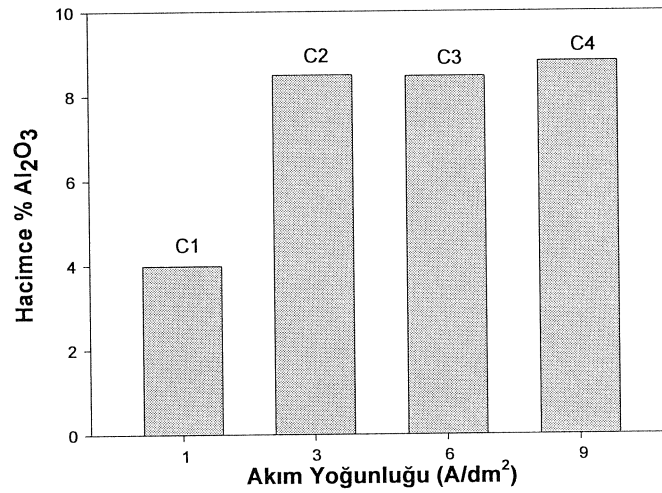
7.1.3. Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun etkisi

Tablo 6.2’de verilen banyo bileşimlerinden C1, C2, C3 ve C4 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile 1, 3, 6 ve 9 A/dm^2 akım yoğunlukları uygulanarak kaplamanın özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen kaplamanın SEM görüntüleri alınarak Şekil 7.9’da verilmiştir.

Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama tabaksına giren alümina miktarını gösteren grafik ise Şekil 7.10’da verilmiştir.



Şekil 7.9. Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 1 A/dm² (C1), b) 3 A/dm² (C2), c) 6 A/dm² (C3) ve d) 9 A/dm² (C4)



Şekil 7.10. Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al₂O₃ miktarı grafiği

Şekil 7.9 ve 7.10'da verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere akım yoğunluğunun 1 A/dm²'den 3 A/dm²'ye çıkartılmasıyla kaplama içerisine giren hacimce % Al₂O₃ miktarının arttığı tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun 3 A/dm²'den daha yüksek değerlere çıkarılmasında benzer artış devam etmemiş, stabil kalmıştır. 3, 6 ve 9

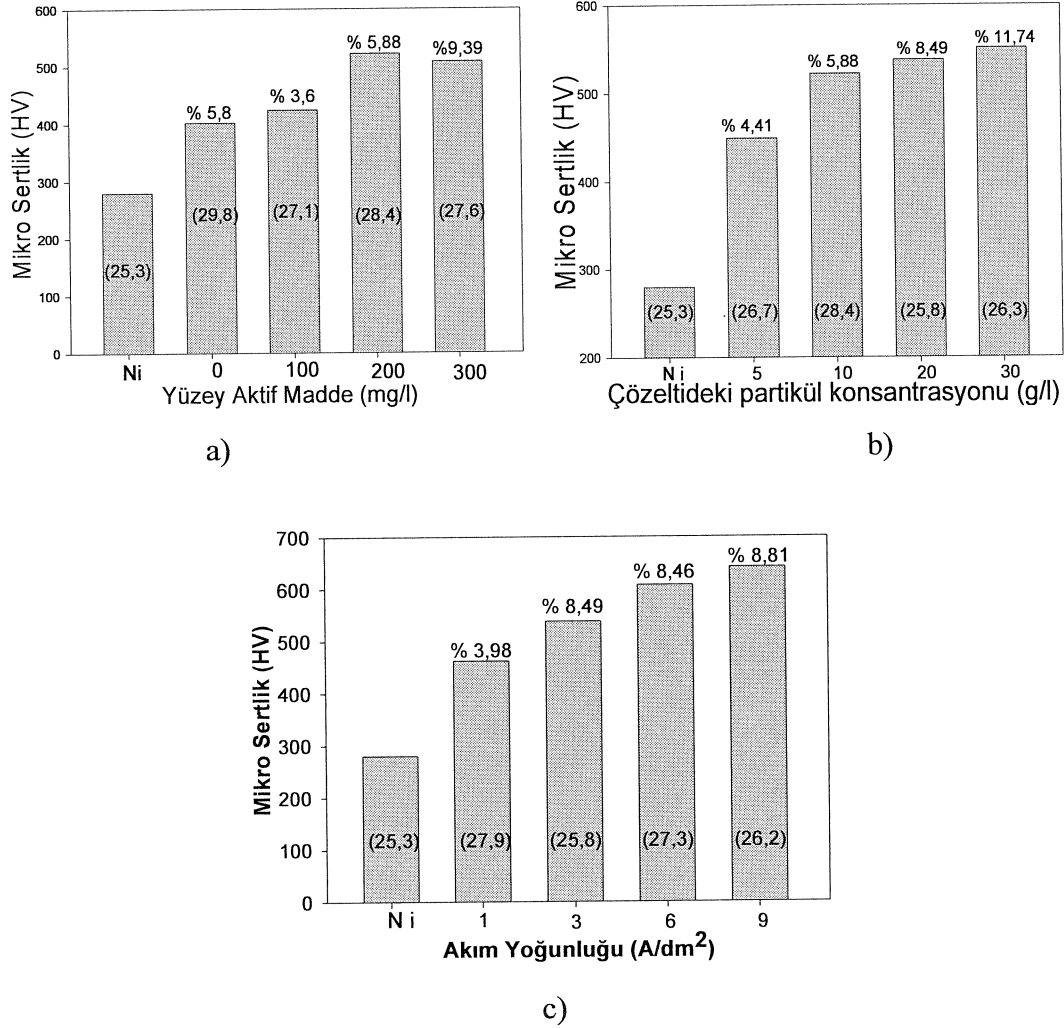
A/dm² akım yoğunluğu değerlerinde sırası ile kaplama içerisine hacimce % 8,49, 8,46 ve 8,81 alümina partikülleri biriktirilmiştir.

Buradan da akım yoğunlunun belirli bir değerden sonra arttırılmasının kaplama içerisine giren partikül miktarı üzerine önemli sayılabilecek bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmaktadır. Bunun da nedeni olarak, artan akım yoğunluğu daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi daha çok kristal boyutunun küçülmesini sağlamaktadır [35]. Dolayısıyla kaplamanın fiziksel özelliklerine (sertlik, aşınma vb) olan olumlu etkisi daha çok olacaktır.

Aynı zamanda artan akım yoğunluğu aynı sürede daha fazla miktar metalin indirgenmesini sağlayacak ve kaplama kalınlığında da, oluşan daha küçük kristallerden dolayı altlık malzemeye bağlanmasında da daha olumlu etkisi olacaktır.

7.2. Mikro Sertlik Çalışmaları

Elde edilen Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamaların mikro sertlik çalışmaları Şekil 7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.11. Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğuna (c) bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri (kaplamaya giren partikül miktarları hacimce % olarak verilmiştir.)

Şekil 7.11’den görüldüğü gibi yüzey aktif madde miktarı, çözeltideki partikül konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun artmasıyla mikro sertliğin arttığı görülmektedir. Şekillerde ayrıca hacimce % partikül miktarı yanında parantez içinde standart sapma değerleri de verilmiştir. Yüzey aktif madde miktarı arttığında kaplamaya giren partikül miktarının arttığı ve aglomerasyon da engellenip homojen bir dağılım gösteren kaplama yapısının elde edildiği daha önce ifade edilmişti (Bkz.

Şekil 7.2). Mohs skalasında dokuzuncu sırada olan alüminanın çok sert olması yanında, partiküllerin metal içerisine gömülmesiyle etrafındaki metalik bölgelerde gerilim artışına da sebep olması suretiyle kompozit kaplamanın sertliğinde artışa neden olmaktadır. Kaplamada artan Al_2O_3 miktarı ile yüzey geriliminin artmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bilindiği gibi mikron altı partiküllerin metallere ilave edilmesinde dispersiyon, dolayısıyla orowan sertlik artış mekanizması devreye girmektedir. Partiküllerin etrafında dislokasyon halkalanması ve çapraz kayma ile kayma gerilmelerinde artış sağlanmaktadır.
2. Nikel ve alüminanın termal genleşme katsayıları farkı yüksek olduğundan özellikle partiküller etrafında dislokasyon yoğunluğu artış gösterir.
3. Seramik partiküller heterojen çekirdekleyici olarak davranabildiklerinden nikelin tane boyutunu çok önemli derecede düşürebilmektedir [23].

Çözeltideki partikül konsantrasyonunun artmasıyla ise kaplamaya giren partikül miktarında artış olması gayet doğaldır. Buna bağlı olarak da yukarıda ifade edilen sebeplerle sertlikte artış meydana gelmektedir.

Belirli bir akım yoğunluğu artışından sonra giren partikül miktarının hemen hemen sabit kalmasına rağmen mikro sertliğin artmasının nedeni ise ana faz olan nikel kristallerinin akım yoğunluğu artışına bağlı olarak küçülmesinden kaynaklanmaktadır.

7.3. Tane Boyutu Ölçümü

Elde edilen kaplamalarda elektrolitik olarak biriktirilen nikel ve nikel matrisli nano kompozit kaplamadaki nikelinde nano boyutta tanelere sahip olduğu gözlenmiş ancak boyutları SEM’de tespit edilememiştir.

Elde edilen Ni- Al_2O_3 elektrolitik kompozit kaplamalarda nikel tane boyutu ölçüm işlemleri X-ışını kırınım örgülerinden Scherrer formülü ile hesaplanmıştır [36].

Scherrer Formülü:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (7.1)$$

D= Tane Boyutu (nm)

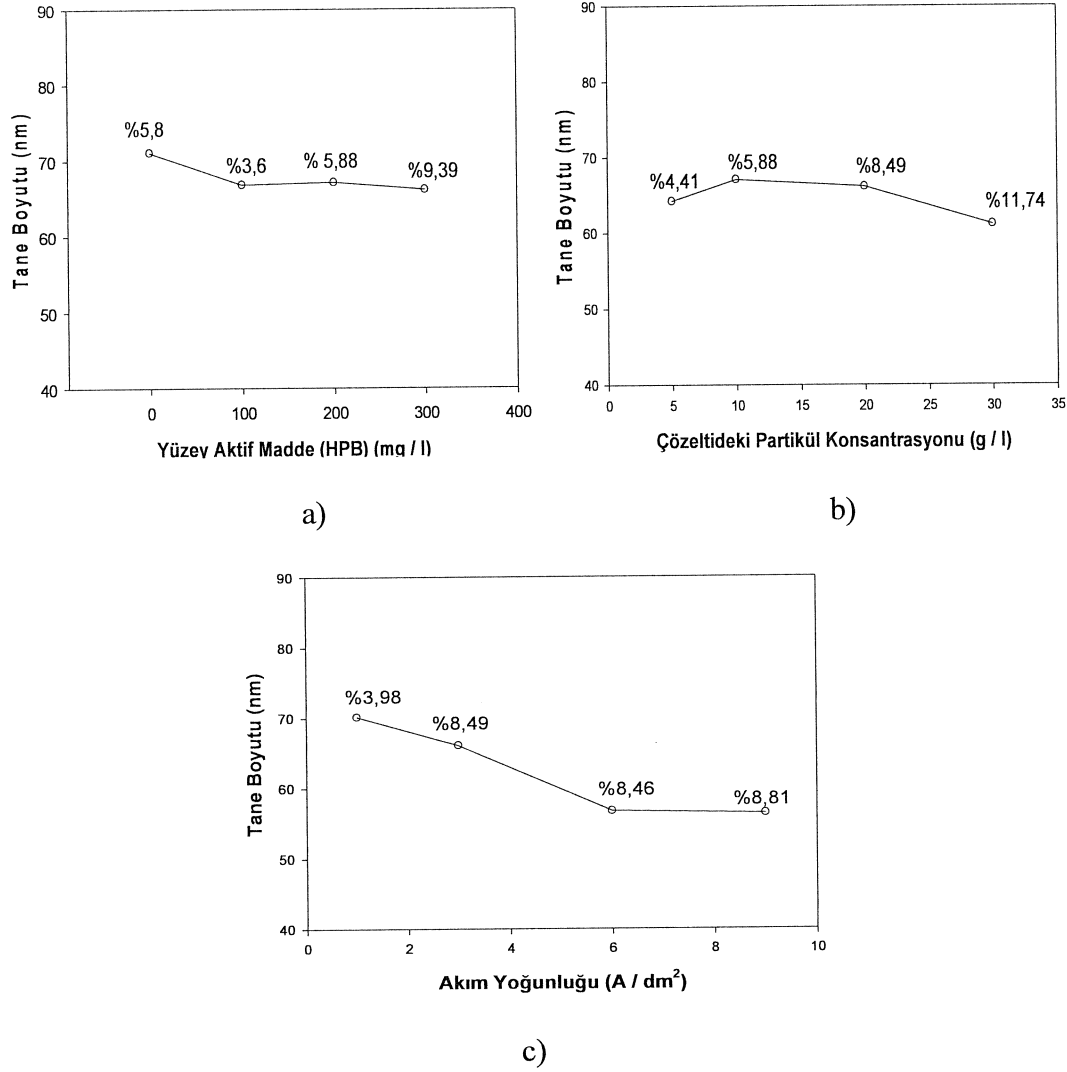
λ = Dalga Boyu (Angstrom)

β = Pik genişliği (FWHM)

2θ = Pik pozisyonu

Elde edilen Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde (a), çözültideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğunun (c) tane boyutu ile olan ilişkisini gösteren grafikler Şekil 7.12'de verilmiştir.

Şekil 7.12a ve 7.12b'den görüldüğü üzere artan yüzey aktif madde ve çözültideki partikül konsantrasyonu ile kristallenen nikel tane boyutunun hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yalnız çok az yüzey aktif madde ilavesi ile tane boyutunda bir düşme gözlenmektedir. Literatürde de bu tür organik katkıların az miktarda ilavesinin tane boyutunu düşürdüğü, fazlasının ise etkilemediği hatta olumsuz etki yaptığı ifade edilmektedir [35]. Aslında nikel tane boyutunu asıl etkileyebilecek parametreler sıcaklık, karıştırma ve akım yoğunluğudur. Bunlardan artan akım yoğunluğunun etkisi Şekil 7.12c'de açıkça görülmektedir. Akım yoğunluğunun artışının yeterli metal konsantrasyonu olan çözültülerde tane boyutunun küçülmesini sağladığı bilinmektedir. Buradaki sonuçlar da bunu doğrulamakta, literatür ile uyum göstermektedir.



Şekil 7.12. Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutu değişimi grafikleri (kaplamaya giren partikül miktarları hacimce % olarak verilmiştir.)

HPB ve çözeltideki partikül konsantrasyonundaki artışın tane boyutunu düşürdüğü fakat akım yoğunluğunda meydana gelen artışta olduğu gibi net bir düşüş söz konusu değildir. Elektrolitik kaplamalarda akım yoğunluğunun artışının da tane boyutunu düşürdüğü göz önüne alındığında Şekil 7.12c'de daha net bir düşüş olmasının sebebi açıklanabilir [35]. Fakat tek başına akım yoğunluğunun etken olduğunu söylemek doğru değildir. Akım yoğunluğundaki artışın yanı sıra kompozit kaplama üretiminde kullanılan partiküllerin nano boyutlarda olması da önemli bir etkidir. Nano boyutlu partiküllerin yüzey alanlarının çok fazla olması matriste gerilmelere neden olduğu gibi matrisin yani nikel kristallerinin nano boyutlarda çekirdeklenmesine de neden olmaktadır. Bu nedenle tane boyutunda meydana gelen düşüşün kaplama tabakasına

giren nano Al_2O_3 partiküllerinin artışı ile arttığını söylemek mümkün olabilir. HPB ve çözeltideki partikül konsantrasyonlarında ki artışa bağlı olarak kaplama tabakasına giren partikül miktarının da artması matrisin (nikel) tane boyutunun düşmesine neden olmuştur. Akım yoğunluğunda meydana gelen daha fazla düşüş ise, kaplama tabakasında ki nano boyutlu Al_2O_3 partiküllerinin varlığının yanı sıra elektrolitik kaplamada akım yoğunluğunda ki artışında tane boyutunun küçülmesinde etken olduğu ile açıklanabilir.

7.4. Latis Distorsiyonu Hesabı

X-ışını kırınım örgülerinden latis parametresinin hesaplanması kafes parametresinde meydana gelen değişim latis distorsiyonu olarak verilmiştir. X-ışını kırınım örgülerinden her bir düzlem için hesaplanan % distorsiyon değerlerinin kaplama parametreleri ile olan ilişkisi grafik şeklinde gösterilmiştir(Şekil 7.13].

Yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip malzemeler için latis parametresi [37]

$$a^2 = (\lambda^2 / 4 \sin^2 \theta)(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{ile hesaplanmaktadır.} \quad (7.2)$$

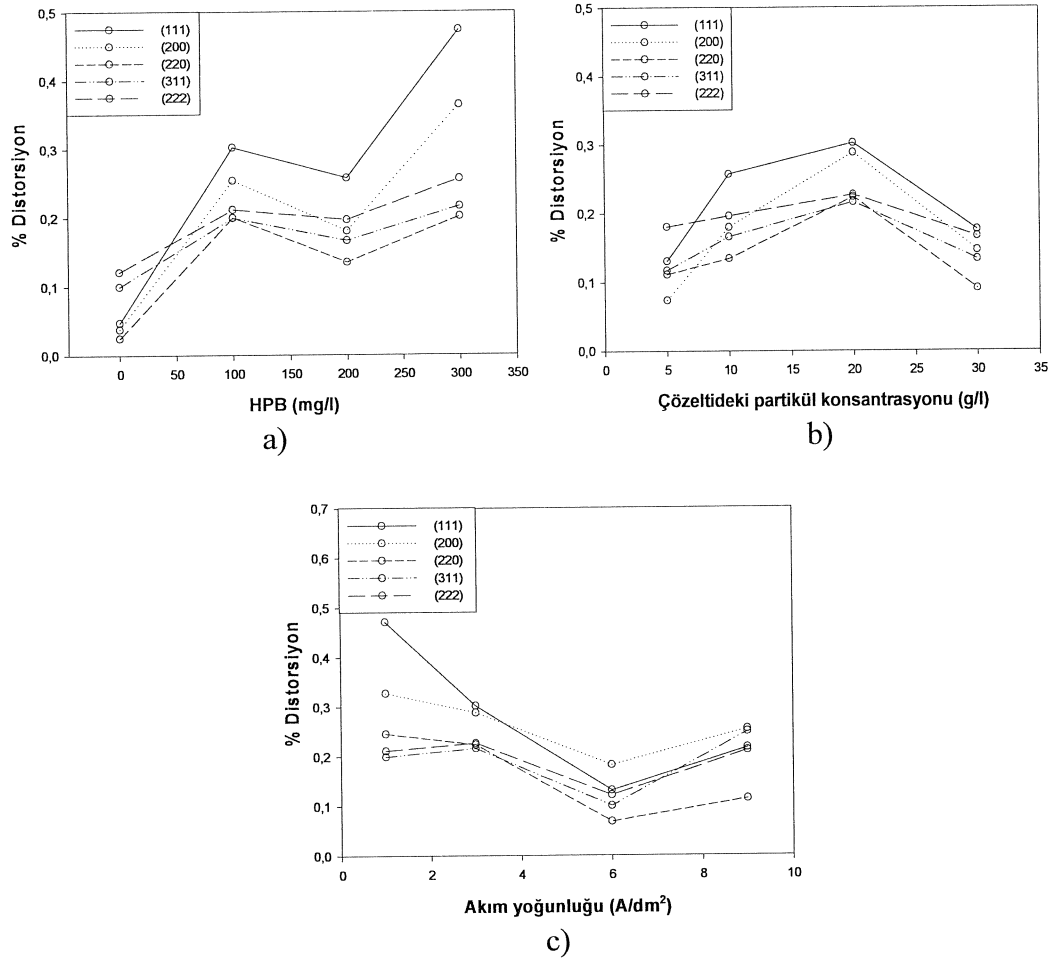
Bu formül yolu ile bulunan latis parametresinden % Distorsiyon değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Distorsiyon} = 100 [(a_0 - a_1) / a_0] \quad (7.3)$$

a_0 : metalik nikel kaplamanın kafes parametresi

a_1 : alümina takviyeli kompozit kaplamanın kafes parametresi

Şekil 7.13'de a) yüzey aktif madde (HPB), b) çözeltideki partikül konsantrasyonu ve c) akım yoğunluğu - % distorsiyon ilişkisini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 7.13. Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözültideki partikül konsantrasyonu (b) ve akım yoğunluğu (c) - % Distorsiyon ilişkisi

X-ışını kırınım örgülerinden yapılan hesaplamalar sonucu Şekil 7.13a.'dan da görüldüğü üzere yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonunun artışına bağlı olarak latiste pozitif yönde distorsiyon meydana geldiğini söylemek mümkün olabilir. Düzlemlerin her birinde distorsiyon varlığı açıkça görülmektedir. HPB konsantrasyonunda meydana gelen artışın kaplama tabakasına giren partikül miktarında da artışa neden olması latiste meydana gelen distorsiyonun sebebi olarak açıklanabilir (Bkz Şekil 7.3). C-Ni denge diyagramına bakıldığında nikelin 1025°C'de ağırlıkça % 1,6 karbona kadar çözdüğü görülmektedir. Bu çalışmada kaplama banyo sıcaklığı 45°C'de sabitlenmiştir. Nikelin oda sıcaklığında karbon çözünürlüğü ile ilgili denge diyagramında bilgi bulunmamaktadır. Ancak bu çalışmada yüzey aktif maddenin iyonize olduğu göz önüne alındığında karbon

iyonlarının ara yer elementi olarak nikel içinde çözünmesinin muhtemel olduğu iddia edilebilir bu nedenle latis distorsiyonunun pozitif yönde olduğu ortaya çıkmaktadır.

Şekil 7.13b'den çözeltideki partikül miktarı arttıkça distorsiyonda artış görülmektedir. Bunun da nedeni kaplamaya giren partikül miktarının çözeltideki artan konsantrasyona paralel davranmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. Çözeltide 30 g/l partikül konsantrasyonuna sahip kaplamada çözeltideki partikül miktarının çalışıldığı diğer kaplamalara göre daha az distorsiyon söz konusudur. Bunun nedeni tam olarak anlaşılammakla beraber, bu sonucun kısmi deney hatasından kaynaklanıp kaynaklanmadığının anlaşılması daha detaylı araştırmalar ile mümkün olabilecektir.

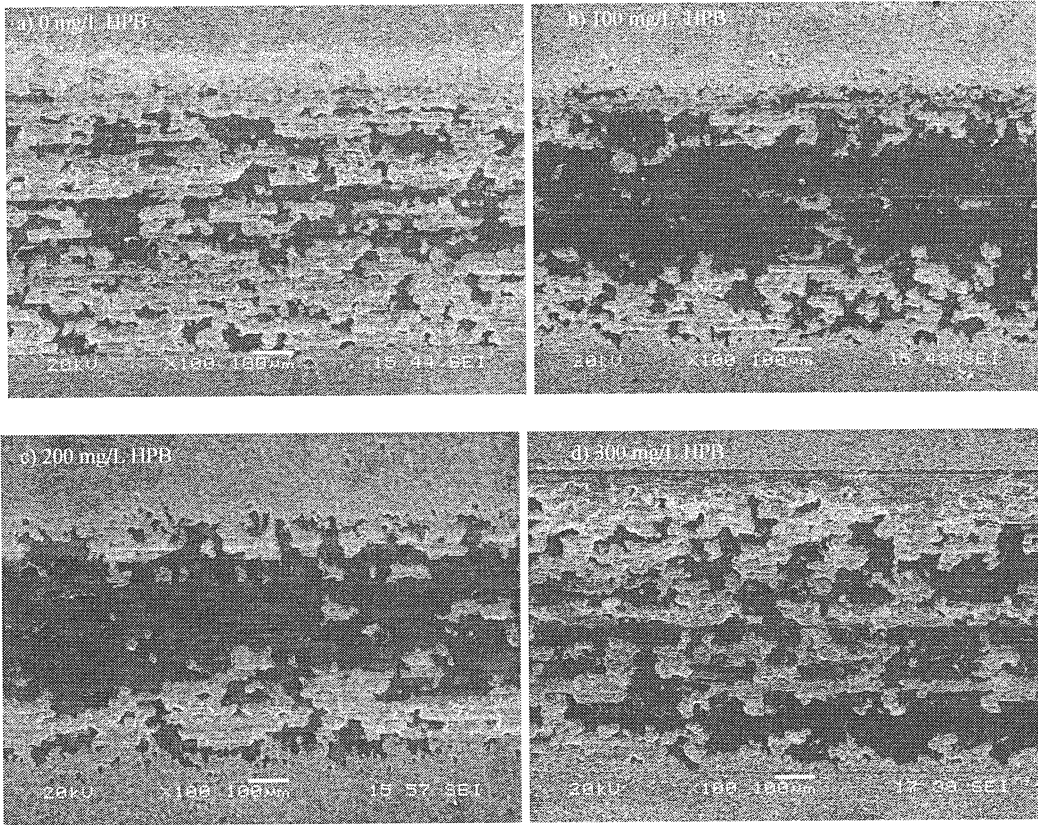
Akım yoğunluğunun distorsiyona olan etkisini gösteren Şekil 7.13c.'den de anlaşılacağı gibi akım yoğunluğunda artışa bağlı olarak latiste negatif yönde bir distorsiyon söz konusudur. Akım yoğunluğunda ki artışın da kaplama tabakasına giren partikül miktarına ve tane boyutuna olan etkisi göz önüne alındığında distorsiyonun varlığı net olarak anlaşılabilir.

Şekil 7.13c'de artan akım yoğunluğu ile negatif yönde bir distorsiyon varlığı görülmektedir. Bunun da nedenini akım yoğunluğunun tane boyutunda meydana getirdiği küçültücü etkiyle ilişkilendirmek mümkün olabilir.

7.5. Sürtünme ve Aşınma

7.5.1. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde miktarının aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi

Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi SEM görüntüleri Şekil 7.14'de verilmiştir. Bu görüntülerde Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma davranışlarına, yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.



Şekil 7.14. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1 hacimce % 5,8 Al₂O₃), b) 100 mg/l HPB (A2 hacimce % 3,6 Al₂O₃), c) 200 mg/l HPB (A3 hacimce % 5,88 Al₂O₃) ve d) 300 mg/l HPB (A4 hacimce % 9,39 Al₂O₃)

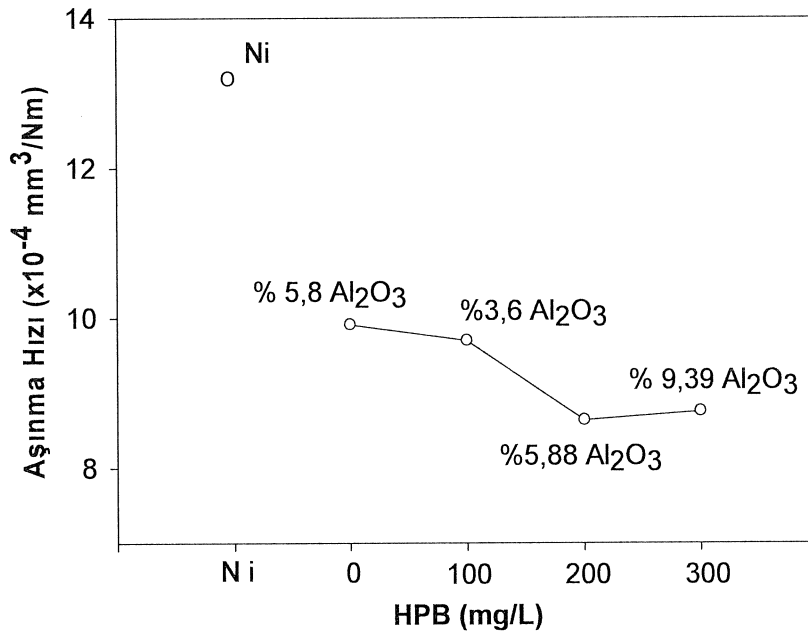
10 mm çapındaki bilyanın kaplama tabakası üzerinde 1N yük altında hareket ettirilmesiyle yapılan aşınma deneyinde oluşan izin çapı malzemenin aşınma miktarını göreceli olarak ortaya koymaktadır. İz genişliğinin artışı bilyanın üzerinde çalıştığı yüzeye daha fazla gömüldüğüne ve dolayısıyla aşındırıldığına işaret

etmektedir. Bu nedenle Şekil 7.14’de yüzey aktif madde (kaplamada artan partikül oranı) oranına göre düşük büyütmede (x100) çekilen aşınma izlerinin görüntüsü sunulmaktadır.

Şekil 7.14 incelendiğinde tüm konsantrasyon değerlerinde; ara yüzeydeki gerilme etkisiyle kayma yönü boyunca adhesiv – abrasiv karışık aşınmanın olduğu tespit edilmiştir. Bu SEM görüntülerinde en düşük aşınmanın 200 mg/l HPB değerindeki A3 kodlu kompozit kaplamada (en küçük iz genişliğine sahip) olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca Şekil 7.15’deki Aşınma hızı – HPB grafiğinde ki ilişki en düşük aşınmanın 200 mg/l konsantrasyonunda olduğunu göstermektedir.

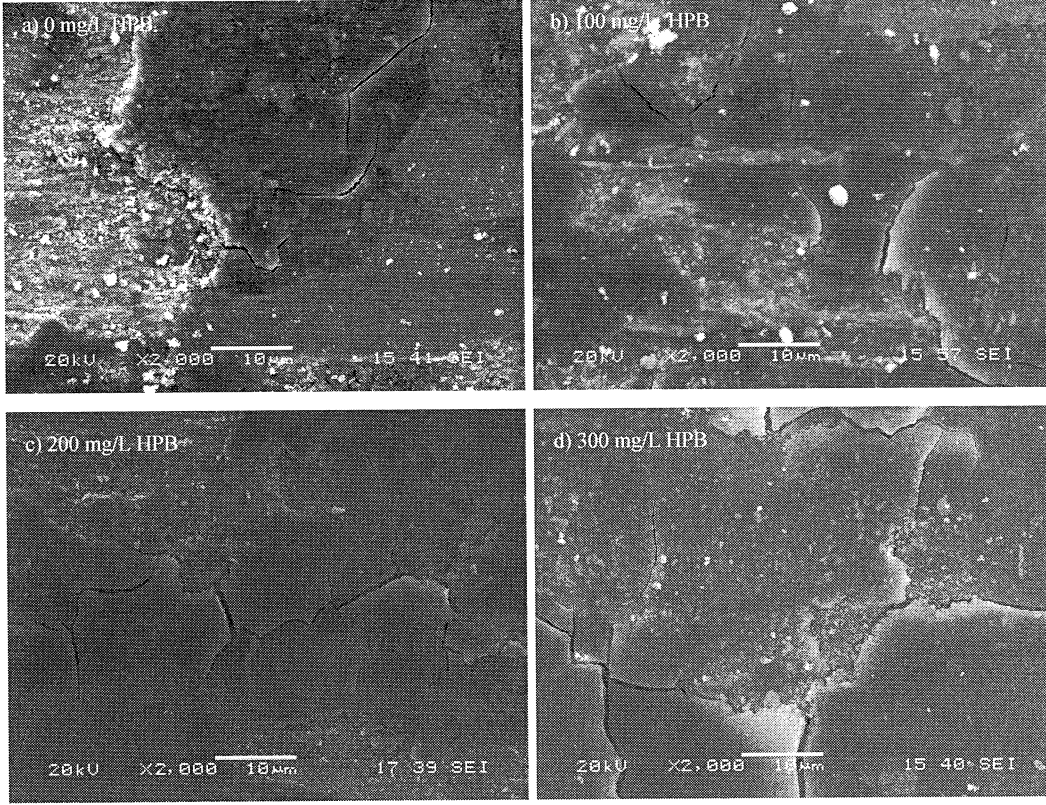
Şekil 7.15’deki 200 mg/l HPB konsantrasyonundaki kompozit numunenin aşınma hızının düşük olmasının sebebi; yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonunun optimum seviyede olmasıdır. Düşük konsantrasyon değerlerinde seramik partiküllerin etrafını kaplamayan HPB moleküllerinin gerekli etkiyi göstermediği, partikülleri kaplama işlemi esnasında askıda tutamadığı zeta potansiyeli ölçümlerinde de görülmüştür. Artan konsantrasyon ile optimum şart olan 200 mg/l değerinde en düşük aşınma hızı elde edilmiştir. Kompozit üretiminde ıslatılabilirliğin artırılması için yüzey gerilimi en önemli parametredir. Konsantrasyonun 300 mg/l değerine artırılması ile partiküllerin yüzey gerilimi daha da artmaktadır. Yüzey gerilimindeki bu artış nedeniyle matris / partikül ara yüzey bağının zayıfladığı tahmin edilmektedir. Bu zayıf bağ neticesinde aşınma hızı 300 mg/l değerinde, 200 mg/l değerine oranla bir miktar artmıştır. HPB miktarının 300 mg/l değerine çıkarılması ile aşınma yüzeyinde abrasif etkiler çoğalmaktadır. Bilindiği gibi MMK malzemelerde iki temel bağ söz konusudur. Bunlar mekanik ve kimyasal bağ türleridir. Tek başına mekanik bağın kuvvetli bir takviye/matriks ara yüzey bağ mukavemeti sağlayamadığı iyi bilinmektedir. Bu nedenle kontrollü olarak bir miktar kimyasal bağın da oluşturulması kaçınılmazdır. Bu çalışmada en yüksek HPB ilaveli (300mg/l) malzemede görüldüğü gibi en yüksek oranda partikül (hacimce % 9,39) birikmektedir. Ancak artan HPB miktarı ile partiküller üzerinde ince bir film tabakası şeklinde yüzey gerilimi yüksek bir kaplama oluşmaktadır. Bu tabaka partiküllerin elektro-birikirme esnasında metal kaplamaya birikmesini teşvik etmekte, ancak metal/partikül ara yüzey bağ mukavemetini zayıflatmaktadır. Dolayısıyla yüksek

HPB ilaveli kaplamada daha yüksek miktarda ve aglomerasyonsuz birikim sağlanmasına rağmen aşınma dayanımı düşmüştür. 300 mg/l HPB ilaveli kaplamada zayıf ara yüzey bağından dolayı aşınma adhezivden daha çok abraziv mekanizmaya geçiş yapmaktadır. Nitekim Şekil 7.17’de 200 mg/l HPB ve yüksek konsantrasyonlarda üretilen kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısının da artış eğilimine girdiği gözlenmektedir. Bu şartlarda sürtünme katsayısının artışının zayıf arayüzey bağlı partiküllerin abraziv etkisinden kaynaklandığına inanılmaktadır.



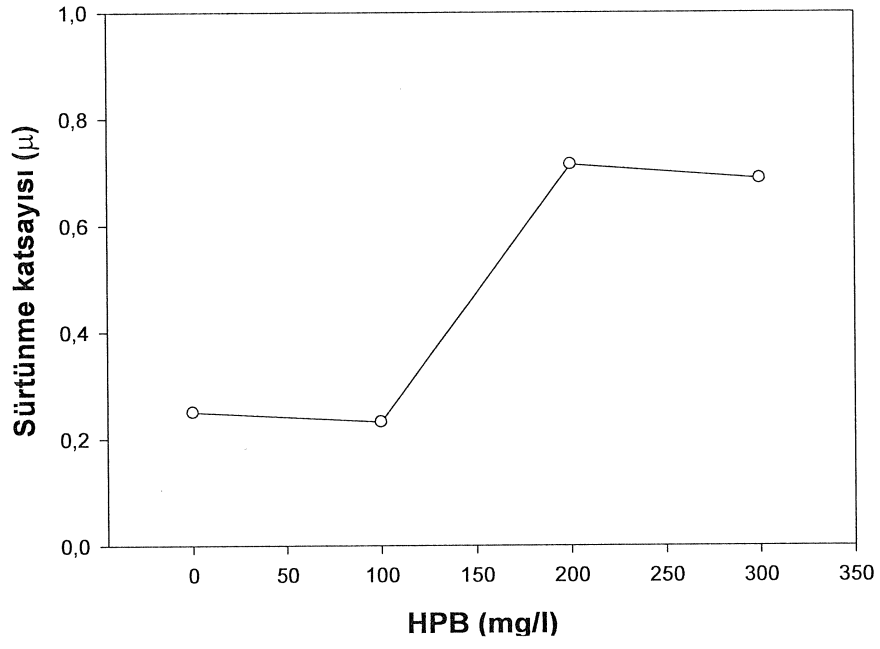
Şekil 7.15. Yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonu – Aşınma hızı grafiği

HPB'nin çok düşük konsantrasyon değerlerinde nano boyuttaki partiküller aglomerasyona uğramaktadırlar (bkz. Şekil 7.2.b). Aglomere olan bu partiküller kaplama çözeltisi içerisinde dibe çökerek kaplama içerisine girememişlerdir. Kaplama tabakasına giren partikül miktarının düşük olması sebebiyle aşınma direnci de yeterince artmamıştır. Bununla birlikte aglomerasyonunda partikül/matriks bağı zayıflattığından dolayı aşınma miktarları yüksektir.



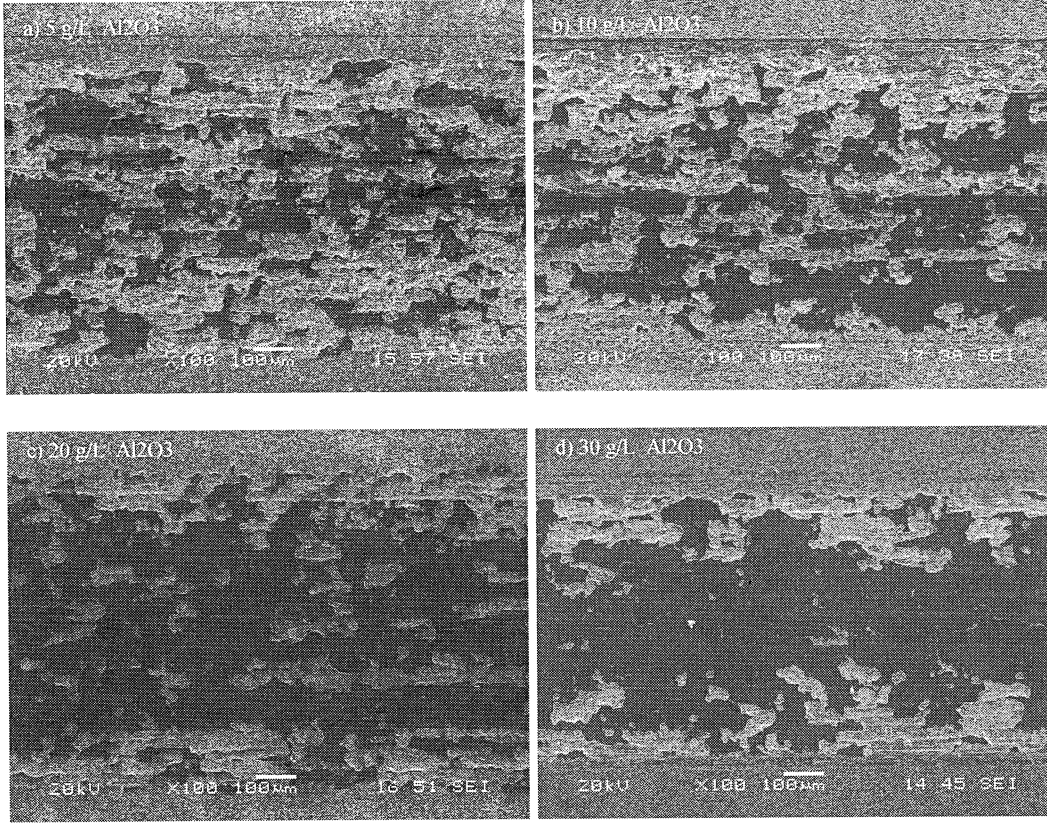
Şekil 7.16. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1 hacimce % 5,8 Al₂O₃), b) 100 mg/l HPB (A2 hacimce % 3,6 Al₂O₃), c) 200 mg/l HPB (A3 hacimce % 5,88 Al₂O₃) ve d) 300 mg/l HPB (A4 hacimce % 9,39 Al₂O₃)

Şekil 7.16'de artan partikül miktarı ile plastik deformasyon zonlarının azaldığı ve abrasif aşınma mekanizması ile yüzeyden madde kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Artan HPB, dolayısıyla partikül miktarı ile oluşan abrasif aşınmada yüzeyden madde transferinin delemantasyon mekanizması ile olduğu çatlaklı yüzey tahribatından anlaşılmaktadır.



Şekil 7.17. Yüzey aktif madde (HPB) konsantrasyonu – Sürtünme katsayısı grafiği

7.5.2. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda çözeltideki partikül konsantrasyonunun aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi

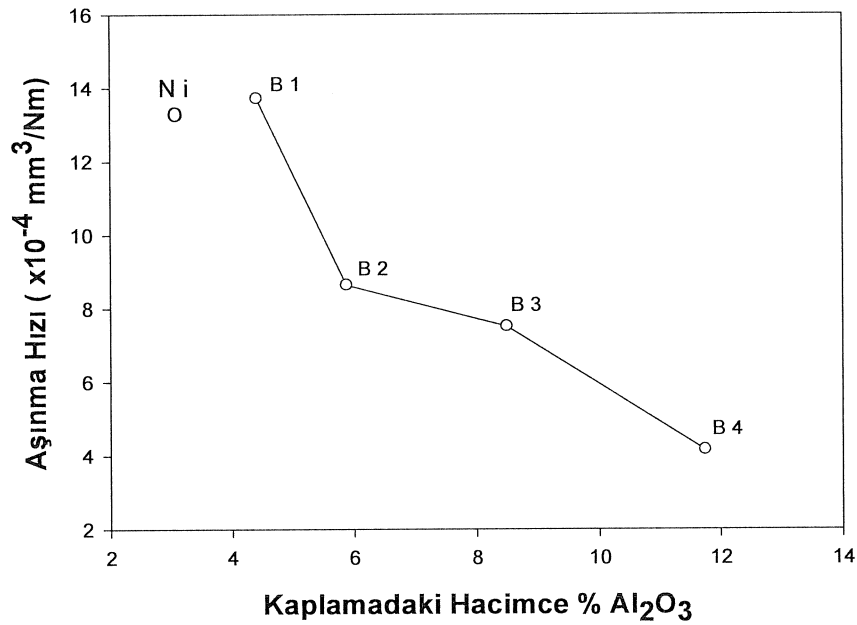


Şekil 7.18. Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 5 g/l Al₂O₃ (B1 hacimce % 4,41 Al₂O₃), b) 10 g/l Al₂O₃ (B2 hacimce % 5,88 Al₂O₃), c) 20 g/l Al₂O₃ (B3 hacimce % 8,49 Al₂O₃) ve d) 30 g/l Al₂O₃ (B4 hacimce % 11,74 Al₂O₃)

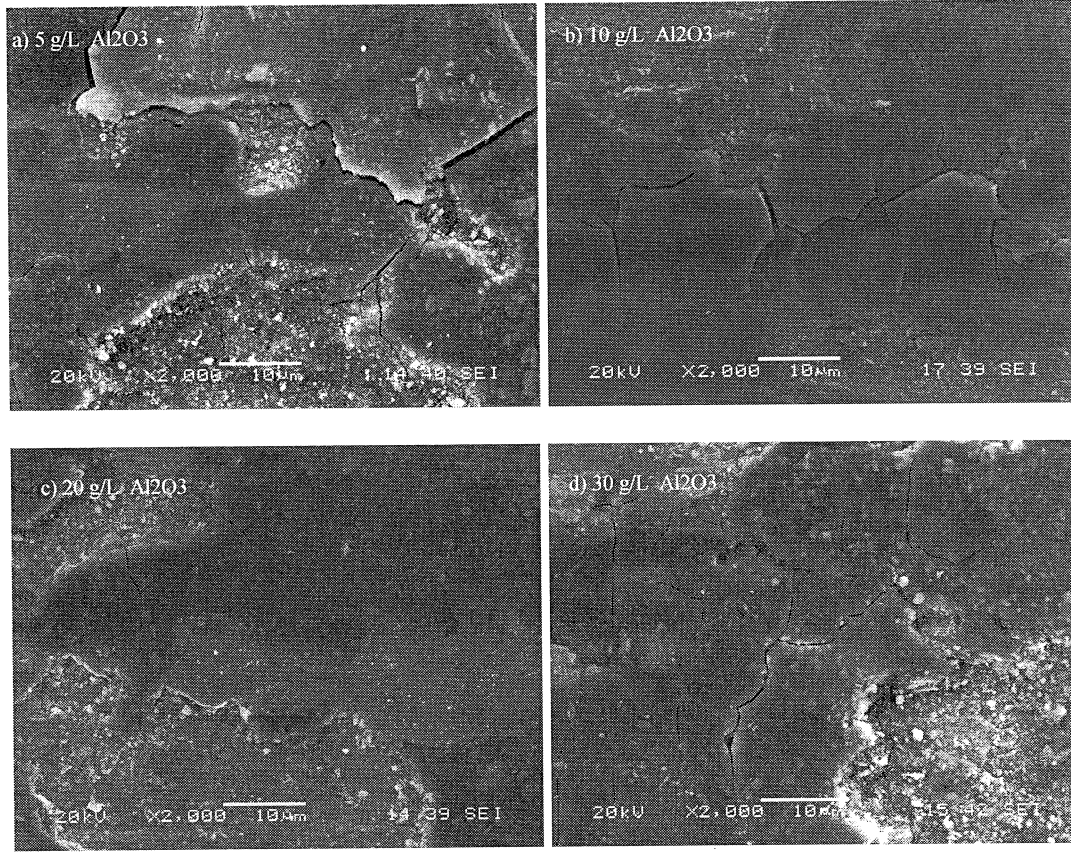
Şekil 7.18'deki aşınma yüzeyleri incelendiğinde artan Al₂O₃ miktarına bağlı olarak numune yüzeylerindeki plastik deformasyonun azaldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca aşınma iz genişliğinde kademeli olarak azalmanın olduğu ortaya çıkmaktadır. Şekil 7.18'deki mikro yapılar Şekil 7.19'daki grafik ile uyum göstermektedir. En az deformasyonun ve aşınmanın, çözeltideki partikül miktarının en yüksek değerinde (30 g/l Al₂O₃) olduğu görülmektedir. Kompozit içerisinde artan partikül miktarına bağlı olarak aşınmanın %70-71 oranında azaldığı tespit edilmiştir. En düşük alümina miktarında matris ve partikülün tabakalar halinde koptuğu ve matrise gömüldüğü belirlenmiştir. Artan partikül miktarı ile aşınma yüzeylerinde plastik deformasyon oranı azalırken aşınma grafiği incelendiğinde (Şekil 7.19) aşınma hızının da sürekli düştüğü görülebilmektedir. Çözeltideki alümina miktarı arttıkça aşınma dayanımının

arttığı ve neredeyse lineer olarak aşınma hızının düştüğü grafikten açıkça görülmektedir.

Çözeltideki partikül konsantrasyonu 5 g/l olan kaplamada aşınma hızı yaklaşık $14 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken, bu konsantrasyon 30 g/l'ye arttırıldığında aşınma hızı yaklaşık $4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'ye düşmüştür. Bu ise takviyesiz metalik nikel kaplama ile karşılaştırıldığında aşınma direncinde yaklaşık 3,5 katlık bir iyileşmeye karşılık gelmektedir. Çözeltideki partikül konsantrasyonunun aşınma hızının azalmasında çok etkili olduğu görüldüğünden çalışmaların bir kısmında çözeltideki partikül konsantrasyonu 40 g/l'ye arttırılmıştır. Ancak aşınma dayanımının bu miktardan sonra neredeyse hiç artmadığı anlaşılmış ve ilaveler maksimum 30 g/l ile sınırlandırılmıştır.



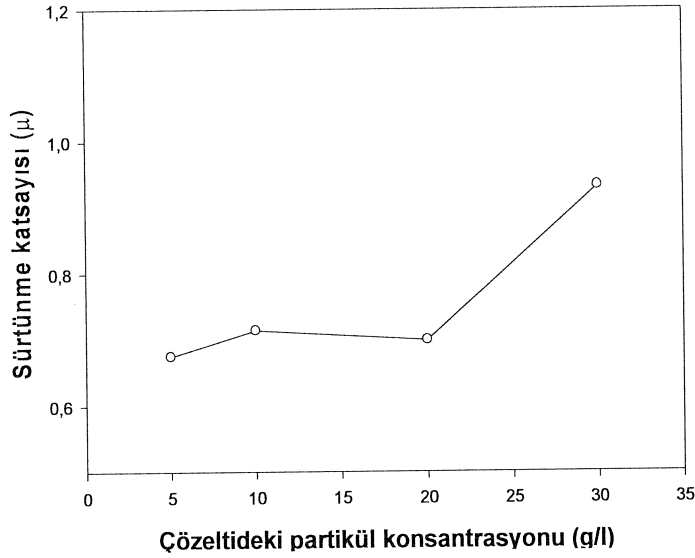
Şekil 7.19. Partikül konsantrasyonunun etkisinin incelendiği kaplamalara ait hacimce % Al₂O₃ miktarı – Aşınma hızı grafiği



Şekil 7.20. Partikül konsantrasyonunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 5 g/l Al₂O₃ (B1 hacimce % 4,41 Al₂O₃), b) 10 g/l Al₂O₃ (B2 hacimce % 5,88 Al₂O₃), c) 20 g/l Al₂O₃ (B3 hacimce % 8,49 Al₂O₃) ve d) 30 g/l Al₂O₃ (B4 hacimce % 11,74 Al₂O₃)

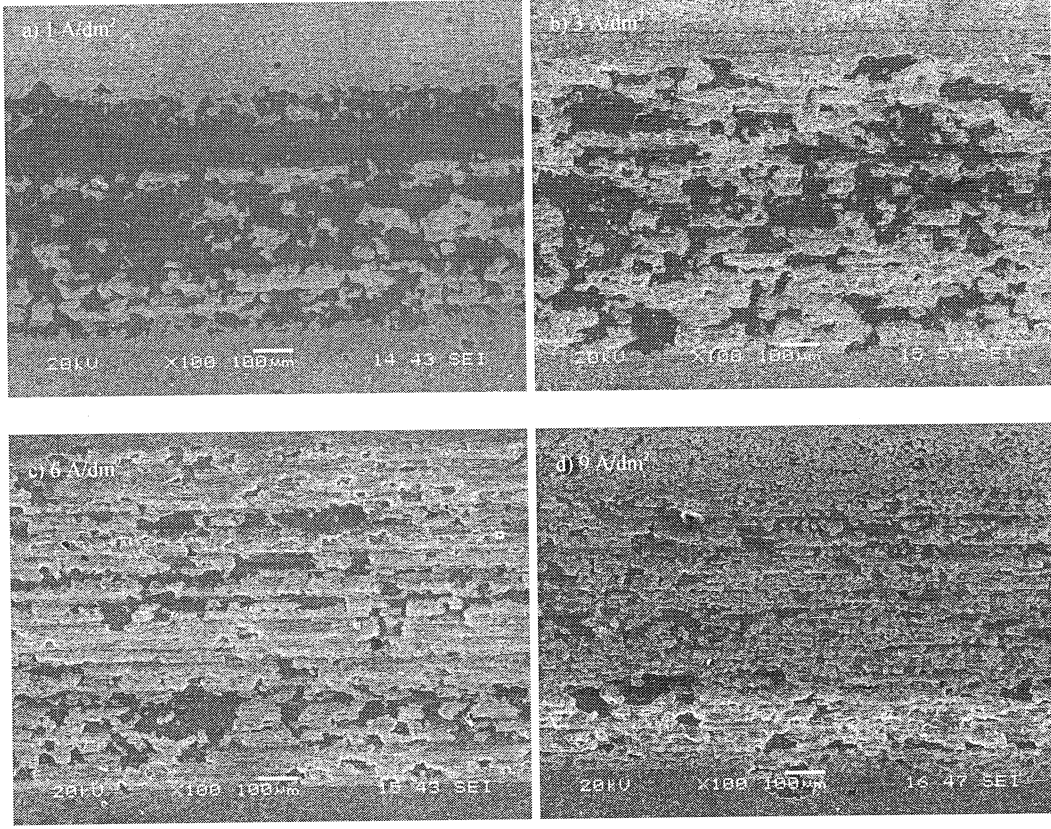
Şekil 7.20'deki yüksek büyütme aşınma yüzeylerine bakıldığında tüm numunelerde adheziv+abrasiv aşınmanın olduğu, aşınma mekanizmasının artan partikül miktarı ile düşük büyütme aşınma yüzeyi yapılarında ifade edildiği gibi (Şekil 7.18) önemli oranda değişmediği görülmektedir. Adheziv olarak yüzeye yapışan aşınma ürünleri veya matriksin plastik deformasyonu sonrasında mikroçatlaklar meydana gelmekte ve bu mikroçatlaklar birleşerek deleminasyon türü bir mekanizma ile yüzeyden madde kaybına neden olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 7.20'ye dikkatlice bakıldığında özellikle çözeltideki partikül konsantrasyonu 30 g/l olan kaplamada deleminasyon aşınmasına yol açan mikro çatlakların yanında yüzeyde abrasiv aşınma ürünlerinin de yoğunlaştığı görülmektedir. Nitekim Şekil 7.21'deki çözeltideki partikül konsantrasyonu-sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde 30 g/l partikül konsantrasyonuna sahip kompozit kaplamada sürtünme katsayısının 0,9'luk değerin üzerine çıktığı anlaşılmaktadır. Partikül miktarı artışı ile her ne kadar aşınma hızı iyileşse de sürtünme katsayısındaki bu artışın çözeltideki artan partikül

konsantrasyonu ile partikül aglomerasyonundan ileri geldiği kuvvetle muhtemeldir. Genel olarak ifade etmek gerekirse tane boyutu ve latis distorsiyonu hesaplarından da görülebileceği gibi artan partikül miktarı hem matriksin tane boyutunu inceltmekte ve sertliği arttırmakta hem de distorsiyona yol açmaktadır. Genel kompozit mukavemet artış mekanizmalarının yanında bu iki faktörde kompozit kaplamanın sertliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. Artan kaplama sertliğinin hem abraziv hem de adheziv aşınma dayanımını arttırdığı iyi bilinmektedir. Bu çalışmada korozyon dayanımının yüksek ancak aşınma dayanımı yetersiz olan nikel esaslı kaplamaların mukavemeti ve aşınma dayanımı matriks içerisine nano alümina partikülleri ilave edilerek artırılmıştır. Dolayısıyla bu uygulamanın bilimsel açıdan olduğu kadar endüstriyel uygulama açısından da önemli yaygın etkisinin olduğu aşıkardır.



Şekil 7.21. Çözeltideki partikül (Al_2O_3) konsantrasyonu – Sürtünme katsayısı grafiği

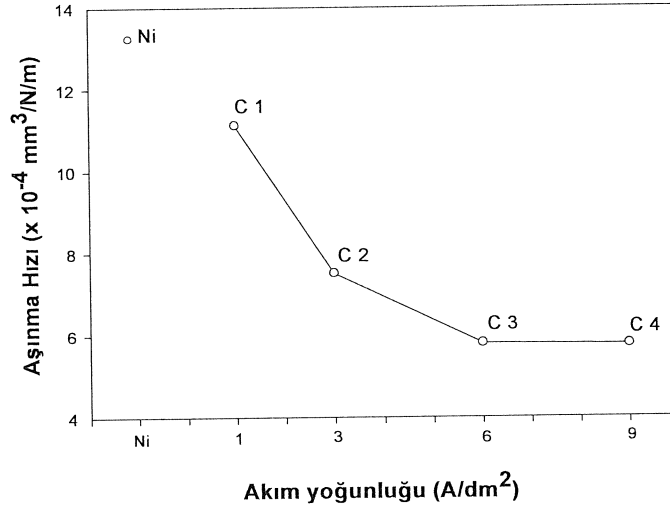
7.5.3. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun aşınma ve sürtünme özellikleri üzerine etkisi



Şekil 7.22. Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 1 A/dm² (C1 hacimce % 3,98 Al₂O₃), b) 3 A/dm² (C2 hacimce % 8,49 Al₂O₃), c) 6 A/dm² (C3 hacimce % 8,46 Al₂O₃) ve d) 9 A/dm² (C4 hacimce % 8,81 Al₂O₃)

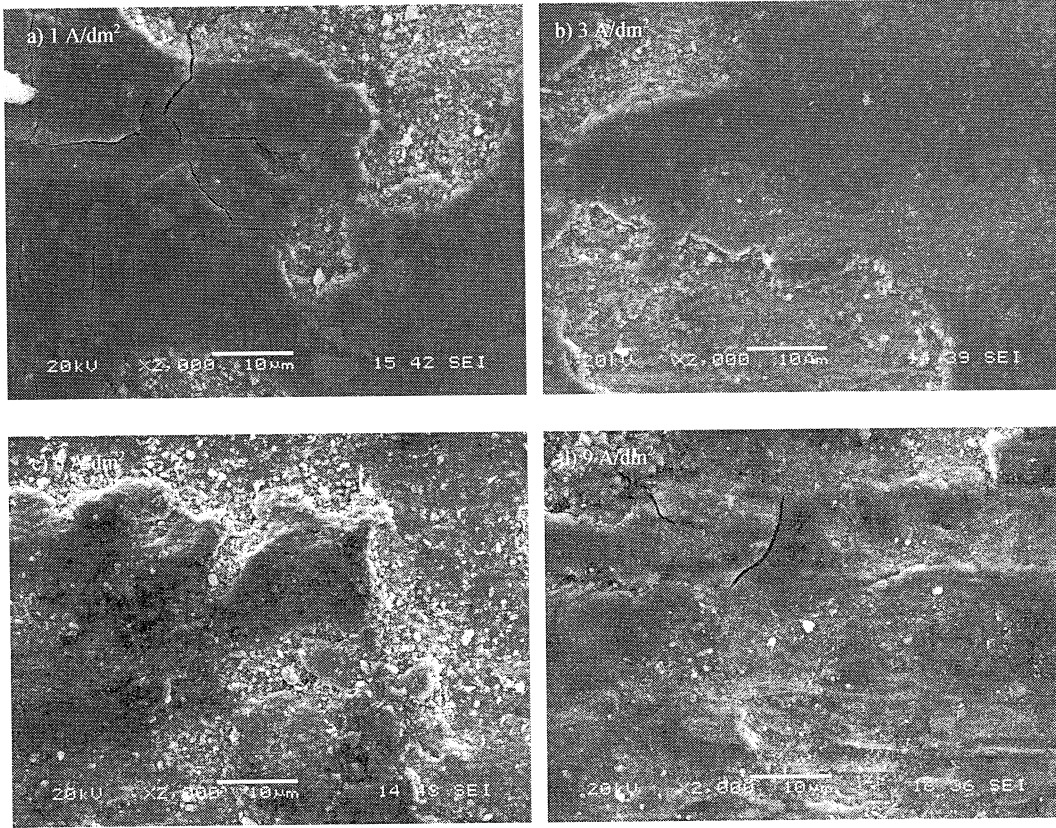
Şekil 7.22’de akım yoğunluğunun aşınmaya etkisi çok açık bir şekilde görülmektedir. Akım yoğunluğu 1A/dm² olarak üretilen kompozit malzemelerin aşınma yüzeylerinde düşük miktarda plastik deformasyon ve plastik olarak akan matrisin malzeme yüzeyine sıvanması oluşurken 3 A/dm² ve üzerinde akım yoğunluğu kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin yüzeyinde malzeme sıvanması çok fazla görülmektedir.

Akım yoğunluğunun etkisini inceleyen SEM görüntüleri ile Şekil 7.23’de akım yoğunluğu-aşınma hızı grafiği mukayese edildiğinde; aşınma hızı arttıkça yüzeydeki madde sıvanmasının azaldığı görülmektedir.

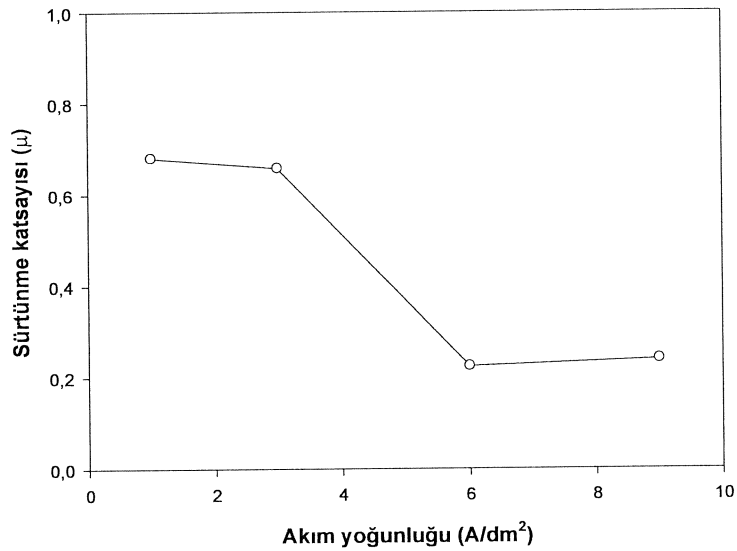


Şekil 7.23. Akım yoğunluğu – Aşınma hızı grafiği

Ayrıca Şekil 7.24.a'daki 1 A/dm² akım yoğunluğuna sahip numunenin aşınma yüzeyinde çok fazla çatlak oluşumu gerçekleşirken, Şekil 7.24.d'deki 9 A/dm² akım yoğunluğuna sahip numunenin aşınma yüzeyinde daha az çatlak oluşumu vardır. 1 A/dm² akım yoğunluğu kullanılarak üretilen kompozit yüzeyinde ki bu çatlaklar birleşerek tabakalı olarak aşınmaya neden olmaktadır. Akım yoğunluğunda ki artış ile aşınma yüzeyinde ki bu çatlakların ve ona bağlı olarak da meydana gelen tabakalı aşınmanın da azaldığını söylemek mümkündür.



Şekil 7.24. Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 1 A/dm² (C1 hacimce % 3,98 Al₂O₃), b) 3 A/dm² (C2 hacimce % 8,49 Al₂O₃), c) 6 A/dm² (C3 hacimce % 8,46 Al₂O₃) ve d) 9 A/dm² (C4 hacimce % 8,81 Al₂O₃)



Şekil 7.25. Akım yoğunluğu – Sürtünme katsayısı grafiği

BÖLÜM 8. SONUÇLAR

Yapılan kompozit kaplama çalışmaları sonucu elde edilen verilerden alınan sonuçlar her bir kaplama parametresinin önemini göstermiş ve bu parametrelerin etkileri belirlenmiştir.

Yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi;

- a. HPB artışı genel olarak kaplamada ki % Al_2O_3 miktarını artırdığı belirlenmiştir.
- b. Aşınma deneyleri açısından ise belirli bir değere kadar aşınma direncini arttırdığı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise aşınma direncinde düşüşe neden olduğu gözlenmiştir.
- c. Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamalarında yüzey aktif madde miktarının optimum değerinin belirlenmesinin önemi görülmüştür.

Partikül konsantrasyonunun etkisi;

- a. Partikül konsantrasyonunda ki artışın kaplama içerisine giren % Al_2O_3 miktarı arttırdığı ve kaplama özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.
- b. Aşınma deneylerinde de partikül konsantrasyonunun artışı ile aşınma direncinin arttığı tespit edilmiştir.

Akım yoğunluğunun etkisi;

- a. Akım yoğunluğunda ki artışın belirli bir değerden sonra kaplama içerisine giren % Al_2O_3 miktarını etkilemediği belirlenmiştir.
- b. Artan akım yoğunluğunun Nikelin tane boyutundaki etkisinden dolayı aşınma direncini olumlu etkilediği anlaşılmıştır.

8.1. Öneriler

Yapılan bu deneysel çalışmalara ilave olarak kaplama parametreleri açısından farklı karıştırma hızı ve sıcaklık parametreleri de deneysel olarak incelenebilir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarına ilave olarak TEM (geçirimli elektron mikroskobu) ve korozyon testleri gerçekleştirmek de yararlı olabilir. Kompozit kaplama çalışmalarında doğru akım (DC) redresörler yerine kesikli akım (PC) redresörler kullanılarak kaplama çalışmaları yapılabilir.

Ayrıca kompozit kaplama çalışmalarında, aynı anda birden fazla partikül SiC, TiO_2 , WC vb ilavelerde yapılarak hibrit örneğin Ni- Al_2O_3 -SiC kompozit kaplamalar araştırma konusu olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] RIEDEL, W., Electroless nickel plating, ASM International, 40-126, England, 1991
- [2] ÇAKIR, F. A., Akımsız nikel kaplamalar ve uygulamaları, Yüzey İşlemler Dergisi, 2, 76-83, 1997
- [3] STROUMBOULI, M., GYFTOU, P., PAVLATOU, E. A., PYRELLIS, N. S., Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings, Surface & Coatings Technology, 195, 325-332, 2005
- [4] DONG, Y.S., LIN P.H., WANG, H.X., Electroplating preparation of Ni-Al₂O₃ graded composite coatings using a rotating cathode, Surface & Coatings Technology, 200, 3633– 3636, 2006
- [5] WANG, S.C., WEI, W.C.J., Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite, Materials Chemistry and Physics, 78, 574-580, 2003
- [6] BUNSHAH, F., Handbook of deposition technologies for films and coatings, science, technology and applications, Second Edition, Noyes Publications, California-USA, 1994.
- [7] BERK, V., Yüzey işlem teknolojileri 1, Elektrokimya Sanayi, 4-42, İstanbul, 2004
- [8] AIWEN, W., In-Situ study of the influence of additives on the growth behavior of copper electrodeposition on copper single crystal, Doktora Tezi, University of Hampshire, College of Engineering End Physical Sciences, 2003
- [9] MORDECHAY, S., PAUNOVIC, M., Modern electroplating, John Wiley & Sons Inc., 138-250, Canada, 2000
- [10] RİNNE, C. L., Electrodeposition of lead,tin and lead-tin alloy and their electronic application, Material Science and Engineering, 1999
- [11] SARAÇ, S., Metal kaplama ve elektrokimyasal teknolojiler, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Çağlayan Kitabevi – Beyoğlu/İstanbul, 1995

- [12] UYSAL, M., Elektrolitik kalay kaplama ve oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [13] HU, C., CHANG, C., Anodic stripping of zinc deposits for aqueous batteries: effects of anions, additives, current densities, and plating modes, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 195–203, 2004
- [14] WANG, K., Electroplating and corrosion behavior of Tin- Zin alloy, Doktora Tezi, The Pennsylvania State University, Earth and Mineral Sciences, 2002
- [15] DINI, J., Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates, Noyes Publications, 1-10, USA, 1993
- [16] GABE, D. R., Yüzeylerin kaplamaya hazırlanması, *Yüzey İşlemler*, 4, 220-226, 1997
- [17] HARPUT, S., Elektrolitik kalay kaplama, *Yüzey İşlemler*, 4, 120-124, 1997
- [18] <http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/kaplamacetveli.xls>, Ocak, 2008
- [19] Kushner Electroplating School, Electroplating know how 2, Lesson 8, California-USA, 11-47, 1978
- [20] ASLAN, S., SiC ve Grafit takviyeli çinko alüminyum hibrit kompozit malzemelerin aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005
- [21] GÜLTEKİN, D., Metal matrisli kompozit fren diski balatası üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, , Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [22] GER, M. D., Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics*, 87, 67–74, 2004
- [23] LAMPKE, T., WIELAGE, B., DIETRICH, D., LEOPOLD, A., Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles, *Applied Surface Science*, 253, 2399–2408, 2006
- [24] <http://www.colloidal-dynamics.com>, Mart, 2007
- [25] <http://www.zeta-meter.com>, Mart, 2007
- [26] O'BRIEN, R., Measuring the zeta potential, *Ceramic Industry*, 152, 3, 27, 2002
- [27] http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_aktif_madde, Nisan, 2008

- [28] <http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>, Nisan, 2008
- [29] GOODWIN, J. W., Colloids and interfaces with surfactants and polymers – an introduction, Interfacial Dynamics Corporation, 40-49, USA, 2004
- [30] VAEZI, M.R., SADRNEZHAAD, S.K., NIKZAD, L., Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 315, 176–182, 2008
- [31] ARUNA, S.T. , GRIPS, V.K. W., RAJAM, K.S., Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties, Journal of Alloys and Compounds, baskıda, 2008
- [32] HOU, K.H., GER, M.D., WANG, L.M., The wear behaviour of electrocodeposited Ni–SiC composites, Wear, 253, 994–1003, 2002
- [33] CHANG, L.M., AN, M.Z., GUO, H.F., SHI, S.Y., Microstructure and properties of Ni–Co/nano-Al₂O₃ composite coatings by pulse reversal current electrodeposition, Applied Surface Science, 253, 2132–2137, 2006
- [34] WU, G., LI, N., ZHOU, D., MITSUO K., Electrodeposited Co–Ni–Al₂O₃ composite coatings, Surface and Coatings Technology, 176, 157–164, 2004
- [35] ALP, A., Kaplama öncesi yüzey hazırlama ve elektrolitik metal kaplama, Çelik Yüzeylerin Kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, Bölüm 3, 36-68, Kdz Ereğli, 2006
- [36] <http://www.d.umn.edu/~bhar0022/dpcalculator/>, 2008
- [37] MISBAH-UL, I., HASHMI, K.A., RANA, M.U., ABBAS, T., Measurement of exchange interaction in Ti-substituted Ni-ferrites, Solid State Communications, 121, 51-54, 2002

ÖZGEÇMİŞ

Harun GÜL, 07.04.1983 de Sakarya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında başladığı Sakarya Meslek Yüksek Okulu, Makine Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.