

Elektrolitik Kaplama İle Üretilen Nikel Matriksli Seramik Nano Parçacık Takviyeli Kompozitler

Proje No: 106M253

Prof.Dr. Hatem AKBULUT
Doç.Dr. Ahmet ALP
Yrd.Doç.Dr. Serdar ASLAN
Harun GÜL
Fatih KILIÇ

HAZİRAN 2009
SAKARYA

ÖNSÖZ

Elektrolitik kaplama mikro elektronik endüstrisinde büyüyen ve çok önemli bir üretim teknolojisidir. Bağlantılar, konektörler, manyetik kayıt başları, optikler, opto-elektronikler, sensorlar gibi birçok uygulama alanı bulur. Korozyona karşı koruma, aşınma direnci, ısı ve manyetik gibi özellikler içeren inceden kalına üç boyutlu yapıdaki birçok mikro-aygıtın elektrolitik kaplama ile üretimi mümkündür. Bu yöntemle kompozit kaplama; düşük kurulum ve işletme maliyeti, uygulama sıcaklığının düşük olması, işlem çarpanlarının kolay kontrol edilebilmesi avantajları nedeniyle daha ucuz ve cazip bir yöntem olarak gözükmektedir. Bu metod yoluyla bir metal matriks içine parçacıkların katılması, akımlı ve akımsız kaplama olmak üzere iki farklı tekniğe dayanmaktadır.

Kompozit elektrokaplama; 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 (elektriksel olarak birlikte biriktirme/çöktürme) metodu ile üretilmektedirler.

106M253 nolu “Elektrolitik Kaplama ile Üretilen Nikel Matriksli Seramik Nano Parçacık Takviyeli Kompozitler” isimli bu çalışmamızı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu)’a teşekkürü ve şükranlarımızı sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgilerini eksik etmeyen TUBİTAK MAG (Mühendislik Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına da teşekkür ederiz.

Proje Ekibi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
İÇİNDEKİLER	2
ŞEKİLLER LİSTESİ	6
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	13
ÖZET.....	14
ABSTRACT.....	15
BÖLÜM 1.	
GENEL BİLGİLER.....	16
1.1. Giriş.....	16
1.2. Zeta Potansiyeli.....	19
1.3. Yüzey Aktif Maddeler	22
1.4. Üretim Metotları.....	23
1.4.1. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Akımsız Kaplamalar ...	23
1.4.2. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Akımlı Kaplamalar.....	24
1.5. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Fiziksel Özellikleri.....	25
1.6. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	26
1.7. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamalar Aşınma ve Tribolojik Özellikleri.....	27
1.8. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Uygulama Alanları.....	28
BÖLÜM 2.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
2.1. Giriş.....	30
2.2. Deneysel Prosedür.....	32
2.2.1. Ni-Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplama Banyoları.....	32

2.2.2. Ni-SiC Kompozit Kaplama Banyoları.....	32
2.2.3. Ni-SiC-Al ₂ O ₃ Hibrit Kompozit Kaplama Banyoları.....	33
2.2.4. Ni-hBN Kompozit Kaplama Banyoları.....	34
2.2.5. Ni-Al ₂ O ₃ -hBN Hibrit Kompozit Kaplama Banyoları.....	35
2.2.6. Ni-Al ₂ O ₃ -PTFE Hibrit Kompozit Kaplama Banyoları.....	36
2.2.7. Zeta Potansiyeli Çalışmaları.....	37
2.2.8. Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
2.2.9. Mikrosertlik Çalışmaları.....	37
2.2.10. Sürtünme ve Aşınma.....	37
2.2.11. Isıl Genleşme.....	38
2.2.11. Özdirenç.....	39

BÖLÜM 3.

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	40
3.1. Ni-Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplamalar.....	40
3.1.1. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	40
3.1.2. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda seramik parçacık derişikliğin etkisi.....	43
3.1.3. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun etkisi.....	45
3.1.4. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının mikrosertlik üzerine etkisi.....	48
3.1.5. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının tane boyutu üzerine etkisi.....	49
3.1.6. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının örgü bozunumu üzerine etkisi.....	51
3.1.7. Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi.....	54
3.1.7.1. Yüzey aktif madde derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi.....	54
3.1.7.2. Çözeltideki parçacık derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi.....	57

3.1.7.3. Akım Yoğunluğunun aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi.....	60
3.2. Ni-SiC Kompozit Kaplamalar.....	63
3.2.1. Ni-SiC kompozit kaplamalarda karıştırma hızının etkisi.....	63
3.2.2. Ni-SiC kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	64
3.2.3. Ni-SiC kompozit kaplamalarda çözeltideki parçacık derişikliğin etkisi.....	65
3.2.4. Ni-SiC kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının mikrosertlik üzerine etkisi.....	68
3.2.5. Ni-SiC kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının örgü bozunumu üzerine etkisi.....	69
3.2.6. Ni-SiC kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi.....	70
3.2.6.1. Yüzey aktif madde derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi.....	70
3.2.6.2. Çözeltideki parçacık derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi.....	74
3.3. Ni-SiC-Al ₂ O ₃ Hibrit Kompozit Kaplamalar.....	77
3.3.1. Ni-SiC-Al ₂ O ₃ hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	77
3.3.2. Ni-SiC-Al ₂ O ₃ hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi.....	80
3.3.3. Ni-SiC-Al ₂ O ₃ hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi.....	81
3.4. Ni-hBN Kompozit Kaplamalar.....	84
3.4.1. Ni-hBN kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	84
3.4.2. Ni-hBN kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi.....	87
3.5. Ni-Al ₂ O ₃ -hBN Hibrit Kompozit Kaplamalar.....	88

3.5.1. Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi.....	88
3.5.2. Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi.....	91
3.5.3. Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğininun sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi.....	92
3.6. Ni-Al ₂ O ₃ -PTFE Hibrit Kompozit Kaplamalar.....	94
3.7. Isıl Genleşme Çalışmaları.....	95
3.8. Özdirenç Çalışmaları.....	97
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR.....	98
4.1. Ni- Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplamaları.....	98
4.2. Ni-SiC Kompozit Kaplamaları.....	100
4.3. Ni- SiC-Al ₂ O ₃ Kompozit Kaplamaları.....	101
4.4. Ni-hBN Kompozit Kaplamaları.....	102
4.5. Ni- Al ₂ O ₃ -hBN Kompozit Kaplamaları.....	102
4.6. Ni- Al ₂ O ₃ – PTFE Kompozit Kaplamaları.....	103
BÖLÜM 5.	
GENEL SONUÇLAR.....	103
REFERANSLAR.....	104

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [9].....	21
Şekil 1.2.	Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelere bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB) c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit) [12].....	22
Şekil 1.3.	Ni-Co/Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların a) ısı genleşme katsayısı b) ısı iletkenliği [25].....	26
Şekil 2.1.	Kaplama düzeneğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.2.	Isıl genleşme katsayısı ölçümünün şematik gösterilişi.....	38
Şekil 3.1.	A3 kodlu banyodan elde edilen koyu (a) ve açık renk (b) bölgelerin EDS analizleri.....	40
Şekil 3.2.	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)	40
Şekil 3.3.	a)Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiğı b) Yüzey aktif madde derişikliği – Zeta potansiyeli ilişkisi.....	42
Şekil 3.4.	A3 kodlu banyodan elde edilen kaplamaya ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (hacimce % 5,88 Al ₂ O ₃).....	42
Şekil 3.5.	Parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ 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).....	44
Şekil 3.6.	a) Parçacık derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiğı b) Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi.....	45

Şekil 3.7.	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).....	46
Şekil 3.8.	Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama içerisine giren Al ₂ O ₃ miktarı grafiği.....	47
Şekil 3.9.	Ni-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a) çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğuna (c) bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri (kaplamaya giren parçacık miktarları hacimce % olarak verilmiştir.).....	48
Şekil 3.10.	Ni- Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutu değişimi grafikleri (kaplamaya giren parçacık miktarları hacimce % olarak verilmiştir.)	51
Şekil 3.11.	Ni- Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğu (c) - % Bozunum ilişkisi.....	52
Şekil 3.12.	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).....	54
Şekil 3.13.	a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği.....	56
Şekil 3.14.	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)	57

- Şekil 3.15. Parçacık derişikliğinin 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) 58
- Şekil 3.16. a) Parçacık derişikliğinin etkisinin incelendiği kaplamalara ait hacimce % Al₂O₃ miktarı – Aşınma hızı grafiği b) Çözeltideki parçacık (Al₂O₃) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği..... 58
- Şekil 3.17. Parçacık derişikliğinin 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)..... 60
- Şekil 3.18. 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)..... 61
- Şekil 3.19. a) Akım yoğunluğu – Aşınma hızı grafiği b) Akım yoğunluğu – Sürtünme katsayısı grafiği..... 62
- Şekil 3.20. 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) 62
- Şekil 3.21. Karıştırma hızının etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 250 rpm (D1), b) 650 rpm (D2)..... 63

Şekil 3.22.	Yüzey aktif madde (CTAB) etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0 mg/l (E1), b) 100 mg/l (E2), c) 200 mg/l (E3), d) 300 mg/l (E4) and e) 400 mg/l (E5)	64
Şekil 3.23.	a) CTAB derişikliği – Zeta potansiyeli ilişkisi b) CTAB derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren SiC miktarı grafiği.....	65
Şekil 3.24.	Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri; a) 5 g/l SiC, b) 10 g/l SiC, c) 20 g/l SiC and d) 30 g/l SiC.....	66
Şekil 3.25.	a) özeltideki parçacık derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren SiC miktarı grafiği b) özeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi.....	67
Şekil 3.26.	a) CTAB derişikliğinin ve b) özeltideki parçacık derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi.....	69
Şekil 3.27.	a) CTAB derişikliğinin ve b) özeltideki parçacık derişikliğinin nikel matrisin örgü bozunumu üzerine etkisi.....	69
Şekil 3.28.	CTAB derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SED); a) 0 mg/l CTAB (hacimce %1.26 SiC), b) 100 mg/l CTAB (hacimce %1.67 SiC), c) 200 mg/l CTAB (hacimce %8.47 SiC) d) 300 mg/l CTAB (hacimce %10.05 SiC) e) 400 mg/l CTAB (hacimce %11.37 SiC)	71
Şekil 3.29.	a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği.....	72

Şekil 3.30.	CTAB derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0 mg/l CTAB (hacimce % 1.26 SiC), b) 100 mg/l CTAB (hacimce % 1.67 SiC), c) 200 mg/l CTAB (hacimce % 8.47 SiC) d) 300 mg/l CTAB (hacimce % 10.05 SiC) e) 400 mg/l CTAB (hacimce % 11.37 SiC).....	73
Şekil 3.31.	Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 5 g/l SiC (hacimce % 4,1 SiC), b) 10 g/l SiC (hacimce % 4,54 SiC), c) 20 g/l SiC (hacimce % 10,05 SiC) and d) 30 g/l SiC (hacimce % 9,32 SiC).....	74
Şekil 3.32.	a) Çözeltideki parçacık derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Çözeltideki parçacık derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği	75
Şekil 3.33.	Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 5 g/l SiC (hacimce % 4,1 SiC), b) 10 g/l SiC (hacimce % 4,54 SiC), c) 20 g/l SiC (hacimce % 10,05 SiC) ve d) 30 g/l SiC (hacimce % 9,32 SiC).....	76
Şekil 3.34.	Ni-SiC-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4)	77
Şekil 3.35.	Şekil 3.34 b’de verilen Ni-SiC-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 2 nolu nokta, b) 3 nolu nokta.....	78
Şekil 3.36.	Yüzey aktif madde derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiği.....	79
Şekil 3.37.	Ni-SiC-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri.....	80

Şekil 3.38.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-SiC-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x25, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4).....	82
Şekil 3.39.	a) Yüzey aktif madde derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği.	82
Şekil 3.40.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-SiC-Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4)....	83
Şekil 3.41.	Ni-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 100 mg/l HPB, b) 200mg/l HPB, c) 300mg/l HPB ve d) 400mg/l HPB.....	84
Şekil 3.42.	Ni-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (300mg/l HPB) a) 1000X b) 3000X c) 5000X.....	85
Şekil 3.43.	Şekil 3.41 d' de verilen Ni -hBN kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 1 nolu nokta, b) 4 nolu nokta.....	86
Şekil 3.44.	Yüzey aktif madde derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiği.....	87
Şekil 3.45.	Ni-hBN kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafiği.....	88
Şekil 3.46.	Ni-Al ₂ O ₃ -hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0mg/l HPB (H1), b) 100mg/l HPB (H2), c) 200mg/l HPB (H3) ve d) 300mg/l HPB (H4).....	89
Şekil 3.47.	Şekil 3.46d'de verilen Ni-Al ₂ O ₃ -hBN kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 1 nolu nokta, b) 2 nolu nokta.....	90
Şekil 3.48.	Yüzey aktif madde derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiği.....	91

Şekil 3.49.	Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafiği.....	91
Şekil 3.50.	Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x25, SEI); a) 0mg/l HPB, b) 100mg/l HPB, c) 200mg/l HPB ve d) 300mg/l HPB.....	92
Şekil 3.51.	a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği.....	93
Şekil 3.52.	Yüzey aktif madde derişikliğinin Ni-Al ₂ O ₃ -hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma özelliklerine etkisini gösteren SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0mg/l HPB, b) 100mg/l HPB, c) 200mg/l HPB ve d) 300mg/l HPB.....	94
Şekil 3.53.	Ni, Ni-Al ₂ O ₃ (hacimce %11,74 Al ₂ O ₃) ve Ni-SiC (hacimce % 10,05 SiC) kompozit kaplamalara ait a) sıcaklık artışı genleşme ve b) sıcaklığa bağlı CTE eğirleri.....	96
Şekil 3.54.	Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al ₂ O ₃ (B) ve Ni-SiC(F) kompozit kaplamalara ait öz direnç değerleri (% değerleri kaplama tabasındaki hacimce parçacık miktarını göstermektedir)	97

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Al ₂ O ₃ nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	32
Çizelge 2.2.	SiC nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	33
Çizelge 2.3.	SiC ve Al ₂ O ₃ nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	34
Çizelge 2.4.	hBN parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	35
Çizelge 2.5.	Al ₂ O ₃ ve hBN nano parçacıkları ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	35
Çizelge 2.6.	PTFE ve Al ₂ O ₃ nano parçacıkları ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları.....	36

ÖZET

Bu çalışma kapsamında; Ni-Al₂O₃, Ni-SiC, Ni-SiC-Al₂O₃, Ni-hBN ve Ni-Al₂O₃-hBN metal matrisli kompozit kaplamalar, nano parçacıklar içeren geliştirilmiş bir watt's tipi kaplama banyosu kullanılarak doğru akım kaplama yöntemiyle elde edilmiştir. Çözeltideki nano parçacık miktarı, yüzey aktif madde miktarı, akım yoğunluğu ve karıştırma hızı çarpanlarının optimize edilerek topaklanmamış 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. Kaplamaların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışını difraksiyonu (XRD) imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamaların sertliği Ni matris içerisindeki parçacık hacmine bağlı olarak; Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalar için 402-551 HV, Ni-SiC kompozit kaplamalar için 338-571 HV arasında ölçülmüştür. Yüzey aktif maddelerin zeta potansiyeline etkisi, Ni matris içerisindeki nano parçacıklarının biriktirilmesi ve dağılımına etkileri incelenmiştir. Kaplama tabakasında artan SiC parçacık miktarı ile aşınma dayanımının arttığı anlaşılmıştır.

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

ABSTRACT

In the present work; Ni-Al₂O₃, Ni-SiC, Ni-SiC-Al₂O₃, Ni-hBN and Ni-Al₂O₃-hBN metal matrix composite (MMC) coatings were prepared from a modified Watt's type electrolyte containing nano-SiC particles by direct current (DC) plating method. It was aimed to develop optimum process parameters of SiC content, surfactant quantity, current density and stirring speed 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. 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 402-551 Hv for Ni-Al₂O₃ composites and 338 – 571 Hv for Ni-SiC composites depending on the particle volume in the Ni matrix. The effects of the surfactant on the zeta potential, co-deposition and distribution of nano particles in nickel matrix were investigated. The wear resistance was found to increase with increasing particle content at the deposited layer.

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

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kompozit malzemelerin ilk gelişiminden beri bugüne değin süregelen amaç, herhangi bir malzemenin tek başına sergileyemeyeceği özelliklerin bir kombinasyonunu elde etmek, farklı malzemelerin kombinasyonu ile mekaniksel, kimyasal, manyetik, optik ve elektriksel özellikleri iyi olan kompozit bir katı üretebilmek olmuştur. Farklı malzemelerin kombinasyonu ile geniş mekaniksel, kimyasal, manyetik, optik ve elektriksel özellikleri iyi olan kompozit bir katı üretebilmektir. Bütün bu özellikler, kompozit bir malzemenin matriks evreleri ile bu yapıda dağıtılmış olan katılara bağlı olmaktadır. Dağıtılmış evre olarak seramik parçacıklarını içeren metal matriksli kompozitler, özellikle aşınma ve sürtünmeye karşı dayanım amaçlı olarak mühendislik alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadırlar.

Parçacık takviyeli metal matriks kompozitleri hazırlamak için birçok metot mevcuttur. Bununla birlikte en yaygın kullanılanı kompozit kaplamadır. Bu metot yoluyla bir metal matriks içine parçacıkların katılması, elektrikli ve elektriksiz kaplama olmak üzere iki farklı tekniğe dayanmaktadır(SHRESTA, 2004).

Parçacık takviyeli metal matriks kompozitleri hazırlamak için birçok metot mevcuttur. Bununla birlikte en yaygın kullanılanı kompozit kaplamadır. Kompozit kaplama, bir metal ya da alaşım matriks içerisinde, mikron ya da mikron altı polimerik, metalik yada metalik olmayan bileşik yada parçacıkların birlikte biriktirildikleri bir metottur. Bu tür kaplamalar, yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF) ısıl püskürtme, plazma püskürtme, lazerle giydirme, sıcak izostatik presleme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yönteminin kombinasyonu gibi tekniklerle üretilmiştir (STROUMBOULI, 2005). Kompozit kaplamalar metallerin aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır.

Elektrolitik olarak kompozit kaplama mikron veya nano boyutlardaki parçacıkların bir kaplama çözeltilisine ilave edilip, bu parçacıkların katotta alaşım ya da metal matriks ile birlikte çöktürülmesi ile elde edilir (STROUMBOULI, 2005, DONG, 2006).

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 (SHRESTA, 2004, STROUMBOULI, 2005, DONG, 2006, WANG, 2003). 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 parçacıkları da sürtünme katsayısını azaltmak suretiyle kompozit yüzeyini yapışkan olmayan hale getirmek içinde kullanılmaktadır (WANG, 2003).

Bu yöntemle kompozit kaplama; düşük kurulum ve işletme maliyeti, uygulama sıcaklığının düşük olması, işlem çarpanlarının kolay kontrol edilebilmesi avantajları nedeniyle daha ucuz ve cazip bir yöntem olarak gözükmektedir (STROUMBOULI, 2005, DONG, 2006). Bu metot yoluyla bir metal matriks içine parçacıkların katılması, akımlı ve akımsız kaplama olmak üzere iki farklı tekniğe dayanmaktadır (GER, 2004, LAMPKE, 2006).

Metal olmayan katkıların ve metal evrelerinin 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 (WANG, 2003).

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. Süreç süresince çözünmez yapıdaki malzemeler, geleneksel bir kaplama elektrolitinde askıda bırakılır ve büyüyen metal filmde tutulur. İkinci evre malzeme toz, fiber veya kapsüllü parçacıklar olabilir. Kaplama tabakasında bulunan ikincil evre 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 (elektriksel 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 evre malzeme, nanometrik boyuta kadar gitgide küçülen ebatta olma zorunluluğundadır. Böylece, ince olarak dağıtılmış parçacıkların elektro çöktürme (elektrodeposition) süreciyle bir metal matriks içinde biriktirilmesi, kaçınılmaz olarak yeni nesil kompozitlerin yolunu açacaktır. Ayrıca, parçacık boyutundaki düşmenin aşınma direncini artı yönde etkilediği de bilinmektedir (GER, 2004).

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 süreci 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 evre 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 mikron altı ve nano boyutlu parçacıklar, malzeme özellikleri için avantajlı olsalar da, maalesef topak olma eğilimindedirler. Bundan

dolayı, elektrolitik kaplama süresince Watts solüsyonu içerisindeki parçacıklar yeterli şekilde disperse edilmelidirler. Parçacıkların çökmesini önlemek için kullanılan manyetik karıştırmaya ilave olarak, topaklanmaya 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 çözüldüden 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 süreci kimyasal kontrollü sürece çevirir (LAMPKE, 2006).

1.2. Zeta Potansiyeli

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

Parçacık yüzeyindeki yük miktarı önemli bir parçacık karakteristiğidir. Çünkü yük miktarı çoğu kez süspansiyonun veya emülsiyonun özelliklerini belirlemektedir (<http://www.colloidal-dynamics.com>, 2007, <http://www.zeta-meter.com>, 2007, O'BRIEN, 2002). Süspansiyonu ve yükleri kontrol altında tutmak gereklidir. Fakat yüzey yüklerinin direk ölçümü kolay değildir. İşte bu sebeple zeta potansiyeli ölçüm yöntemi kullanılmaktadır.

Parçacık-parçacık etkileşimi, kolloidal süspansiyonların karakteristiğini belirlemedeki en önemli unsurdur. En önemli kuvvetlerden biri de elektro kinetik itici güçtür. Genellikle sıvı içindeki parçacıkların 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 parçacıkların 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.

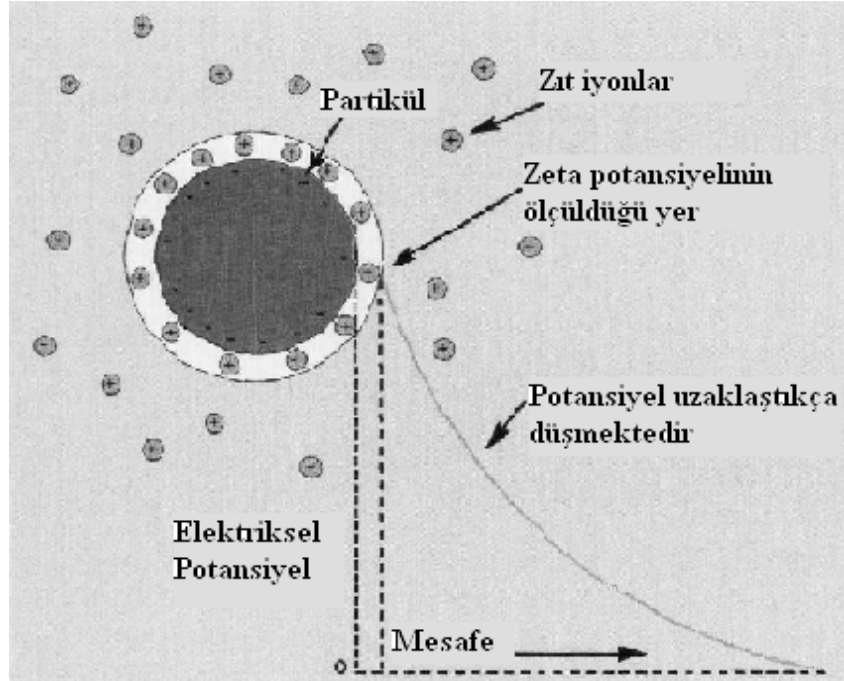
Zeta potansiyeli; her kolloid yüzeyi arasındaki elektriksel voltaj farklılığına verilen isimdir. Yüzey yüklerinden kaynaklanan potansiyel, süspansiyonu modifiye etmek için yapılan çalışmaların açık ve direk bir ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümleri rutin süreçler ve ileri araştırma konularında kalite kontrol ölçümleri için kullanılabilir. Bu sebeple; mikroskobik boyutlardaki bir sistemi incelerken ve parçacıklar 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 parçacıkların 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 parçacığın 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 (<http://www.zeta-meter.com>, 2007, O'BRIEN, 2002).

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 (Şekil 1.1). İki tane,

çift tabakaları birbirine değecek kadar yaklaştığında, taneler birbirini iter. Bu elektrostatik kuvvetin gücü, zeta potansiyeline bağlıdır.



Şekil 1.1. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli (O'BRIEN, 2002)

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 konsantre 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.

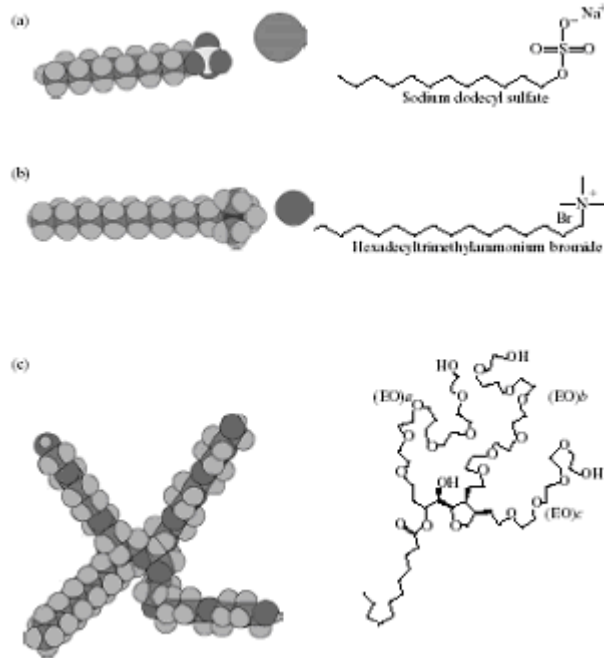
Zeta potansiyeli, yüzey şarj yoğunluğu ile çift tabakanın kalınlığına bağlıdır. Yüzey şarj yoğunluğu, sırayla, yüzey yüküne göre belli bir çekimi olan iyonlara ve çözelti içerisindeki potansiyeli belirli iyonların derişikliğine bağlıdır. Birçok seramik sistemlerde, H^+ iyonu potansiyel belirleyici olup, 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 yapılır. Polimerlerin tane yüzeyine adsorbsiyonu zeta potansiyelini artırır. Zeta potansiyeli, en uygun katkı miktarını belirlemek amacıyla da kullanılabilir (O'BRIEN, 2002).

1.3. 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(http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_aktif_madde,2008,<http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>, 2008). Şekil 1.2'de farklı bazı yüzey aktif madde türlerinin tipleri örneklenmektedir (GOODWIN, 2004).



Şekil 1.2. Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelere bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB) c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit) (GOODWIN, 2004)

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 çözeltilerde negatif (-) yüklü iyon içerirler. Katyonik yüzey aktif maddeler ise çözeltilerde pozitif (+) yüklü iyon içerirler (<http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>, 2008).

1.4. Üretim Metotları

1.4.1. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Akımsız Kaplamalar

Akımsız nikel kaplama ile parçacık durumunda kompozit biriktirme 1960' lara dayanmaktadır (KAYA, 2007). Akımsız kompozit kaplama, parçacıkların süspansiyonuyla beraber

geleneksel indirgeme reaksiyonunu kullanır. Çözünmeyen parçacıkların çözeltiye, kaplamayla birlikte birikmek üzere katılmasıyla elde edilirler. Banyo termodinamik olarak kararsız ve homojen ayrışmalara (bozunmalara, dekompoze) meyilli olmasına rağmen, küçük parçalara ayrılmış katı parçacık halindeki malzeme akımsız kaplama banyosuna eklenir ve dağıtılır. Bu dağıtılmış parçacıklar filtre edilmez. Bu türden parçacıkları banyoya katılması banyo kararlılığını etkileyecektir. Bu dağıtılmış parçacıkların banyoya eklenmesi yaklaşık 100000 cm²/lt' lik ilave bir yüzey alanı yüklenmesi demektir. Yani bu miktar geleneksel AN kaplamada tercih edilen yük miktarının yaklaşık 800 katına karşılık gelir (DONG, 2006). Kendiliğinden kararsız yüzey alanına bağımlı kaplama banyosu ile çözünmeyen parçacıkların yarattığı olağanüstü yüzey alanı yükü arasındaki bu doğal uyumsuzluk, banyoya bu konuda birtakım patentlere de konu olan parçacık dengeleyicileri (PMS) denen bazı kimyasalların hassas oranlarda ilave edilmesiyle aşılmıştır. Bu patentlerde açıklanan yöntemler tozların zeta potansiyellerini değiştirerek kompozit AN kaplamalarını ticari olarak geçerli hale getirebilmiştir. Zeta potansiyelleri elektrostatik yük ile ilgili bir etkidir (DINI, 1993). Kaplamayla enerji ve doğal kaynaklar korunarak, gelişmiş aşınma direnci ve yağlayıcılık özelliği elde edilir. Akımsız kompozit kaplama ile çözelti işleme (kullanma) (solution handling) ve israf problemleri aynı zamanda aşınma uygulamalarında kullanılan stratejik malzemelere (krom gibi) olan güven azaltılmıştır.

Bu teknolojiye, takviye parçacık boyutu yaklaşık olarak 10 µm' ye kadar uygun olmaktadır. Fakat parçacık boyutu ile ilgili bir alt sınır söz konusu değildir. Örneğin hassas karşı parçalarla temasın söz konusu olduğu ve buna bağlı olarak çok düşük yüzey pürüzlülüğü ve yüksek aşınma direncinin istendiği bir uygulamaya nanometre boyutunda elmas tozlarla erişilebildiği gözlenmiştir (GÜLMEZ, 2004).

1.4.2. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Akımlı Kaplamalar

Kompozit kaplama, 1962'de Grazon 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 (DONG, 2003, LAMPKE, 2006).

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.

Süreç süresince çözünmez yapıdaki malzemeler, geleneksel bir kaplama elektrolitinde askıda bırakılır ve büyüyen metal filmde tutulur. İkinci evre malzeme toz, fiber veya kapsüllü parçacıklar olabilir. Kaplama tabakasında bulunan ikincil evre 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 (elektriksel olarak birlikte biriktirme-çöktürme) metodu ile üretilmektedirler.

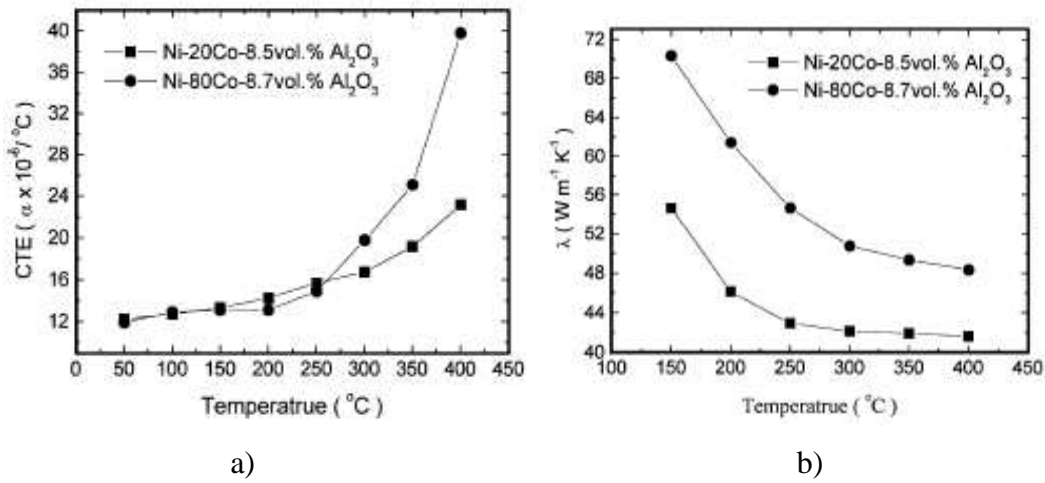
Akımlı elektrolitik nanokompozit üretiminde kaplamadaki parçacık miktarını arttırmanın çok çeşitli yolları bulunmaktadır; metal katyonik katalizör ilavesi (WANG, 2005), organik yüzey aktif maddeler ilavesi (GER, 2004, CHEN, 2006), ultrasonik müdahale (LEE, 2007) ve uygulanan akım tipini değiştirmek (CHANG, 2006, CHEN, 2006) gibi. Bütün bu metotların arasında anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kullanımı nanokompozit kaplamadaki biriken parçacık miktarını diğerlerine nazaran önemli miktarda arttırmaktadır. Bununla beraber, aşırı yüzey aktif madde kullanımı katot alanını azaltacak ve kaplamanın daha gevrek olmasına neden olacaktır (FENG, 2008).

1.5. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Fiziksel Özellikleri

Nikel matris içerisine ilave edilen silisyum karbür nano parçacıkları kompozit kaplamanın ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerini iyileştirirler (ABDEL, 2009, FAN, 2006).

Shaigan ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada (SHAIGAN, 2008) ilave edilen LaCrO₃ ile kaplamanın öz direncinin düştüğünü tespit etmişlerdir. çalışma sonucunda stabil bir düşük alan öz direnci (0,005Ω cm²) elde edilmiştir.

Wu ve arkadaşları (WU, 2004) 2004 yılında Ni-Co-Al₂O₃ kompozit kaplamaların ısı özelliklerini incelemişlerdir. İncelemeler için Ni-20Co-%8,5 Al₂O₃ ve Ni-80Co-%8,7 Al₂O₃ kompozisyonlarında iki farklı kompozit kaplama ile yapılmıştır. Sıcaklık 250 °C'den düşük olduğu zaman her iki kaplamanın da ısı genleşme katsayılarının neredeyse eşit olduğu, bu sıcaklığın üstünde ise Ni-80Co-%8,7 Al₂O₃ kompozisyonunun daha yüksek değerler ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 1.3a). Isıl iletkenlik değerlerinin ise Ni-80Co-%8,7 Al₂O₃ kompozisyonunda genelde daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 1.3b).



Şekil 1.3. Ni-Co/Al₂O₃ kompozit kaplamaların a) ısı genleşme katsayısı b) ısı iletkenliği (WU, 2004)

1.6. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Kompozit kaplamalar eşsiz özellikleri içerdikleri parçacığa bağlıdır ve bu parçacıklar orijinal metal veya alaşımlarının özelliklerini oldukça arttırabilirler. Örneğin; alümina Cu-Al₂O₃, Ni-SiC ve Ni-Al₂O₃ sistemlerinde olduğu gibi sertlik ve aşınma direnci özelliklerini oldukça arttırırlar (CHAN, 2004, HOU, 2006, DINI, 1993, BOZDANA, 2005). En yüksek çekme ve akma gerilmesi değerleri biriken partikül miktarına bağlı olarak metalik nikel ile kıyaslandığında neredeyse iki kat artmıştır (BERK, 2004, HU, 2004). Aşınma direncinin de aynı şekilde artan sert parçacık içeriği ile arttığı saptanmıştır (KAYA, 2007). Parçacık içeren elektrolitik nikelin sünekliği saf nikel nazaran daha düşüktür. Ancak kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda tavlanması daha sünek olmalarını sağlamakla birlikte mukavemetlerini düşürmektedir.

1989'da, Greco elektrolitik kompozitlerin oluşumu ve özellikleri üzerine iki inceleme yayınlamıştır. Çalışmada krom oksit, krom karbür, alümina, grafit, elmas, silisyum karbür ve titanya parçacıkları hem nikel, hem de bakır matris ile incelenmiştir. Parçacık derişikliğinin artışı ile elektrokompozitlerin sertliğinin ve mukavemetinin arttığı, ancak bununla beraber sünekliğinin düşüp gevrekliğinin arttığı bildirilmiştir (GARCIA, 2001, POMPEI, 2009). 1991 ve 1995'de, Verelst ve diğerleri nikel-alümina kompozitlerde artan sertlik ve mukavemetin yanında düşen uzama özelliklerini gözlemlemişlerdir. Ayrıca mikron-altı parçacıkların olması durumunda kırılmanın daha düşük olduğunu ve bununla Hall-Petch yasasına göre tane büyümesinin engellenmesinden doğan sertlik artışı etkisine dayandığını belirtmişlerdir (HOU, 2002).

2007 yılında Srivastava ve arkadaşları (SRIVASTAVA, 2007) nanoparçacık içeren kompozit kaplamalardaki sertlik artışının tane incelmelerinden kaynaklanan Hall-Petch sertlik artış mekanizması ile yüksek miktarda parçacık birikmesinin neden olduğu Orowan sertlik artış mekanizmalarının bir kompozisyonu olduğunu ortaya koymuştur.

Yapılan birçok çalışmada seramik parçacıkların kaplamadaki hacimsel oranının artmasıyla mikro sertlik değerlerinde artış gözlemlemişlerdir (ZHOU, 2007, LI, 2005). Wu ve arkadaşları (WU, 2004) Co-Ni/Al₂O₃ sisteminde 320 Hv'den 600 Hv'ye, Yao ve arkadaşları (YAO, 2007) ise Ni-W/SiC sisteminde 500 Hv'den 711 Hv değerine artış elde etmişlerdir.

Wu ve arkadaşlarının 2002 yılında yayınladıkları çalışmada, seramik parçacıkların katot yüzeyinde absorbe edilmesi ile akım veriminin düştüğü ve depozit tabakada hidrojen miktarının önemli ölçüde arttığını ve ardından da hidrojenin geri bırakılmasıyla iç gerilimin arttığını bildirmiştir. İç gerilmelerin giderilmesi için 200 °C' in üzerinde bir ısıl işlem gerektiğini öngörmüşlerdir (WU, 2004).

1.7. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamalar Aşınma ve Tribolojik Özellikleri

Nano seramik parçacık takviyeli nikel kompozit kaplamalar ile ilgili literatürde var olan genel yargı, kaplama tabakasında biriken nano parçacık miktarı arttıkça aşınma hızının düştüğü yönündedir (FENG, 2008, HOU, 2002, SRIVASTAVA, 2007). Takviye parçacıkları yalnızca

aşındırıcı yüzey ile kaplama arasındaki direkt temasını azaltmaz aynı zamanda Orowan etkisini de meydana getirir (CHEN, 2006, SHRESTHA, 2001).

Kaplama tabakası içerisinde bulunan parçacıklar sertliği arttırlar ve dolaylı olarak da aşınma hızını düşürürler. Archard's önermesinin de belirttiği gibi sertlik ve aşınma hızı ters orantılıdır (ARUNA, 2009). Bununla beraber ilave edilen parçacıkların boyutu düştükçe aşınmaya karşı direncin arttığı da bildirilmiştir (GARCIA, 2001).

İyi aşınma direnci genellikle ince-kristalli mikroyapı ve artan mikrosertlikten kaynaklanır. Yapılan son çalışmalar nano-parçacık içeren elektrolitik kompozit kaplamaların matrislerinin de nano-yapılı olarak elde edildiğini ortaya koymuştur (BROOMAN, 2005). Stroumbouli ve arkadaşlarının (STROUMBOULI, 2005) yaptığı çalışmada kaplama tabakasına gömülen nano parçacıkların nikelin kristal büyümesini bozduğu ve böylece kristal boyutunu düşürüp sertliği dikkate değer bir ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Ayrıca Qu ve arkadaşları (QU, 2006) da ikinci evre olarak bulunan CeO₂ parçacıklarının nikel matrisin tane boyutunu düşürdüğünü elde etmişlerdir.

Yapılan çalışmalarda saf metal kaplama ile karşılaştırıldığında nano kompozit kaplamanın sürtünme katsayısının yaklaşık iki kat daha az ve daha stabil olduğu gözlemlenmiştir (WANG, 2005).

Literatürden elde edilen bilgilere göre seramik parçacık ile takviye edilmiş nikel matrisli elektrolitik nanokompozit kaplamaların aşınma izi morfolojisi genel olarak aşağıda açıklandığı gibidir. Aşınma izi boyunca koyu ve açık renkli bölgeler bulunmakta ve çizilme aşınmanın tipik bir göstergesi olan çizikler aşınma izi doğrultusunda saptanmaktadır, ayrıca aşınma izinin koyu bölgelerinde aşındırıcı karşı yüzeyden malzeme transferinin varlığının yanı sıra nikel oksit oluşumunu da gösteren aşınma ürünlerinin oluşturduğu bir tabaka bulunmaktadır (GARCIA, 2001).

1.8. Elektrolitik Nano Nikel Metal Matrisli Kompozit Kaplamaların Uygulama Alanları

Elektrolitik yöntemle üretilen nanokompozit kaplamalar son yıllarda oldukça fazla uygulama alanı bulmuştur. Bunlara örnek vermek gerekirse; motor silindirlerinin kaplanması, yüksek

basınç valfleri, kalıplar, müzik enstrümanlarının üretimi, matkap teçhizatları, otomobil aksesuarları, küçük uçak elektronikleri, mikroelektronik sistemler, duyarlılık mühendisliği uygulamaları, uzay araçları, tıbbi cihazlar, denizcilik, madencilik, tarım ve nükleer alanlar (GER, 2005, GARCIA, 2001, HOU, 2002).

Abdel Aal ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada ürettikleri nano TiO₂ seramik parçacıkları içeren nikel matrisli kompozit kaplamaları yakıt hücresi olarak kullanmayı denemişlerdir. Sonuç olarak kompozit kaplamaların saf metal kaplamalara göre, içerdiği korozyon direnci yüksek TiO₂ parçacıklar ve nikel matrisin nano boyutlu kristalleşmesinden dolayı sıvı yakıtın neden olduğu korozyona direncinin yüksek olduğu saptanmıştır (ABDEL, 2009).

Tjong ve arkadaşları (TJONG, 2004) yaptıkları çalışmada nanokompozit kaplamaların nano boyuttaki tane yapısının sağladığı yüksek sertlikleri nedeniyle kesme ve şekillendirme takımları, rulmanlar ve motor parçalarında kullanılmaya uygun olduklarını belirtmektedir. Ayrıca aynı çalışmada belirtildiği gibi yüksek mekanik ve tribolojik özellikleri nedeniyle MEMS (mikro-elektro-mekanik sistemler) uygulamalarında kompozit kaplamalar saf metal veya alaşım kaplamalara göre daha geniş bir kullanım bulmaktadırlar.

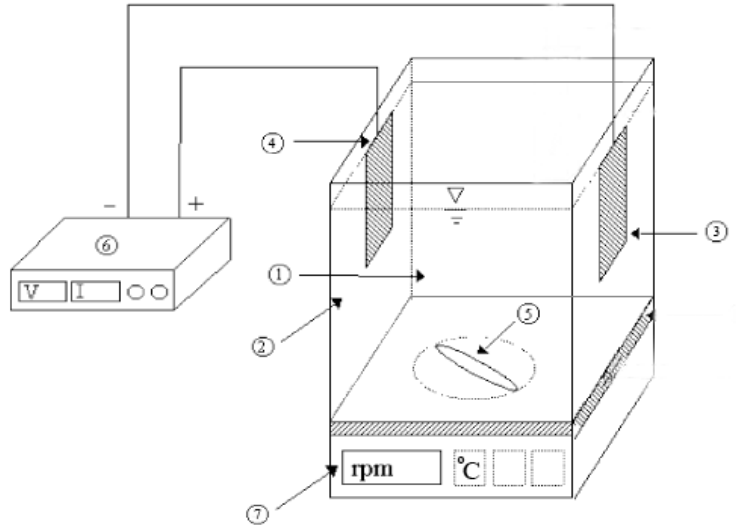
Teh ve arkadaşları (TEH, 2005) 2005 yılında ortaya koymuşlardır ki, nikel-nanokompozitler düşük sıcaklıkta üretilmeleri, iç gerilmelerinin ve üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle MEMS uygulamaların için eşsiz özellikler sergilemektedirler.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Nano seramik parçacık takviyeli Ni matrisli kompozitlerin üretilmesi konusunda literatürde çok değişik banyo bileşimleri ve şartları ile çalışıldığı görülmektedir. Spesifik bir banyo bileşiminin olmaması nedeniyle çalışmanın bu aşamasında da çok sayıda ön deneme yapılmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalardan yararlanılarak ve daha önceki çalışmalardan istifade edilerek belirlenen bileşimlerde hazırlanan banyo çözeltilerine, uygun derişiklikte seramik parçacıkların ilavesini müteakiben, 20 saat manyetik ve yarım saat ultrasonik karıştırma işlemi yapılmıştır. Kullanılan seramik parçacıkların boyutları, alümina için; ortalama 80 nm, silisyum karbür için ise 0,1-1 µm tane boyut aralıklarında seçilmiştir. parçacıkların elektrolit içinde karıştırılması işlemi yanında, kaplanacak parçalar alkaline ve asidik çözeltiler kullanılarak temizlenmiş ve akabinde askıda elektrolit içinde güç kaynağının (redresör) negatif ucuna bağlanmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltilerinin PH'ı uygun tampon çözeltileri kullanılarak istenilen seviye olan pH 4'e getirilmiştir. Kaplama esnasında, banyo bileşimine bağlı olarak banyo sıcaklığı, manyetik-ısıtıcı karıştırıcı vasıtasıyla 45-50 °C değerinde tutulmuştur. Kaplama esnasındaki karıştırma işlemi parçacık derişikliği ve banyo bileşimine bağlı olarak 250, 400 ve 650 dev./dk. hızlarında uygulanmıştır. Kaplama işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 2,1'de verilmiştir. Kaplama esnasında artı uç ve eksi uç birbirine paralel olacak şekilde tutulmuştur. Artı uç olarak 5x3cm boyutlarına sahip nikel, eksi uç olarak ise 3x2,5cm boyutlarında çelik altlıklar kullanılmıştır.

Bu aşamada yapılan çalışmalar alümina ve silisyum karbür takviyeli olmak üzere iki bölümde gerçekleştirilmiştir. Alümina takviyeli çalışmalarda yüzey aktif madde derişikliği, çözeltideki alümina miktarı ve akım yoğunluğunun; silisyum karbür takviyeli banyolarda ise karıştırma hızı, yüzey aktif madde derişikliği ile çözeltideki SiC miktarının etkileri araştırılmıştır.



Şekil 2.1. Kaplama düzeneğinin şematik gösterimi

2.2. Deneysel Prosedür

Elektrolitik nikel matrisli kompozit kaplama çalışmalarında çelik altlıklar kullanılmıştır. Belirtilen boyutlarda 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 derişikliğine sahip çözelti, asidik temizleme için ise hacimce % 40 HCl-% 60 H₂O derişikliğine 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 değışimini engellemek için tampon çözeltiler de kullanılmış ve kaplama esnasında sürekli olarak sıcaklık ve pH ölçümü yapılmıştır. Çalışmada tampon olarak borik asit (H₃BO₃) çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltisine ilave edilen seramik parçacıkların topaklanmasını önleme amacıyla, çözelti manyetik olarak karıştırıcıda ve ultrasonik homojenizatör cihazında karıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur.

2.2.1. Ni-Al₂O₃ Kompozit Kaplama Banyoları

Al₂O₃ takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem çarpanları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Al₂O₃ nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

	A				B				C			
Banyo Kodu	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
Nikel sülfat (Ni ₂ SO ₄ .6H ₂ O) (g/l)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Nikel Klorür (NiCl ₂ .6H ₂ O) (g/l)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Borik Asit (H ₃ BO ₃) (g/l)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexadecylpyridinium Bromide (HPB) (mg/l)	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>300</u>	200	200	200	200	200	200	200	200
Alümina (Al ₂ O ₃) (g/l)	10	10	10	10	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>	20	20	20	20
Ortalama parçacık boyutu (nm)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Sıcaklık (°C)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	3	3	3	3	3	3	3	3	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Çizelge 2.1’de verilen banyo bileşimleri alümina parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup burada A genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişiklikleri, B genel başlığında çözelti içerisine ilave edilen parçacık derişiklikleri, C genel başlığı altında ise farklı akım yoğunluklarının etkileri incelenmiştir.

2.2.2. Ni-SiC Kompozit Kaplama Banyoları

SiC takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem dataları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. SiC nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

Banyo Kodu	D		E					F			
	D1	D2	E1	E2	E3	E4	E5	F1	F2	F3	F4
Nikel sülfat (Ni ₂ SO ₄ .6H ₂ O) (g/l)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Nikel Klorür (NiCl ₂ .6H ₂ O) (g/l)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Borik Asit (H ₃ BO ₃) (g/l)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (g/l)	200	200	0	100	200	300	400	200	200	200	200
Silisyum Karbür (SiC) (g/l)	20	20	20	20	20	20	20	5	10	20	30
Ortalama parçacık boyutu (µm)	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Sıcaklık (°C)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	250	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Çizelge 2.2’de verilen banyo bileşimleri SiC parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup burada D genel başlığı altında verilen banyolarda farklı karıştırma hızları, E genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişiklikleri, F genel başlığında çözelti içerisinde ilave edilen farklı parçacık derişikliklerinin etkileri incelenmiştir.

2.2.3. Ni-SiC-Al₂O₃ Hibrit Kompozit Kaplama Banyoları

SiC ve Al₂O₃ takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem dataları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Banyo Kodu	G			
	G1	G2	G3	G4
Nikel sülfat ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	300	300	300	300
Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	50	50	50	50
Borik Asit (H_3BO_3) (g/l)	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,2	0,2	0,2	0,2
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (mg/l)	0	0	300	200
Hexadecylpyridinium Bromide (HPB) (mg/l)	0	200	0	150
Silisyum Karbür (SiC) (0,1-1 μm) (g/l)	10	10	10	10
Alümina (Al_2O_3) (80nm) (g/l)	10	10	10	10
pH	4	4	4	4
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm^2)	3	3	3	3
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	550	550	550	550
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2

Çizelge 2.3. SiC ve Al_2O_3 nano parçacıkları ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

Çizelge 2.3’de verilen banyo bileşimleri SiC ve Al_2O_3 parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup burada G genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişikliklerinin etkileri incelenmiştir.

2.2.4. Ni-hBN Kompozit Kaplama Banyoları

h-BN takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem çarpanları Çizelge 2.4.’de verilmiştir.

Çizelge 2.4.’de verilen banyo bileşimleri h-BN parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup BN genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişikliklerinin etkileri incelenmiştir.

Çizelge 2.4.. h-BN parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

Banyo Kodu	BN			
	BN1	BN2	BN3	BN4
Nikel sülfat ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	300	300	300	300
Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	50	50	50	50
Borik Asit (H_3BO_3) (g/l)	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexadecylpyridinium Bromide (HPB) (mg/l)	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>300</u>
Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN) ($1,83\mu\text{m}$) (g/l)	10	10	10	10
pH	4	4	4	4
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm^2)	5	5	5	5
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	550	550	550	550
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2

2.2.5. Ni- Al_2O_3 -hBN Hibrit Kompozit Kaplama Banyoları

Çizelge 2.5. Al_2O_3 ve h-BN nano parçacıkları ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

Banyo Kodu	H			
	H1	H2	H3	H4
Nikel sülfat ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	300	300	300	300
Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	50	50	50	50
Borik Asit (H_3BO_3) (g/l)	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexadecylpyridinium Bromide (HPB) (mg/l)	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>300</u>
Alümina (Al_2O_3) (80nm) (g/l)	10	10	10	10
Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN) ($1,83\mu\text{m}$) (g/l)	10	10	10	10
pH	4	4	4	4
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm^2)	5	5	5	5
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	400	400	400	400
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2

Al_2O_3 ve h-BN takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem dataları Çizelge 2.5’de verilmiştir. Çizelge 2.5’de verilen banyo bileşimleri Al_2O_3 ve h-BN parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup burada H genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişikliklerinin etkileri incelenmiştir.

2.2.6. Ni- Al_2O_3 -PTFE Kompozit Kaplama Banyoları

Al_2O_3 ve PTFE takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo türleri, bileşimleri ve işlem çarpanları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6. PTFE ve Al_2O_3 nano parçacık ilave edilmiş elektrolitik kaplama banyoları

Banyo Kodu	J									
	J1	J 2	J3	J 4	J 5	J6	J7	J8	J9	J10
Nikel sülfat ($Ni_2SO_4 \cdot 6H_2O$) (g/l)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Nikel Klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) (g/l)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Borik Asit (H_3BO_3) (g/l)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Sodyumdodecyl sülfat (g/l)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexadecylpyridinium Bromide (HPB) (mg/l)	0	100	200	300	0	0	0	0	300	300
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (g/l)	0	0	0	0	100	200	300	400	0	0
Alümina (Al_2O_3) (g/l)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Teflon (PTFE) (sıvı, ağırlıkça %60) (ml/l)	30	30	30	30	30	30	30	30	15	5
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Akım yoğunluğu (A/dm^2)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ultrasonik karıştırma süresi (saat)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Manyetik karıştırma süresi (saat)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Karıştırma hızı (devir/dakika)	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
Kaplama Süresi (saat)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Çizelge 2.6’da verilen banyo bileşimleri teflon ve alümina parçacık ilaveli kompozit kaplamalar için olup burada J genel başlığı altında verilen banyolarda farklı yüzey aktif madde derişikliklerinin etkileri incelenmiştir.

2.2.7. Zeta-potansiyel Çalışmaları

Zeta potansiyel ölçümlerinde Malvern marka Zetasizer Nano Series Nano-ZS model cihaz kullanılmıştır. Yapılan zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları, yüzey aktif madde derişikliğinin incelendiği A ve E başlıklı banyolarda yapılan kompozit kaplamalarda yapılmış olup, zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerle de yüzey aktif madde derişikliğinin zeta potansiyeli üzerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

2.2.8. 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 ölçülmüşlerdir. Ayrıca X-ışınları kırınım örgülerinden faydalanılarak örgü bozunumu ve matris tane boyutu hesapları yapılmıştır. X-ışını kırınım örgülerinde yer alan JCPDS/PDF kart numaraları nikel için 01-087-0712, Al₂O₃ için 99-000-0826 şeklindedir.

2.2.9. Mikrosertlik Çalışmaları

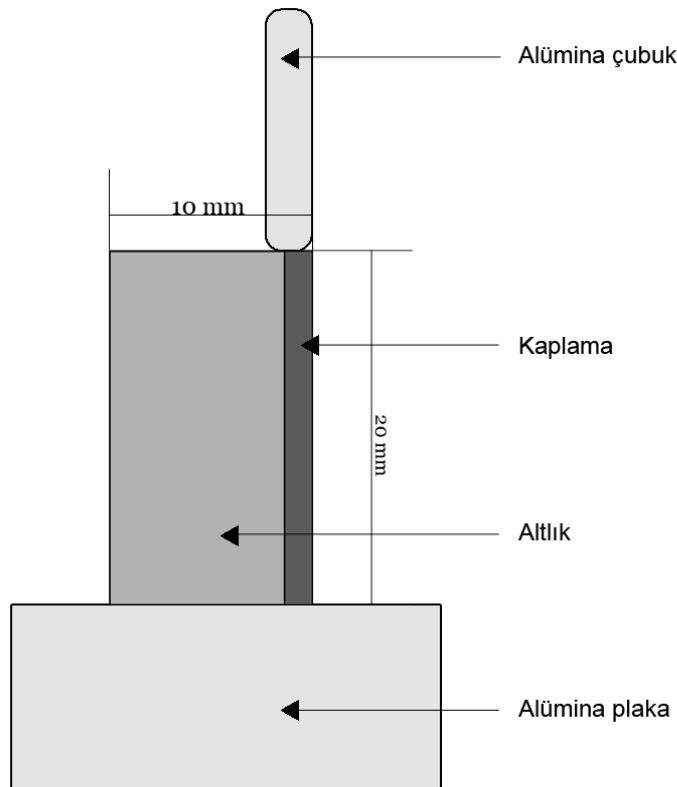
Farklı banyo bileşimlerinden elde edilen kaplamalara mikrosertlik çalışmaları uygulanmış olup, Leica VMHT marka cihazda gerçekleştirilen ölçümlerde, Chen ve arkadaşlarının da çalışmasında olduğu gibi 50 gramlık yükler 15 saniye süreyle uygulanmıştır (CHEN, 2006). Elde edilen izlerden sertlik değerleri okunmuştur. Her bir numuneye en az 5 adet ölçüm uygulanmış ve ortalamaları Vickers sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Ölçülen sertlik değerlerinin standart sapmaları da ayrıca hesaplanmıştır.

2.2.10. Sürtünme ve Aşınma

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

2.2.11. Isıl Genleşme

Isıl genleşme deneyleri UNITHERM MODEL 1161 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Isıl genleşme deneyleri Ni-Al₂O₃ ve Ni-SiC elektrolitik kompozit kaplama numunelerine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar grafik şeklinde verilmiştir. Isıl genleşme deneyleri 1°C/dk'lık hız ile 800°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Isıl genleşme çalışmaları için kompozit kaplanmış numuneler 10x20 mm ebatlarında kesilmiş ve ısı genleşme cihazına Şekil 2.2'de şematik olarak gösterildiği gibi yerleştirilmiştir. Alümina çubuklar Ni kaplanmış tabaka üzerine yerleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Isıl genleşme katsayısı ölçümünün şematik gösterilişi.

2.2.12. Özdirenç

Özdirenç ölçüm işlemleri, dört noktalı uç yöntemine göre ölçüm yapan PRO 4 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Özdirenç ölçme deneyleri Ni-Al₂O₃ ve Ni-SiC elektrolitik kompozit kaplama numunelerine uygulanmıştır.

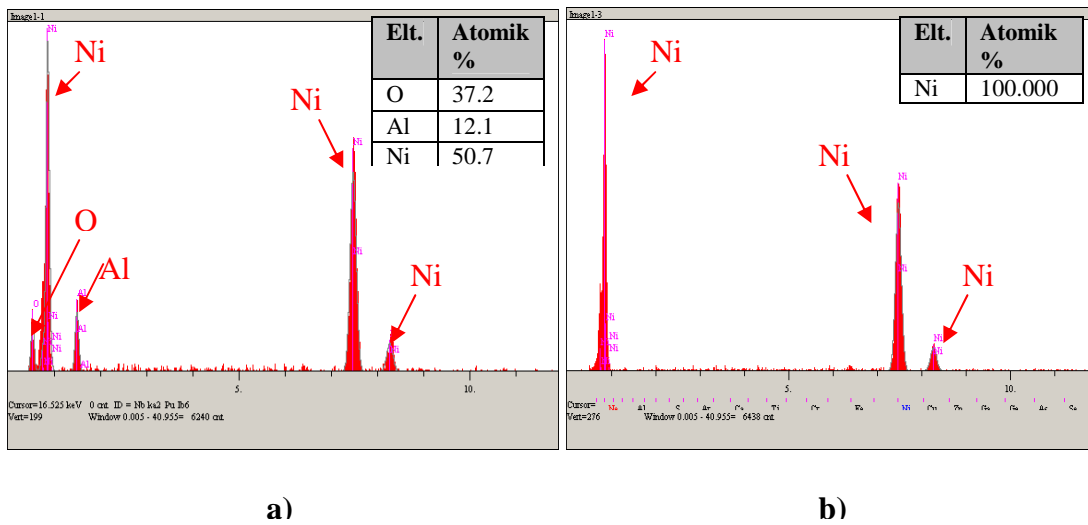
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Ni-Al₂O₃ Kompozit Kaplamalar

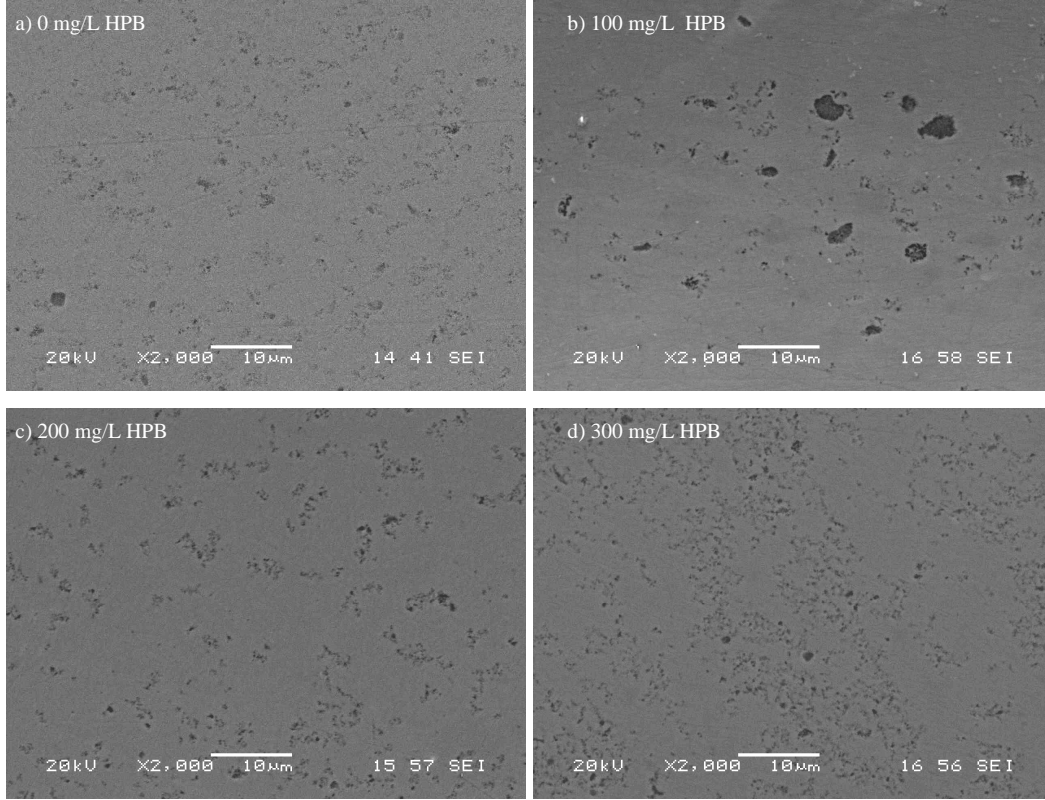
Konu ile ilgili yapılan literatür çalışmalarından faydalanılarak çok sayıda kaplama banyosu denenmiş ve bunlardan Çizelge 2.1’de verilen alümina parçacık takviyeli nikel kaplamaların karakterizasyonu çalışılmıştır. Alümina parçacık takviyeli kaplamaların üretilmesinde, 80 nm ortalama tane boyutuna sahip alümina parçacıklar kullanılmıştır.

3.1.1. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi

Çizelge 2.1’de verilen banyo bileşimlerinden A1, A2, A3 ve A4 kodlu banyolarda diğer çarpanlar sabit tutularak, yüzey aktif madde derişikliğinin 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 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’de verilen 2000 büyütmede kesitten elde edilen SEM görüntülerinde daha koyu renkli olarak görülen evrelerin nano Al₂O₃ seramik parçacık, açık renkli olarak görülen matris evrenin ise nikel esaslı olduğu EDS analizleri ile tespit edilmiştir (Şekil 3.1.).



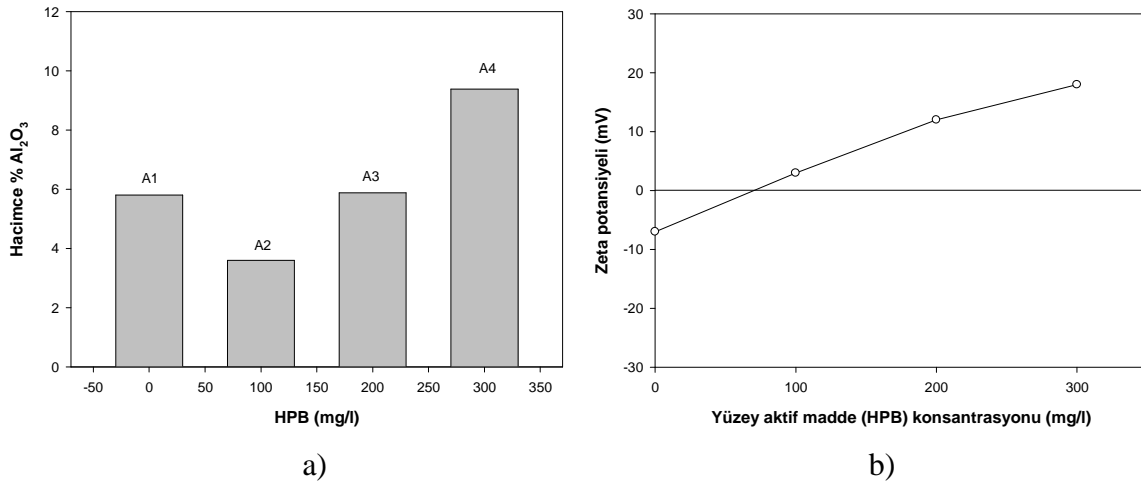
Şekil 3.1. A3 kodlu banyodan elde edilen koyu (a) ve açık renk (b) bölgelerin EDS analizleri



Şekil 3.2 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 derişikliğinin belirli bir değerin üzerine (yaklaşık 200 mg/l) ulaşmasıyla birlikte kaplama içerisine giren hacimce % Al₂O₃ miktarının arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca bu durum Şekil 3.3a'da verilen grafikte de açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra grafikten 100 mg/l HPB ilavesinin kaplama içerisine giren seramik parçacıkların miktarını olumsuz etkilediği, ayrıca Şekil 3.2.b'de verilen SEM görüntüsünden de bu miktardaki yüzey aktif madde derişikliğinde topaklanmanın önüne geçilemediği ve arttığı gözlemlenmiştir. Ancak yüzey aktif madde derişikliği 300 mg/l değerine ulaştığı durumda kaplama içerisine giren seramik parçacıkların arttığı ve kaplama içerisinde nispeten daha homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. Buradan da ilave edilen parçacık miktarına bağlı olarak parçacıkların yüzey alanına yetecek miktar yüzey aktif maddenin çözeltiye ilavesiyle, parçacıkların topaklanmanın da engellenebildiği aşıkardır. Böylece ortaya çıkan daha homojen parçacık dağılımı ve topaklanmamış yapının kaplama kalitesini de arttıran bir sonuç olduğu ileri sürülebilir. Artan yüzey aktif madde miktarının parçacık/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 (CHEN, 2006)

tarafından; kaplamaya giren parçacık miktarının artmasının, absorbe edilen moleküller veya iyonlar, dolayısıyla çözeltideki parçacıkların artan elektroforetik göçü sayesinde parçacıkların yüzey yüklerinin modifikasyonu ile ilgili olduğu şeklinde açıklanmıştır. Burada “absorbe edilen moleküller veya iyonlar” sözüyle kastedilmek istenen; çözeltideki seramik parçacıklar üzerine biriken yüzey aktif madde (HPB) molekülleridir. Çözeltiye ilave edilen HPB derişikliğinin artması ile doğal olarak seramik parçacıkların etrafını kaplayan HPB moleküllerinde de artma olmuştur. Böylece parçacıkların yüzey gerilimleri de artmaktadır. Bu yöntem ile seramik parçacıklar arasındaki topaklanma eğilimi önlenerek çözelti içerisindeki parçacıkların askıda kalması sağlanmıştır. Buna bağlı olarak da elektroliz sırasında askıda kalan parçacıkların nikel matris içerisinde birikmesi (electrodeposition) sağlanmaktadır.

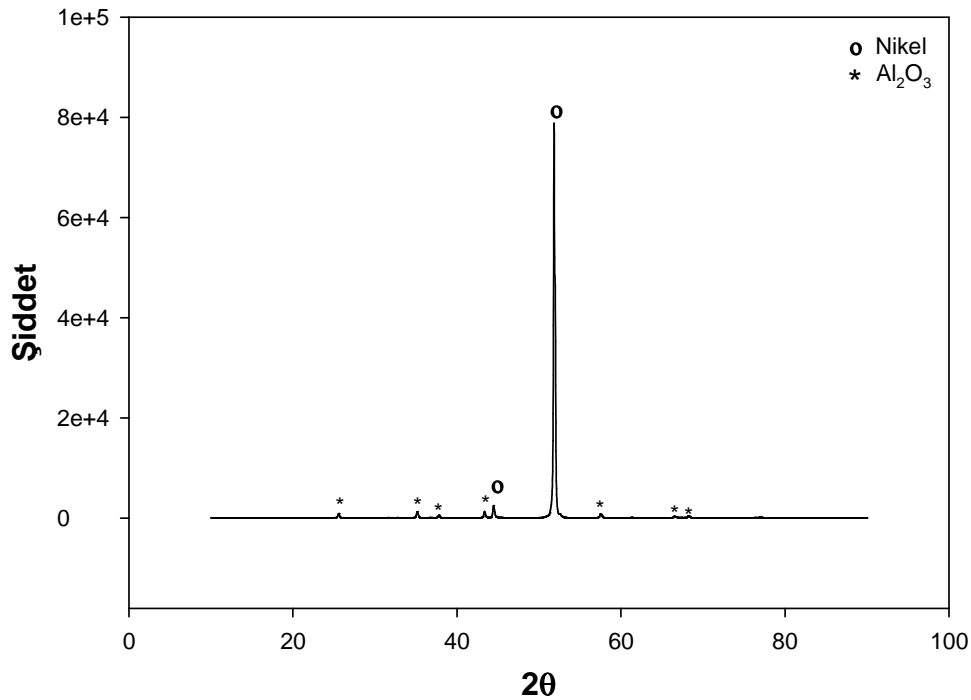


Şekil 3.3. a)Yüzey aktif madde derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisinde giren Al₂O₃ miktarı grafiği b) Yüzey aktif madde derişikliği – Zeta potansiyeli ilişkisi

Yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin Al₂O₃ parçacıklarının kaplamada birikmesine etkisini göstermek için, HPB'nin zeta potansiyeli üzerine etkisi Şekil 3.3b'de gösterilmiştir. Parçacıkların zeta potansiyeli, HPB miktarı arttıkça yavaşça artmıştır. Zeta potansiyeli değerinin mutlak değer olarak artışı (negatiflik ve pozitiflikten bağımsız olarak), çözelti içerisindeki parçacıkların birbirlerine karşı olan çekim kuvvetinin, yüzey yüklerinin artması sureti ile azalmasını ve böylece parçacıkların askıda kalmasını sağlamaktadır. Bu bilgiyi doğrular biçimde; yapılan çalışmalarda artan yüzey aktif madde (HPB) ilavesinin Al₂O₃ parçacıklarının zeta potansiyelini arttırdığı ve metal matris içine parçacıkların daha homojen birikmesini sağladığı belirlenmiştir. Bu durum Şekil 3.2'de verilen SEM görüntülerinde de gözlemlenmektedir. Şekil 3.3b'de görüldüğü gibi 100mg/l HPB derişikliğinde mutlak değerce en küçük zeta potansiyel değer elde edilmiştir. Şekil 3.2.b'den de görüldüğü gibi en kötü

kaplama yapısı da (aşırı topaklanmış parçacıklar ve homojen olmayan) bu derişiklikte elde edilmiştir. Şekil 3.3a'da kaplama tabakasında en az parçacığın 100 mg/l HPB ilavesinde olduğu da açıkça görülmektedir. En yüksek zeta potansiyel değerine ise 300 mg/l HPB derişikliğinde ulaşılmıştır. HPB miktarının yüksek olması parçacık – elektrolit arasındaki yüzey gerilimini arttırmakta ve parçacıkların elektrolitte asılı kalmasına yol açmaktadır. Dolayısıyla askıda kalan parçacıklar daha yoğun miktarda kaplama tabakasına girmektedirler (Şekil 3.2.d).

Elde edilen kaplamalardan biri olan A3 kodlu banyodan elde edilen kaplamanın X-ışını kırınım örgüleri Şekil 3.4'de verilmiştir.

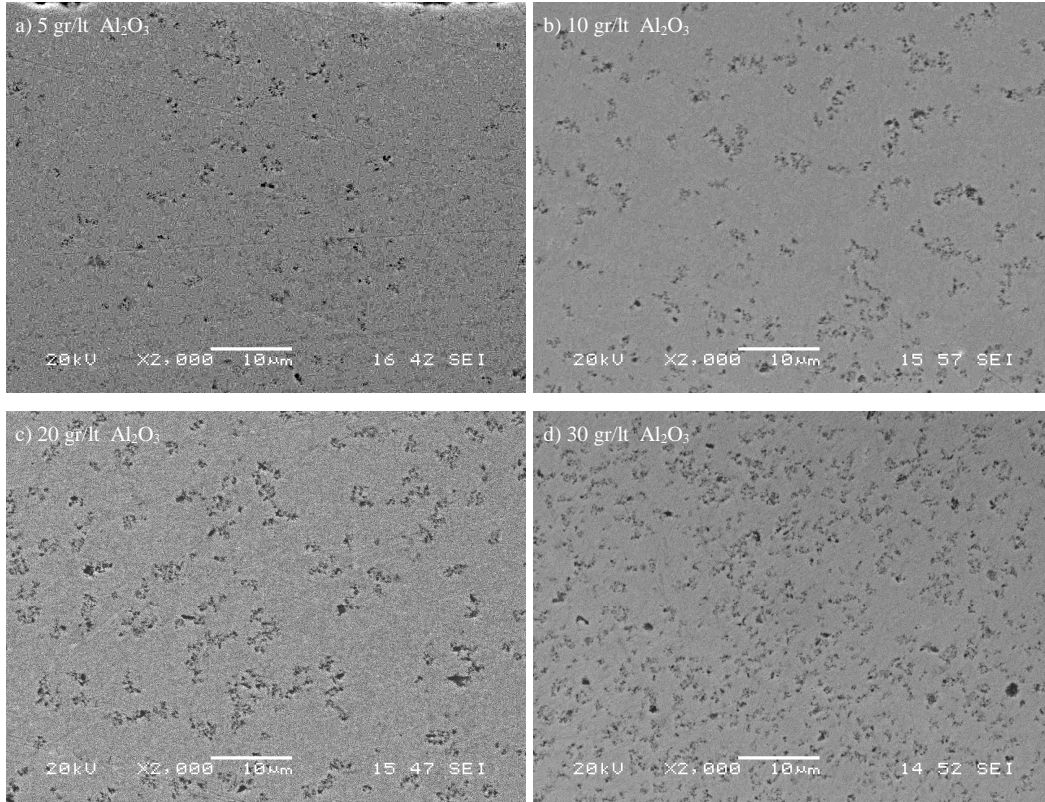


Şekil 3.4. A3 kodlu banyodan elde edilen kaplamaya ait X-ışını kırınım örgüleri analizi (hacimce % 5,88 Al₂O₃)

3.1.2. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda seramik parçacık derişikliğinin etkisi

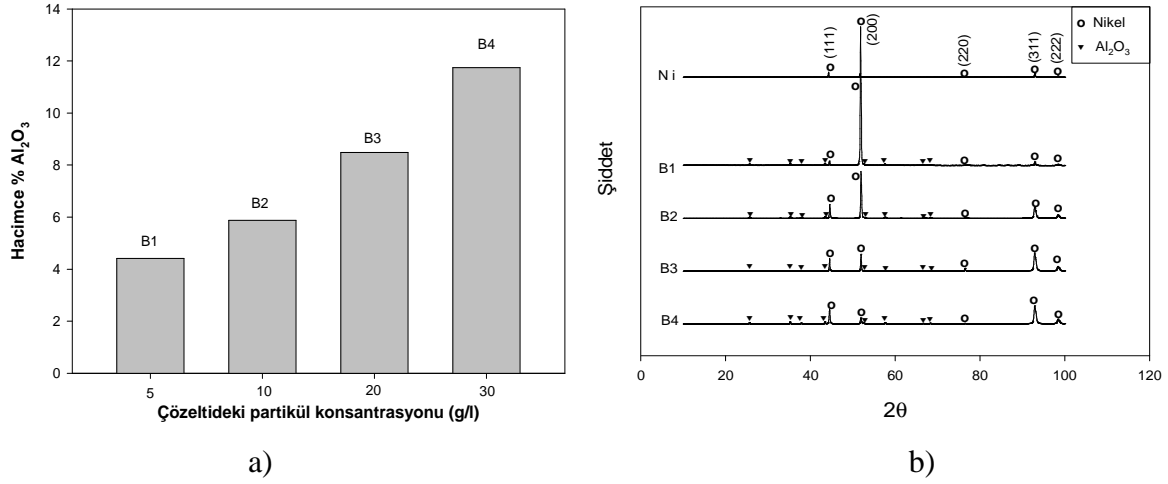
Çizelge 2.1'de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 ve B4 kodlu banyolarda diğer çarpanlar sabit tutularak, çözelti içerisine ilave edilen seramik parçacık derişikliğinin etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile litrede 5, 10, 20 ve 30 g olacak şekilde nano Al₂O₃ parçacıkları ilave edilerek, kaplamanın özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, yapılan SEM çalışması sonuçları Şekil 3.5'de verilmiştir.

Parçacık derişikliğinin etkisinin incelendiği Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışmalarında, çözeltiye ilave edilen Al₂O₃ parçacık derişikliğinin artışı ile kaplamada nikel matris içerisine giren parçacık miktarının arttığı, Şekil 3.5'deki SEM görüntülerinden açık bir Şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 3.6'da verilen parçacık derişikliği kaplamadaki hacimce % Al₂O₃ miktarı ilişkisini gösteren veriler de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 3.5. Parçacık derişikliğinin 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)

Çözeltideki parçacık derişikliği artışı ile kaplama içerisine giren parçacık miktarında düzenli bir artış olmaktadır. Fakat bu artış, parçacık derişikliğindeki 6 katlık artışla doğru orantılı olmamasına rağmen, 30g/l parçacık derişikliğinde kaplamaya giren parçacık miktarı 5 g/l'ye oranla 2,7 misli daha fazladır. Parçacıklarda ciddi bir topaklanmanın da gözükmemesi ilave edilen yüzey aktif madde derişikliğinin (200 mg/l) da yeterli olduğunu göstermektedir.



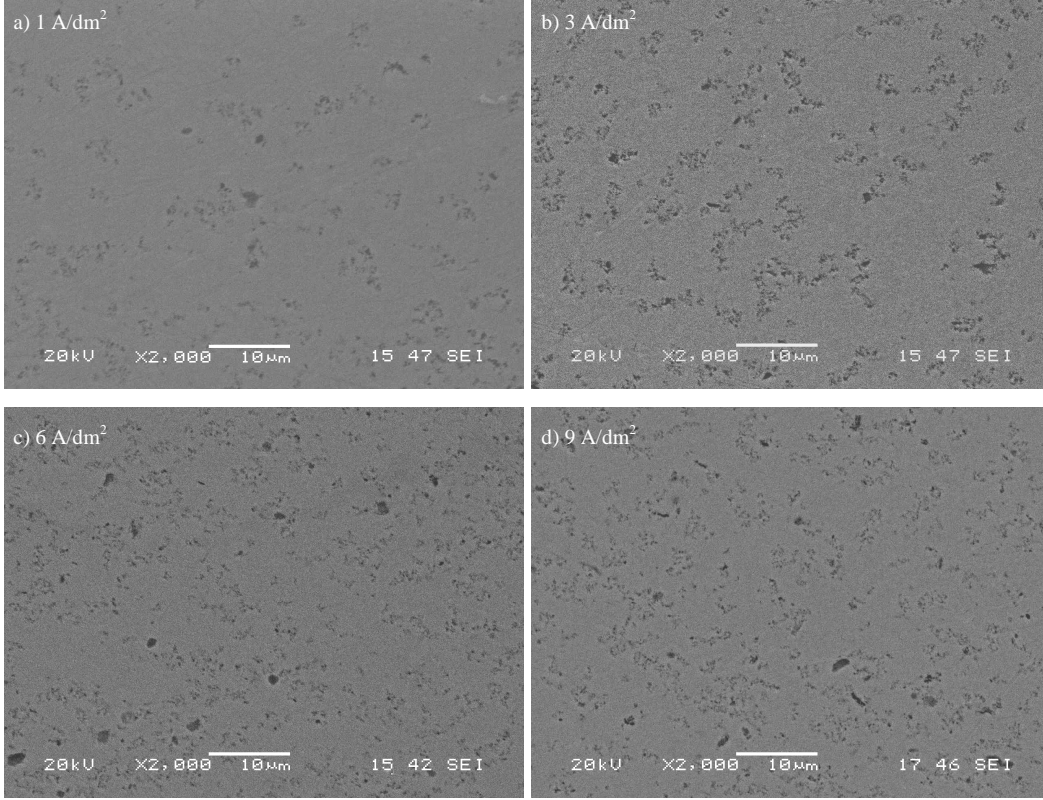
Şekil 3.6. a) Parçacık derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren Al₂O₃ miktarı grafiğı b) Çözeltildeki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi

Şekil 3.6b’de parçacık miktarına bağı olarak X-ışını kırınım örgüleriyle ortaya çıkan değışim karşılaştırmalı olarak görülebilmektedir. Çözeltildeki parçacık derişikliğinin artması ile kaplama tabakasındaki Al₂O₃ parçacıklarının miktarının arttığı Şekil 3.6a’dan ve Şekil3.5’deki SEM görüntülerinden de yararlanılarak net olarak anlaşılmaktadır. X-ışını kırınım örgülerinin incelenmesinde ortaya çıkan bir diğ er etki ise kaplamada artan nano parçacık miktarının nikelin büyüme kristalografisini değıştirdiğidir. Kaplamada biriken nano alümina parçacık miktarı ile (200) düzlemindeki tercihli büyüme yerini daha baskın olarak (111) ve (311)’e kısmen ise (222) düzlemlerindeki büyüme bırakmaktadır. Bu durum nano alümina parçacıklarının 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 (CHANG, 2006) da yaptıkları çalışmada parçacık ilavesinin (311) düzleminin daha baskın olarak büyümesini tetiklediğini belirtmektedir.

3.1.3. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun etkisi

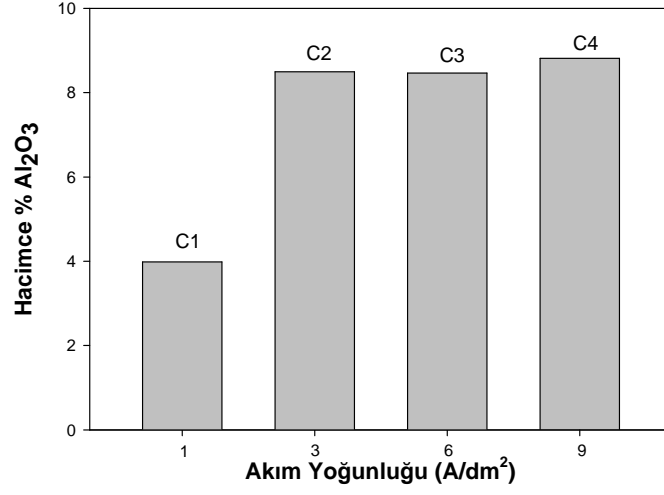
Çizelge 2.1’de verilen banyo bileşimlerinden C1, C2, C3 ve C4 kodlu banyolarda diğ er çarpanlar sabit tutularak, akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile 1, 3, 6 ve 9 A/dm² akım yoğunlukları uygulanarak kaplamanın özellikleri üzerine etkisi

incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri alınarak Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. 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)

Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama tabaksına giren alümina miktarını gösteren grafik ise Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekil 3.7 ve 3.8’de 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 parçacıkları biriktirilmiştir. Buradan da akım yoğunluğunun belirli bir değerden sonra arttırılmasının kaplama içerisine giren parçacık miktarı üzerine önemli sayılabilecek bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmaktadır. Artan akım yoğunluğu daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi daha çok kristal boyutunun küçülmesini sağlamaktadır (ALP, 2006). Dolayısıyla kaplamanın fiziksel özelliklerine (sertlik, aşınma vb) olan olumlu etkisi daha çok olacaktır.

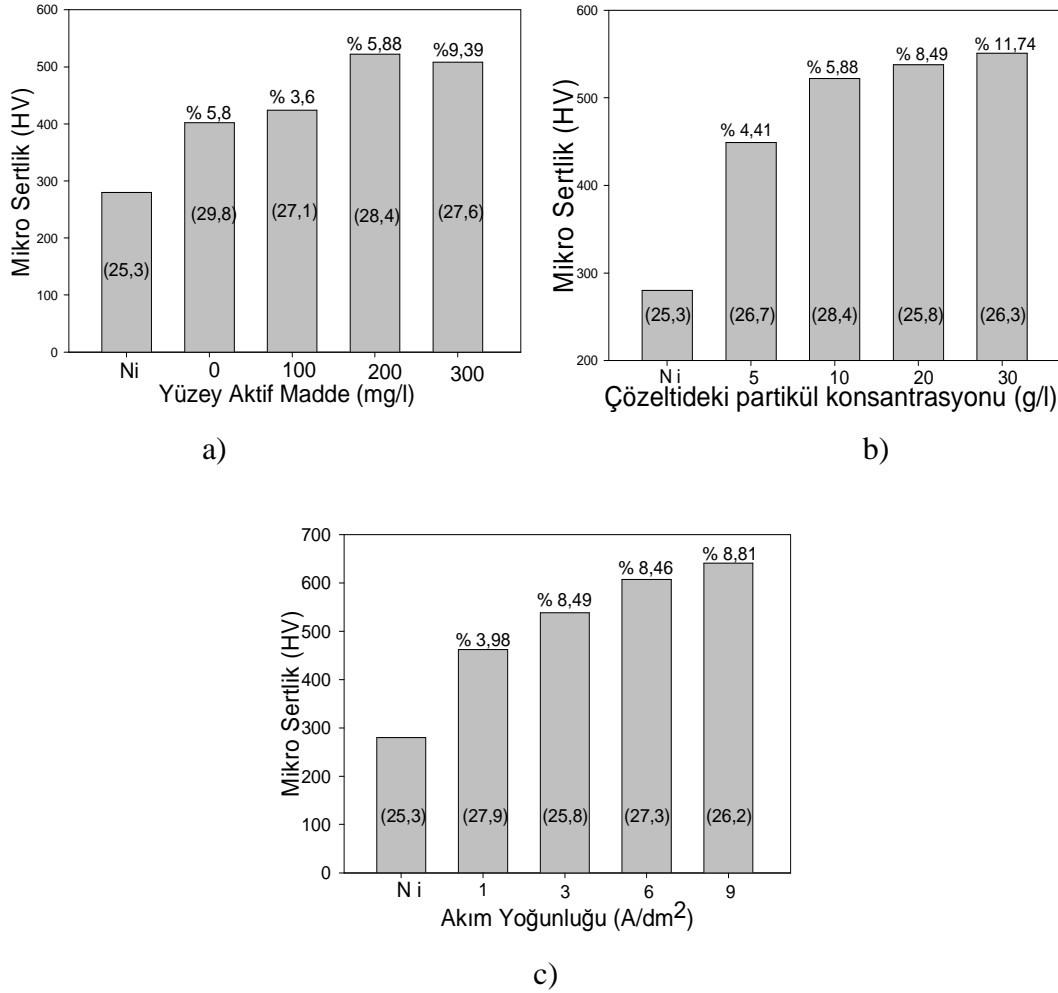


Şekil 3.8. Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplama içerisinde giren Al₂O₃ miktarı grafiği

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.

3.1.4. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının mikrosertlik üzerine etkisi

Elde edilen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların mikro sertlik çalışmaları Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a) çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğuna (c) bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri (kaplamaya giren parçacık miktarları hacimce % olarak verilmiştir.)

Şekil 3.9’den görüldüğü gibi yüzey aktif madde miktarı, çözeltideki parçacık derişikliği ve akım yoğunluğunun artmasıyla mikro sertliğin arttığı görülmektedir. Şekillerde ayrıca hacimce % parçacık miktarı yanında parantez içinde standart sapma değerleri de verilmiştir. Yüzey aktif madde miktarı arttığında kaplamaya giren parçacık miktarının arttığı ve topaklanmanın da engellenip homojen bir dağılım gösteren kaplama yapısının elde edildiği daha önce ifade edilmişti (Bkz. Şekil 3.2). Mohs skalasında dokuzuncu sırada olan alüminanın çok sert olması yanında, parçacıkların metal içerisine gömülmesiyle etrafındaki metalik bölgelerde gerilim artışına da sebep olması suretiyle kompozit kaplamanın sertliğinde artışa

neden olmaktadır. Kaplamada artan Al₂O₃ miktarı ile yüzey geriliminin artmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bilindiği gibi mikron altı parçacıkların metallere ilave edilmesinde dispersiyon, dolayısıyla Orowan sertlik artış mekanizması devreye girmektedir. Parçacıkların etrafında dislokasyon halkalanması ve çapraz kayma ile kayma gerilmelerinde artış sağlanmaktadır.
2. Nikel ve alüminanın ısıl genleşme katsayıları farkı yüksek olduğundan özellikle parçacıklar etrafında dislokasyon yoğunluğu artış gösterir.
3. Seramik parçacıklar heterojen çekirdekleyici olarak davranabildiklerinden nikelin tane boyutunu çok önemli derecede düşürebilmektedir (LAMPKE, 2006).

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

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

3.1.5. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının nikel matrisin tane boyutu üzerine etkisi

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

Elde edilen Ni-Al₂O₃ elektrolitik kompozit kaplamalarda nikel tane boyutu ölçüm işlemleri X-ışını kırınım örgülerinden Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır (<http://www.d.umn.edu/~bhar0022/dpcalculator/>, 2008). Scherrer Eşitliği:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (3.1)$$

D= Tane Boyutu (nm)

λ = Dalga Boyu (Angstrom)

β = Pik genişliği (FWHM)

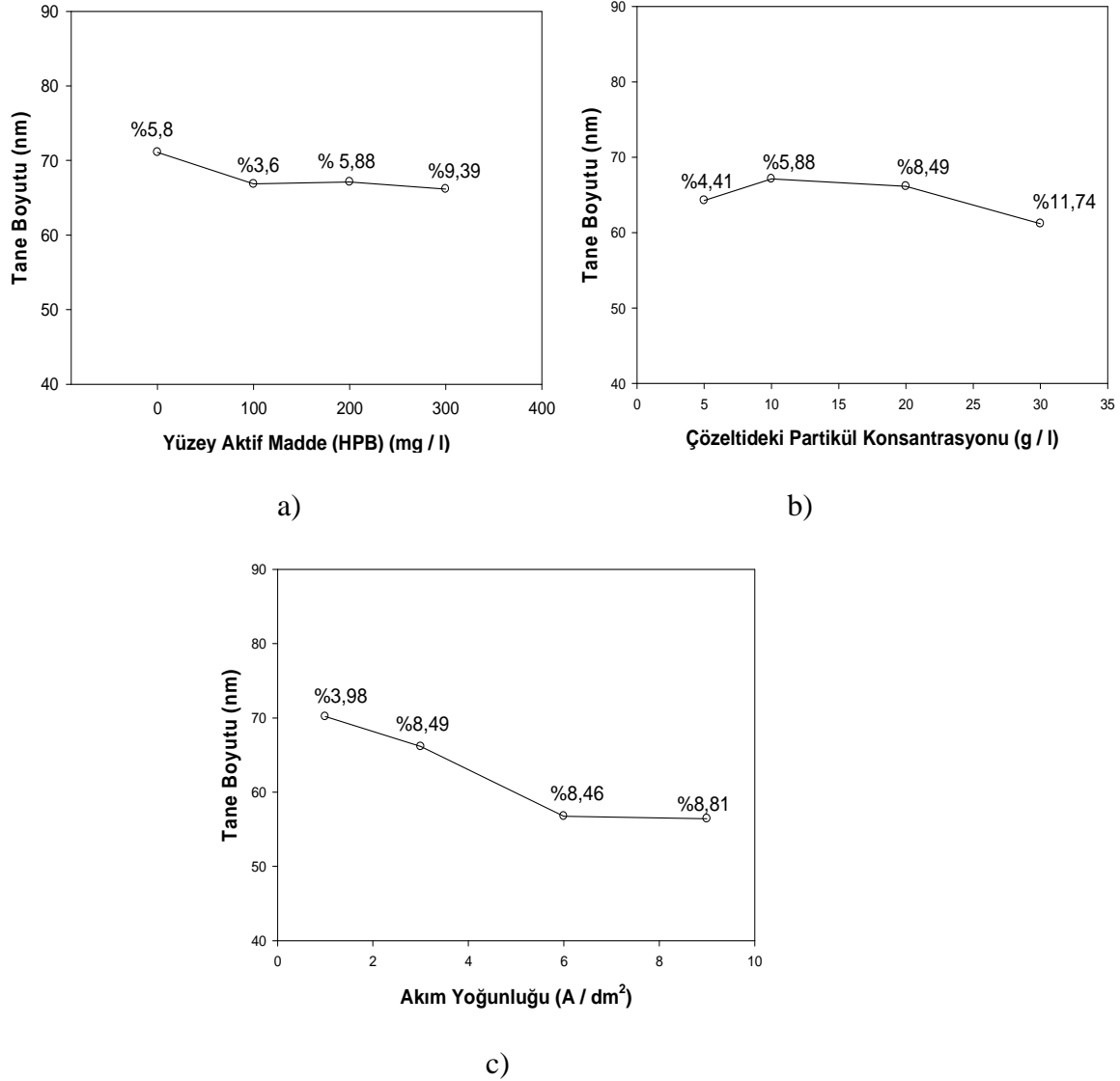
2θ = Pik pozisyonu

Elde edilen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde (a), çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğunun (c) tane boyutu ile olan ilişkisini gösteren grafikler Şekil 3.10'da verilmiştir.

Şekil 3.10a ve 3.10b'den görüldüğü üzere artan yüzey aktif madde ve çözeltideki parçacık derişikliği ile kristalleşen 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 (ALP, 2006). Aslında nikel tane boyutunu asıl etkileyebilecek çarpanlar sıcaklık, karıştırma ve akım yoğunluğudur. Bunlardan artan akım yoğunluğunun etkisi Şekil 3.10c'de açıkça görülmektedir. Akım yoğunluğunun artışının yeterli metal derişikliği olan çözeltilerde tane boyutunun küçülmesini sağladığı bilinmektedir. Buradaki sonuçlar da bunu doğrulamakta, literatür ile uyum göstermektedir.

HPB ve çözeltideki parçacık derişikliğindeki 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 3.10c'de daha net bir düşüş olmasının sebebi açıklanabilir (ALP, 2006). Fakat tek başına akım yoğunluğunun etken olduğunu söylemek doğru değildir. Akım yoğunluğundaki artışın yanı sıra kompozit kaplama üretiminde kullanılan parçacıkların nano boyutlarda olması da önemli bir etkidir. Nano boyutlu parçacıkların 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 düşüşe kaplama tabakasına giren nano Al₂O₃ parçacıklarının artışının da katkı yaptığını söylemek mümkün olabilir. HPB ve çözeltideki parçacık derişikliklerindeki artışa bağlı olarak kaplama tabakasına giren parçacık miktarının da artması matrisin (nikel) tane boyutunun düşmesine neden olmuştur. Akım yoğunluğundaki artış ile kaplama tabakasındaki nano

boyutlu Al_2O_3 parçacıklarının artışı yanı sıra elektrolitik kaplamada akım yoğunluğundaki artışında tane boyutunun küçülmesinde etken olduğu ile açıklanabilir.



Şekil 3.10. Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutu değişimi grafikleri (kaplamaya giren parçacık miktarları hacimce % olarak verilmiştir.)

3.1.6. Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının nikel matrisin örgü bozunumu üzerine etkisi

X-ışını kırınım örgülerinden örgü çarpanının hesaplanması kafes çarpanında meydana gelen değişim örgü bozunumu olarak verilmiştir. X-ışını kırınım örgülerinden her bir düzlem için hesaplanan % bozunum değerlerinin kaplama çarpanları ile olan ilişkisi grafik şeklinde gösterilmiştir (Şekil 3.11).

Yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip malzemeler için örgü çarpanı (MISBAH-UL, 2002)

$$a^2 = (\lambda^2 / 4 \sin^2\theta)(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{ile hesaplanmaktadır.} \quad (3.2)$$

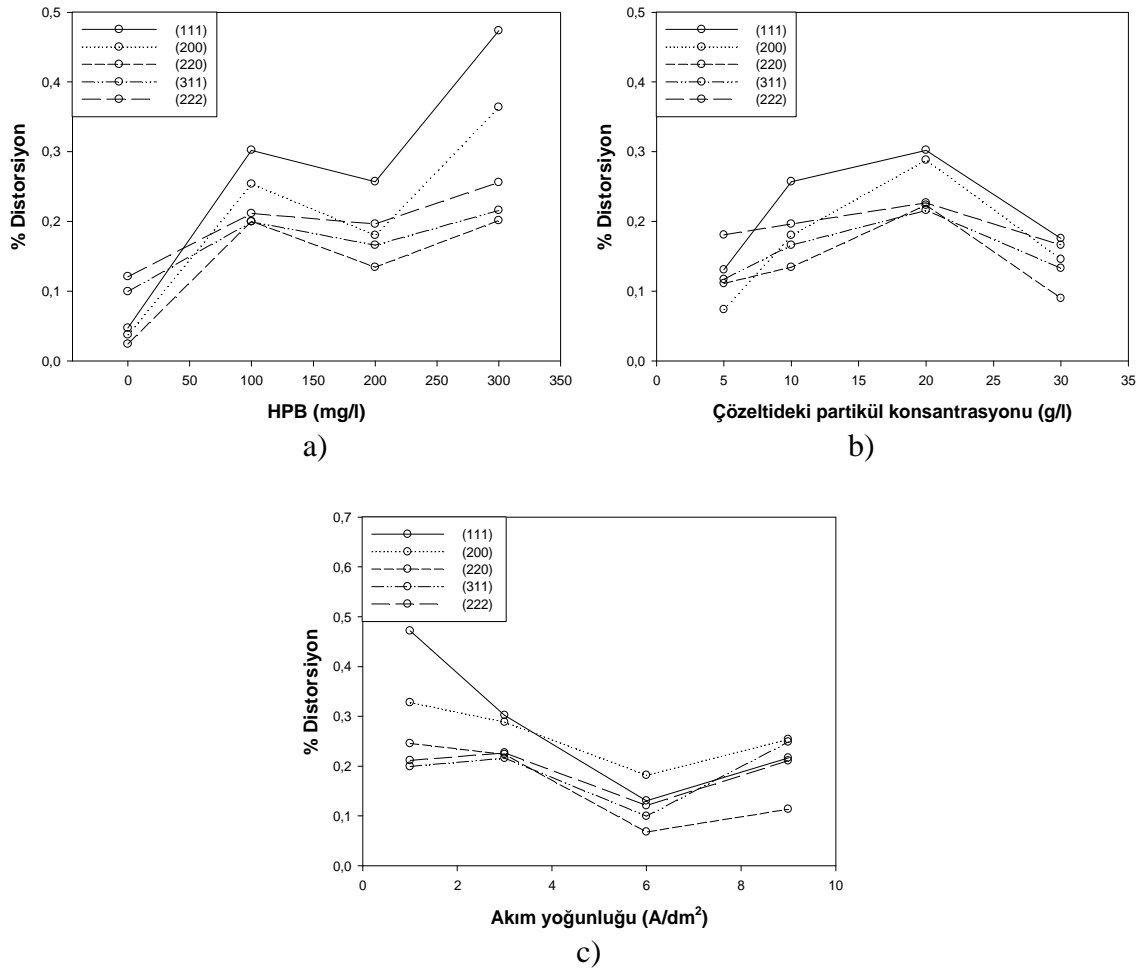
Bu eşitlik yolu ile bulunan örgü çarpanından % Bozunum değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Bozunum} = 100 [(a_0 - a_1) / a_0] \quad (3.3)$$

a_0 : metalik nikel kaplamanın kafes çarpanı

a_1 : alümina takviyeli kompozit kaplamanın kafes çarpanı

Şekil 3.11'de a) yüzey aktif madde (HPB), b) çözeltideki parçacık derişikliği ve c) akım yoğunluğu - % bozunum ilişkisini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 3.11. Ni- Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait; yüzey aktif madde miktarı (a), çözeltideki parçacık derişikliği (b) ve akım yoğunluğu (c) - % Bozunum ilişkisi

X-ışını kırınım örgülerinden yapılan hesaplamalar sonucu Şekil 3.11a.'dan da görüldüğü üzere yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin artışına bağlı olarak örgüde artı yönde bozunum meydana geldiğini söylemek mümkün olabilir. Düzlemlerin her birinde bozunum varlığı açıkça görülmektedir. HPB derişikliğinde meydana gelen artışın kaplama tabakasına giren parçacık miktarında da artışa neden olması örgüde meydana gelen bozunumun sebebi olarak açıklanabilir (Bkz Şekil 3.3). 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 çözünlüğü 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 çözünlüğünün muhtemel olduğu iddia edilebilir. Bu nedenle örgü bozunumunun artı yönde olduğu ortaya çıkmaktadır.

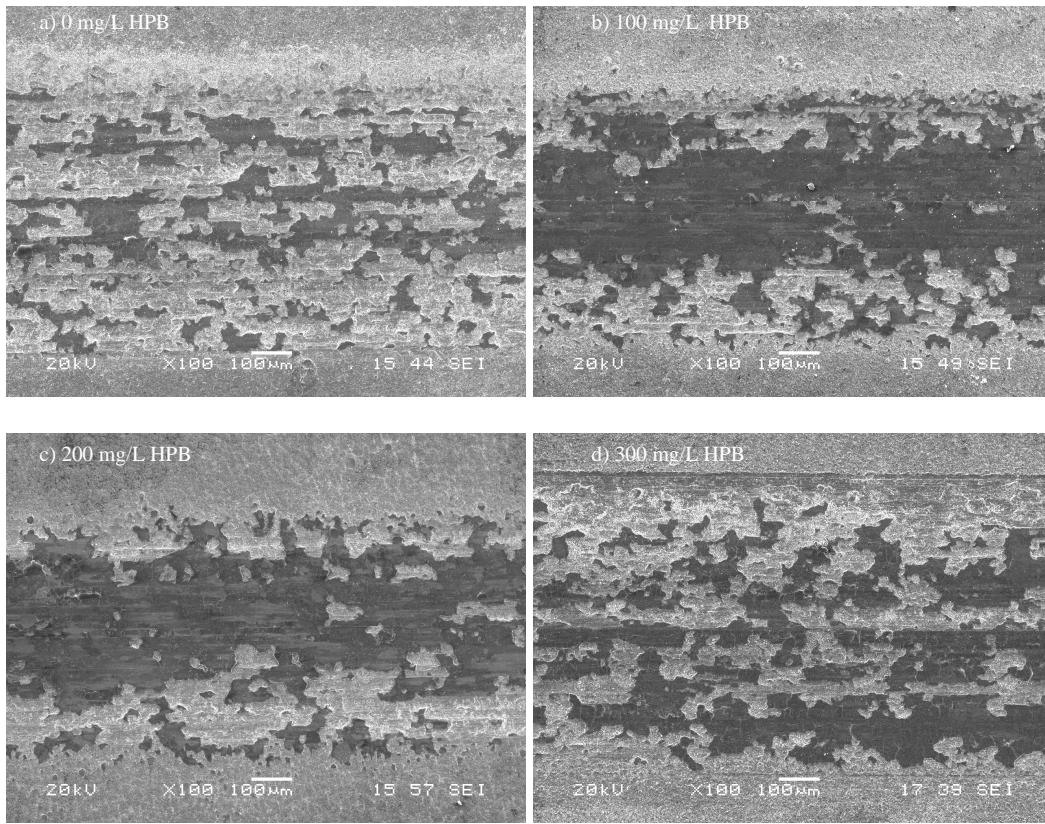
Şekil 3.11b'den çözeltideki parçacık miktarı arttıkça bozunumda artış görülmektedir. Bunun da nedeni kaplamaya giren parçacık miktarının çözeltideki artan derişikliğe paralel davranmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. Çözeltide 30 g/l parçacık derişikliğine sahip kaplamada diğerlerine göre daha az bozunum söz konusudur. Bunun nedeni tam olarak anlaşılamamakla beraber, bu sonucun kısmi deney hatasından kaynaklanıp kaynaklanmadığının anlaşılması daha detaylı araştırmalar ile mümkün olabilecektir.

Akım yoğunluğunun bozunuma olan etkisini gösteren Şekil 3.11c.'den de anlaşılacağı gibi akım yoğunluğunda artışa bağlı olarak örgüde eksi yönde bir bozunum söz konusudur. Akım yoğunluğundaki artışın da kaplama tabakasına giren parçacık miktarına ve tane boyutuna olan etkisi göz önüne alındığında bozunumun varlığı net olarak anlaşılabilir. Bunun da nedenini akım yoğunluğunun tane boyutunda meydana getirdiği küçültücü etkiyle ilişkilendirmek mümkün olabilir.

3.1.7. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi

3.1.7.1. Yüzey aktif madde derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi

Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonunda yüzeylerinde oluşan aşınma izi SEM görüntüleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Bu görüntülerde Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma davranışlarına, yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin etkisi görülmektedir.



Şekil 3.12. 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)

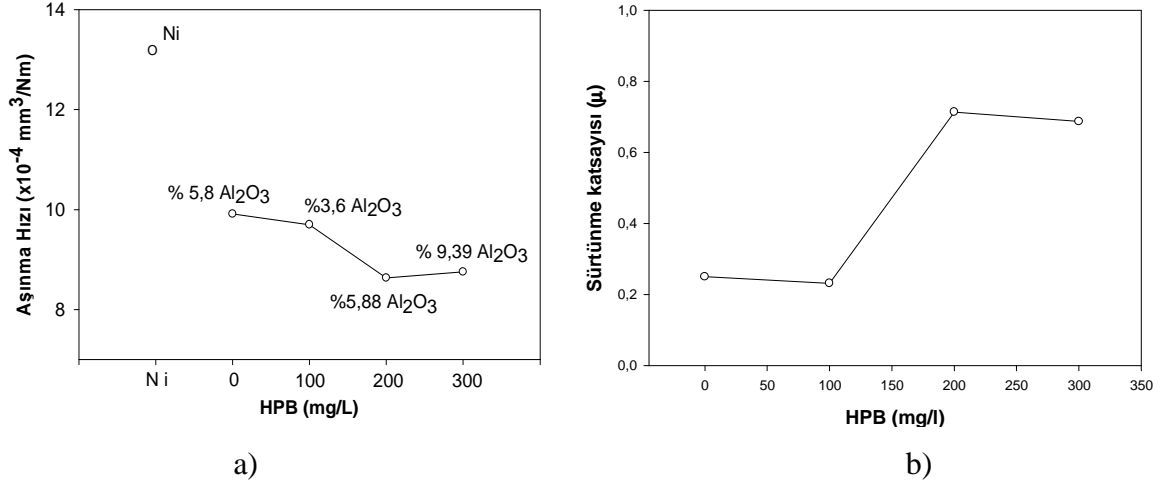
10 mm çapındaki bilyenin kaplama tabakası üzerinde 1N yük altında hareket ettirilmesiyle yapılan aşınma deneyinde oluşan izin çapı malzemenin aşınma miktarını göreceli olarak ortaya koymaktadır. İz genişliğinin artışı bilyenin üzerinde çalıştığı yüzeye daha fazla gömüldüğüne ve dolayısıyla aşındırdığına işaret etmektedir. Bu nedenle Şekil 3.12’de yüzey

aktif madde (kaplamada artan parçacık oranı) oranına göre düşük büyütmede (x100) çekilen aşınma izlerinin görüntüsü sunulmaktadır.

Şekil 3.12 incelendiğinde tüm derişiklik değerlerinde; ara yüzeydeki gerilme etkisiyle kayma yönü boyunca adhesiv – abrasiv karışık aşınmanın oluştuğu 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 3.13a'daki Aşınma hızı – HPB grafiğindeki ilişki en düşük aşınmanın 200 mg/l derişikliğinde olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.13a'daki 200 mg/l HPB derişikliğindeki kompozit numunenin aşınma hızının düşük olmasının sebebi; yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin optimum seviyede olmasıdır. Düşük derişiklik değerlerinde seramik parçacıkların etrafını kaplamayan HPB moleküllerinin gerekli etkiyi göstermediği, parçacıkları kaplama işlemi esnasında askıda tutamadığı zeta potansiyeli ölçümlerinde de görülmüştür. Artan derişiklik ile optimum şart olan 200 mg/l değerinde en düşük aşınma hızı elde edilmiştir. Kompozit üretiminde ıslatılabilirliğin artırılması için yüzey gerilimi en önemli çarpanıdır. Derişikliğin 300 mg/l değerine artırılması ile parçacıkların yüzey gerilimi daha da artmaktadır. Yüzey gerilimindeki bu artış nedeniyle matris / parçacık 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 çizilme mekanizma ile aşınma etkisi artmaktadır. Bilindiği gibi MMK malzemelerde iki temel bağ söz konusudur. Bunlar mekanik ve kimyasal bağ türleridir. Tek başına mekanik bağın kuvvetli bir takviye/matris 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) malzemedeki, görüldüğü gibi en yüksek oranda parçacık (hacimce % 9,39) birikmektedir. Ancak artan HPB miktarı ile parçacıklar üzerinde ince bir film tabakası şeklinde yüzey gerilimi yüksek bir kaplama oluşmaktadır. Bu tabaka parçacıkların elektro-biriktirme esnasında metal kaplama içersine Ni ile birlikte birikmesini teşvik etmekte, ancak metal/parçacık ara yüzey bağ mukavemetini zayıflatmaktadır. Dolayısıyla yüksek HPB ilaveli kaplamada daha yüksek miktarda ve toplanma olmadan birikim sağlanmasına rağmen aşınma dayanımı düşmüştür. 300 mg/l HPB ilaveli kaplamada kuvvetle muhtemel daha zayıf ara yüzey bağından dolayı aşınma adhezivden daha çok abraziv

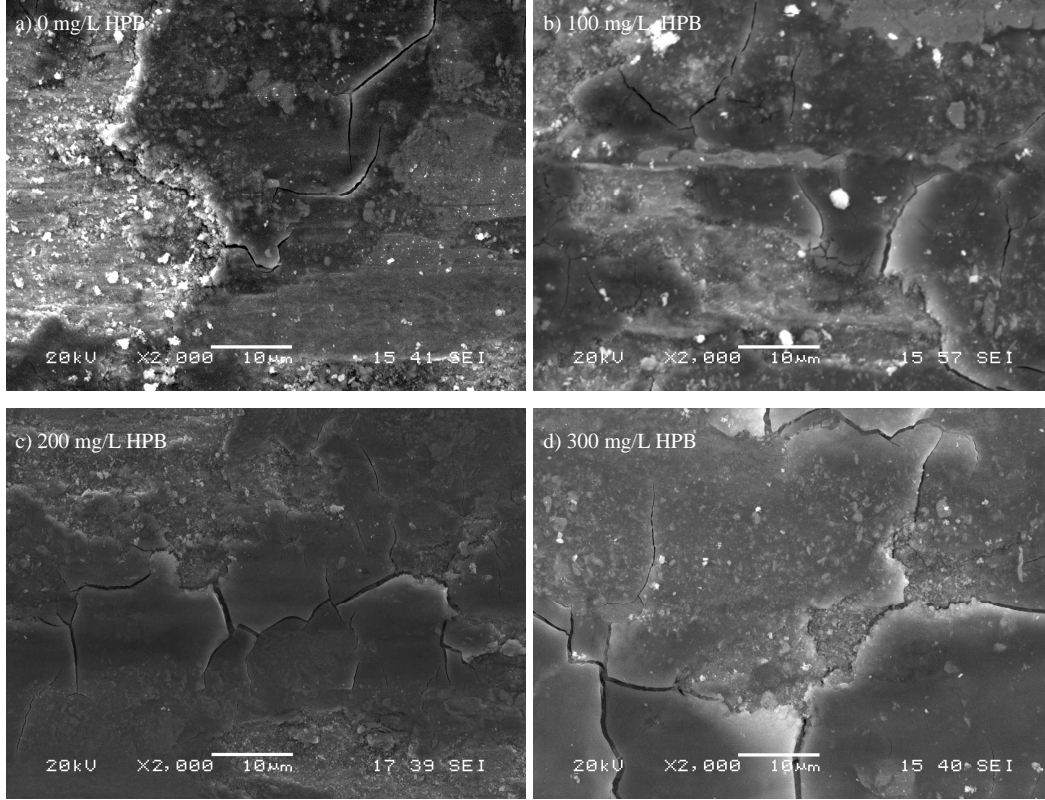
mekanizmaya geçiş göstermektedir. Nitekim Şekil 3.13b’de 200 mg/l HPB ve yüksek derişikliklerde üretilen kompozit kaplamalarda sürtünme katsayısının da artış eğilimine girdiği gözlenmektedir. Bu şartlarda sürtünme katsayısının artışının zayıf arayüzey bağlı parçacıkların abraziv etkisinden kaynaklandığına inanılmaktadır.



Şekil 3.13. a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği

HPB’nin çok düşük derişiklik değerlerinde nano boyuttaki parçacıklar topaklanmaya uğramaktadırlar (bkz. Şekil 3.2.b). Topaklanmış olan bu parçacıklar kaplama işlemi esnasında dibe çökerek kaplama tabakası içerisine girememişlerdir. Kaplama tabakasına giren parçacık miktarının düşük olması sebebiyle aşınma direnci de yeterince artmamıştır. Bununla birlikte topaklanmanın da parçacık/matris bağıni zayıflatmasından dolayı aşınma miktarları yüksektir.

Şekil 3.14’de artan parçacık miktarı ile plastik deformasyon zonlarının azaldığı ve çizinme aşınma mekanizması ile yüzeyden madde kaybının oluştuğu anlaşılmaktadır. Artan HPB, dolayısıyla parçacık miktarı ile oluşan çizinme aşınmada yüzeyden madde transferinin delaminasyon mekanizması ile oluştuğu çatlaklı yüzey tahribatından anlaşılmaktadır.

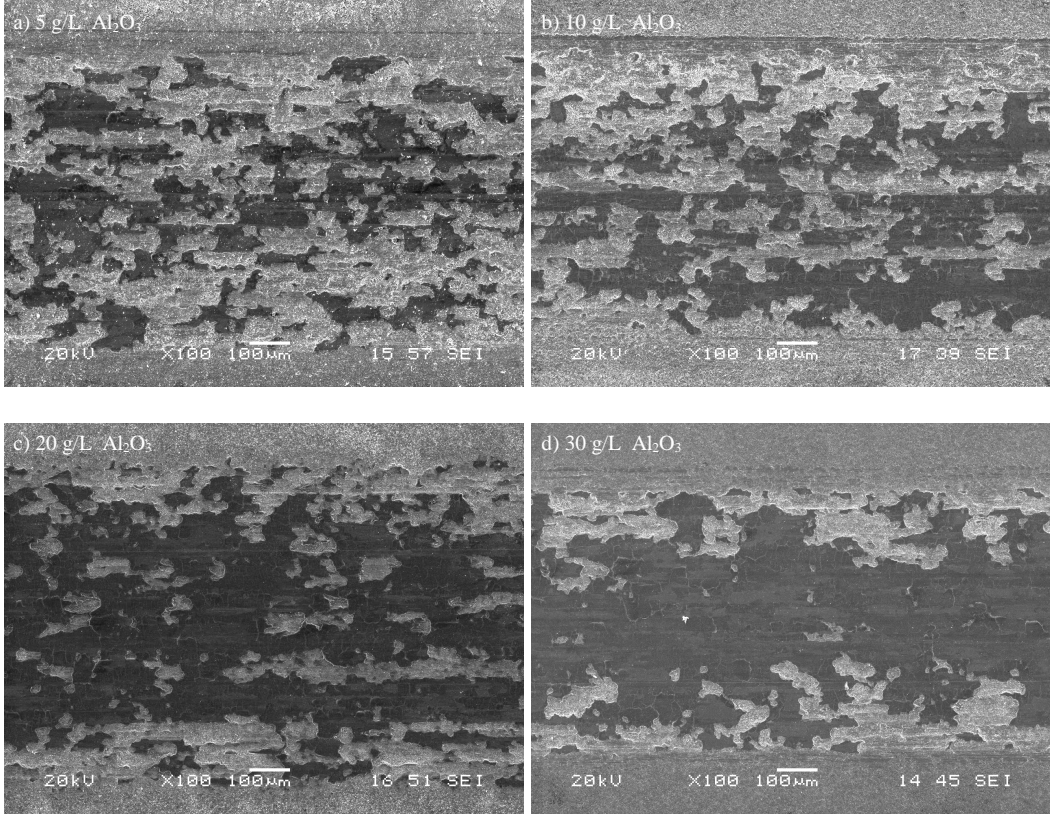


Şekil 3.14. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0 mg/l HPB (A1 hacimce % 5,8 Al₂O₃), b) 100 mg/l HPB (A2 hacimce % 3,6 Al₂O₃), c) 200 mg/l HPB (A3 hacimce % 5,88 Al₂O₃) ve d) 300 mg/l HPB (A4 hacimce % 9,39 Al₂O₃)

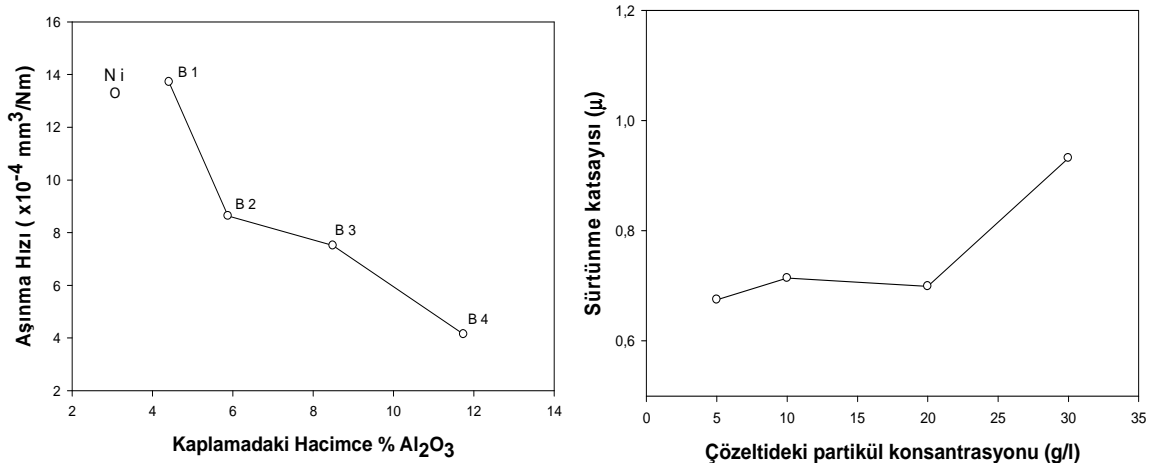
3.1.7.2. Çözeltideki parçacık derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi

Şekil 3.15'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 3.15'deki mikro yapılar, Şekil 3.16a'daki grafik ile uyum göstermektedir. En az deformasyonun ve aşınmanın, çözeltideki parçacık miktarının en yüksek değerinde (30 g/l Al₂O₃) olduğu görülmektedir. Kompozit içerisinde artan parçacık miktarına bağlı olarak, takviyesiz Ni kaplama ile karşılaştırıldığında aşınmanın % 70-71 oranında azaldığı tespit edilmiştir. En düşük alümina miktarında matris ve parçacıkların tabakalar halinde koptuğu ve matrise gömüldüğu belirlenmiştir. Artan parçacık miktarı ile aşınma yüzeylerinde plastik deformasyon oranı azalırken aşınma grafiği incelendiğinde (Şekil 3.16a) aşınma hızının da sürekli düştüğu görülebilmektedir. Çözeltideki

alümina miktarı arttıkça aşınma dayanımının arttığı ve neredeyse doğrusal olarak aşınma hızının düştüğü grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 3.15. Parçacık derişikliğinin 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)



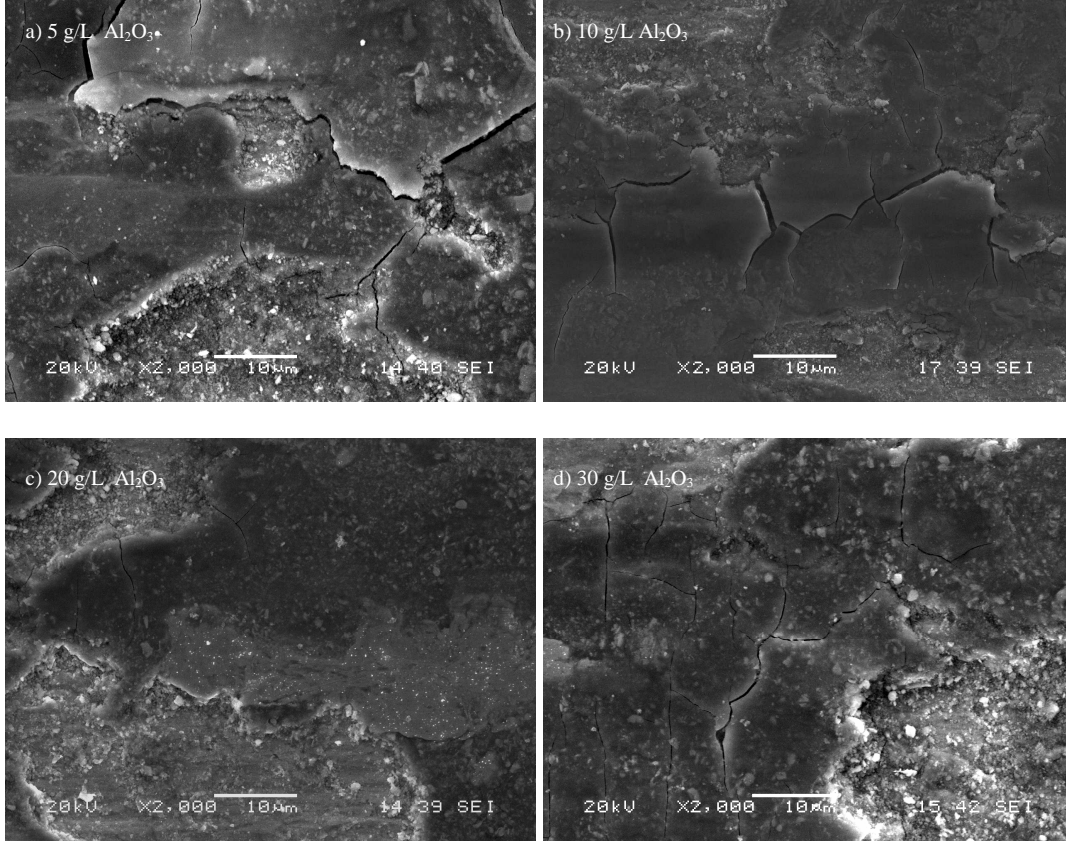
Şekil 3.16. a) Parçacık derişikliğinin etkisinin incelendiği kaplamalara ait hacimce % Al₂O₃ miktarı – Aşınma hızı grafiği b) Çözeltideki parçacık (Al₂O₃) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği

Çözeltideki parçacık derişikliği 5 g/l olan kaplamada aşınma hızı yaklaşık $14 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ iken, bu derişiklik 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 parçacık derişikliğinin aşınma hızının azalmasında çok etkili olduğu görüldüğünden çalışmaların bir kısmında çözeltideki parçacık derişikliği 40 g/l'ye arttırılmıştır. Ancak aşınma dayanımının bu miktardan sonra neredeyse hiç artmadığı anlaşılmış ve nano parçacık ilavesi için çözeltideki parçacık derişikliği maksimum 30 g/l ile sınırlandırılmıştır.

Şekil 3.17'deki yüksek büyütme aşınma yüzeylerine bakıldığında tüm numunelerde adheziv+abrasiv aşınmanın olduğu, aşınma mekanizmasının artan parçacık miktarı ile düşük büyütme aşınma yüzeyi yapılarında ifade edildiği gibi (Şekil 3.15) önemli oranda değişmediği görülmektedir. Adheziv olarak yüzeye yapışan aşınma ürünleri veya matrisin plastik deformasyonu sonrasında mikroçatlaklar meydana gelmekte ve bu mikroçatlaklar birleşerek delaminasyon türü bir mekanizma ile yüzeyden madde kaybına neden olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.17'ye dikkatlice bakıldığında özellikle çözeltideki parçacık derişikliği 30 g/l olan kaplamada delaminasyon aşınmasına yol açan mikro çatlakların yanında yüzeyde abraziv aşınma ürünlerinin de yoğunlaştığı görülmektedir. Nitekim Şekil 3.16b'deki çözeltideki parçacık derişikliği-sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde 30 g/l parçacık derişikliğine sahip kompozit kaplamada sürtünme katsayısının 0,9'luk değerin üzerine çıktığı anlaşılmaktadır. Parçacık miktarı artışı ile her ne kadar aşınma hızında düşüşler meydana gelse de sürtünme katsayısındaki bu artışın çözeltideki artan parçacık derişikliği ile parçacık topaklanmasından ileri geldiği kuvvetle muhtemeldir.

Genel olarak ifade etmek gerekirse tane boyutu ve örgü bozunumu hesaplarından da görülebileceği gibi artan parçacık miktarı hem matrisin tane boyutunu inceltmekte ve sertliği arttırmakta hem de bozunuma yol açmaktadır. Genel kompozit mukavemet artış mekanizmalarının yanında bu iki faktör de 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 matris içerisine nano alümina parçacıkları ilave edilerek arttırılmıştır. Dolayısıyla bu uygulamanın

bilimsel açıdan olduğu kadar endüstriyel uygulama açısından da önemli yaygın etkisinin olduğu aşıkardır.



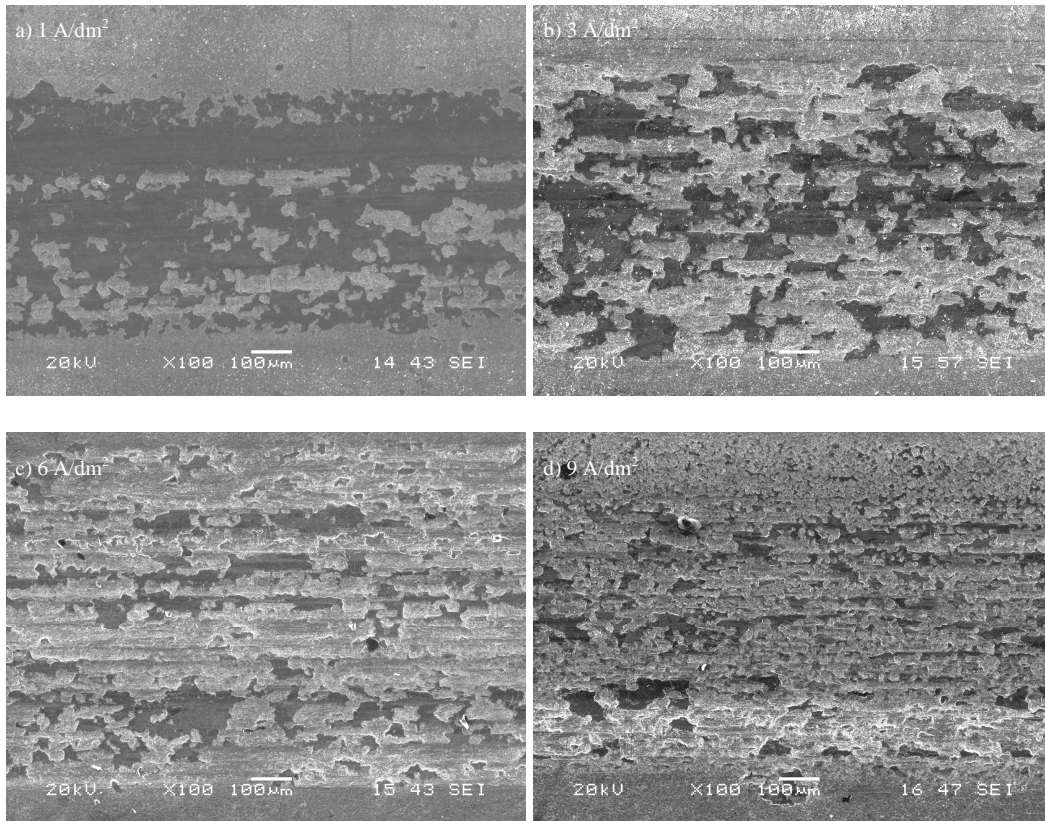
Şekil 3.17. Parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 5 g/l Al₂O₃ (B1 hacimce % 4,41 Al₂O₃), b) 10 g/l Al₂O₃ (B2 hacimce % 5,88 Al₂O₃), c) 20 g/l Al₂O₃ (B3 hacimce % 8,49 Al₂O₃) ve d) 30 g/l Al₂O₃ (B4 hacimce % 11,74 Al₂O₃)

3.1.7.3. Akım yoğunluğunun yüzey aktif madde derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi

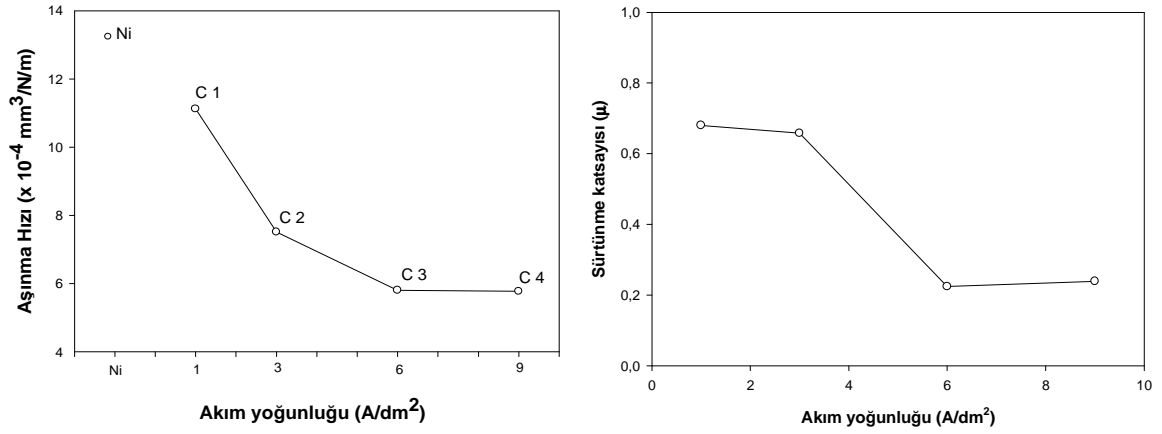
Şekil 3.18’de akım yoğunluğunun aşınmaya etkisi çok açık bir şekilde görölmektedir. Akım yoğunluğu 1A/dm² olarak üretilen kompozit malzemelerin aşınma yüzeylerinde düşük miktarda plastik deformasyon ve plastik olarak akan matrisin malzeme yüzeyine sıvanması oluşurken 3 A/dm² ve üzerinde akım yoğunluğu kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin yüzeyinde malzeme sıvanması çok fazla görölmektedir.

Akım yoğunluğunun etkisini inceleyen SEM görüntüleri ile Şekil 3.19a'da akım yoğunluğu-aşınma hızı grafiği mukayese edildiğinde; aşınma hızı arttıkça yüzeydeki madde sıvanmasının azaldığı görülmektedir.

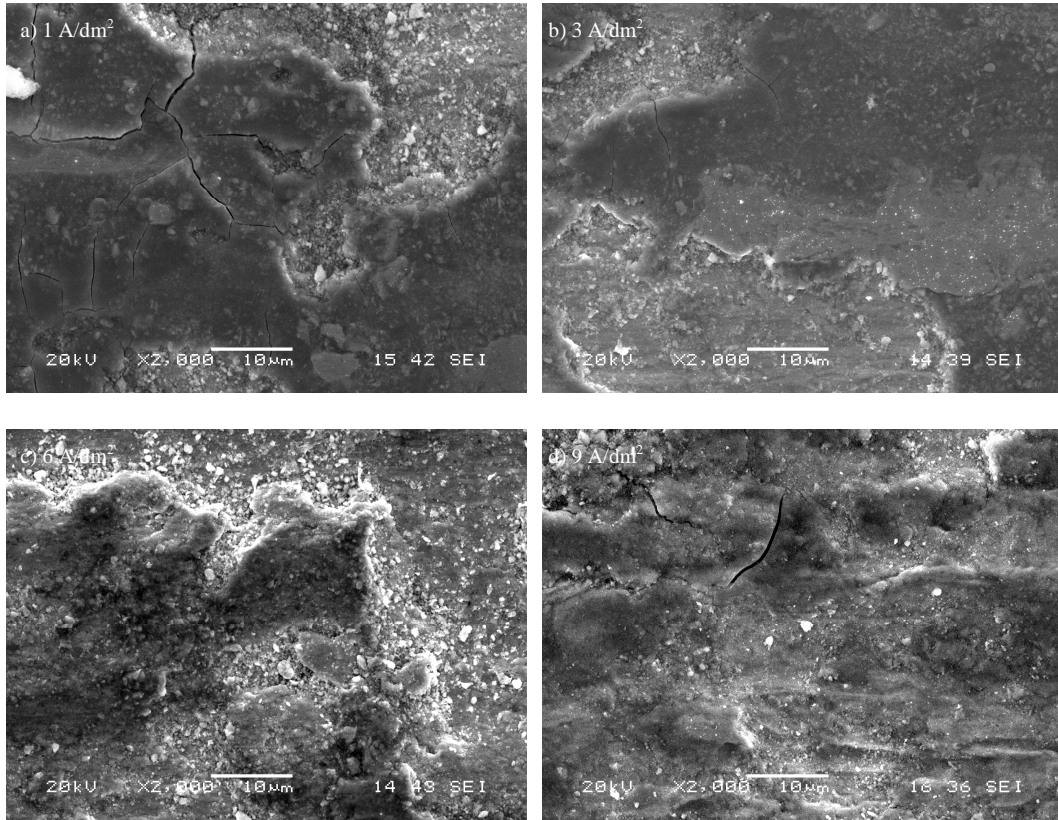
Ayrıca Şekil 3.20a'daki 1 A/dm^2 akım yoğunluğuna sahip numunenin aşınma yüzeyinde çok fazla çatlak oluşumu gerçekleşirken, Şekil 3.20d'deki 9 A/dm^2 akım yoğunluğuna sahip numunenin aşınma yüzeyinde daha az çatlak oluşumu vardır. 1 A/dm^2 akım yoğunluğu kullanılarak üretilen kompozit yüzeyindeki bu çatlaklar birleşerek tabakalı olarak aşınmaya neden olmaktadır. Akım yoğunluğundaki artış ile aşınma yüzeyindeki bu çatlakların ve ona bağlı olarak da meydana gelen tabakalı aşınmanın da azaldığını söylemek mümkündür.



Şekil 3.18. Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni- Al_2O_3 kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 1 A/dm^2 (C1 hacimce % 3,98 Al_2O_3), b) 3 A/dm^2 (C2 hacimce % 8,49 Al_2O_3), c) 6 A/dm^2 (C3 hacimce % 8,46 Al_2O_3) ve d) 9 A/dm^2 (C4 hacimce % 8,81 Al_2O_3)



Şekil 3.19. a) Akım yoğunluğu – Aşınma hızı grafiği b) Akım yoğunluğu – Sürtünme katsayısı grafiği



Şekil 3.20. Akım yoğunluğunun etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 1 A/dm^2 (C1 hacimce % 3,98 Al₂O₃), b) 3 A/dm^2 (C2 hacimce % 8,49 Al₂O₃), c) 6 A/dm^2 (C3 hacimce % 8,46 Al₂O₃) ve d) 9 A/dm^2 (C4 hacimce % 8,81 Al₂O₃)

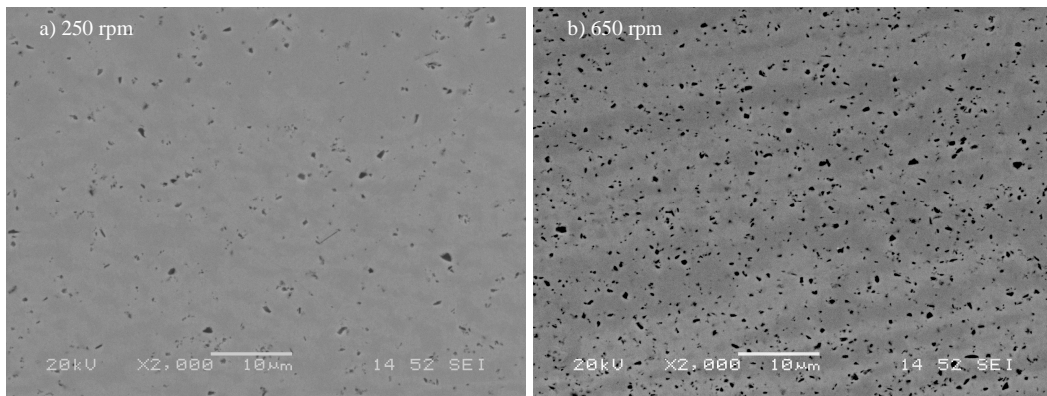
3. 2. Ni-SiC Kompozit Kaplamalar

Konu ile ilgili yapılan literatür çalışmalarından faydalanılarak çok sayıda kaplama banyosu denenmiş ve bunlardan Çizelge 2.2’de verilen banyo koşullarında üretilen SiC parçacık takviyeli nikel kaplamaların karakterizasyonu çalışılmıştır. SiC parçacık takviyeli kaplamaların üretilmesinde, 0,1-1 µm ortalama tane boyutuna sahip parçacıklar kullanılmıştır.

3.2.1. Ni-SiC kompozit kaplamalarda karıştırma hızının etkisi

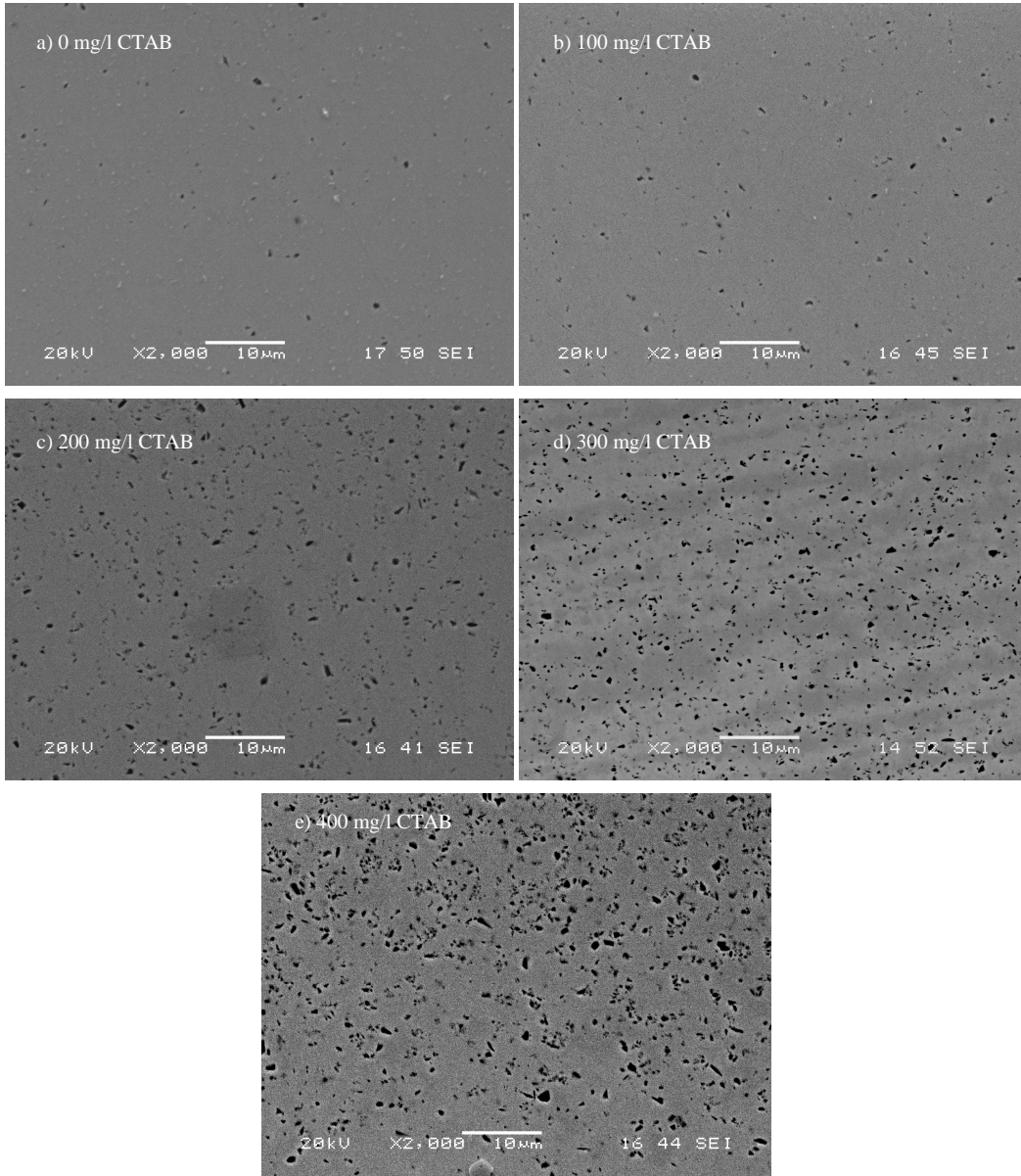
Çizelge 2.2’de verilen banyo bileşimlerinden D1 ve D2 kodlu banyolarda diğer çarpanlar sabit tutularak, karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile düşük (250 devir/dk) ve yüksek (650 devir/dk) karıştırma hızları uygulanarak kaplama tabakasına giren parçacık miktarı üzerine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri alınarak Şekil 3.21’de verilmiştir.

250 devir/dk karıştırma hızında kaplama tabakasına biriken SiC parçacıklarının hacimce yüzdesi % 2,54 olarak bulundu. Karıştırma hızının 650 devir/dk değerine çıkmasıyla kaplama tabakasındaki hacimce parçacık miktarı hacimce % 10,05’ e yükselmiştir. Yüksek karıştırma hızı (650 devir/dk) uygulanan kompozit kaplamaların topaksız ve daha yüksek SiC parçacığı içeren bir mikroyapı sergilemesinden dolayı, takip eden SiC parçacık içerikli kompozit kaplama deneylerinin tamamı bu hızda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21 Karıştırma hızının etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 250 rpm (D1), b) 650 rpm (D2)

3.2.2. Ni-SiC kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin (CTAB) etkisi

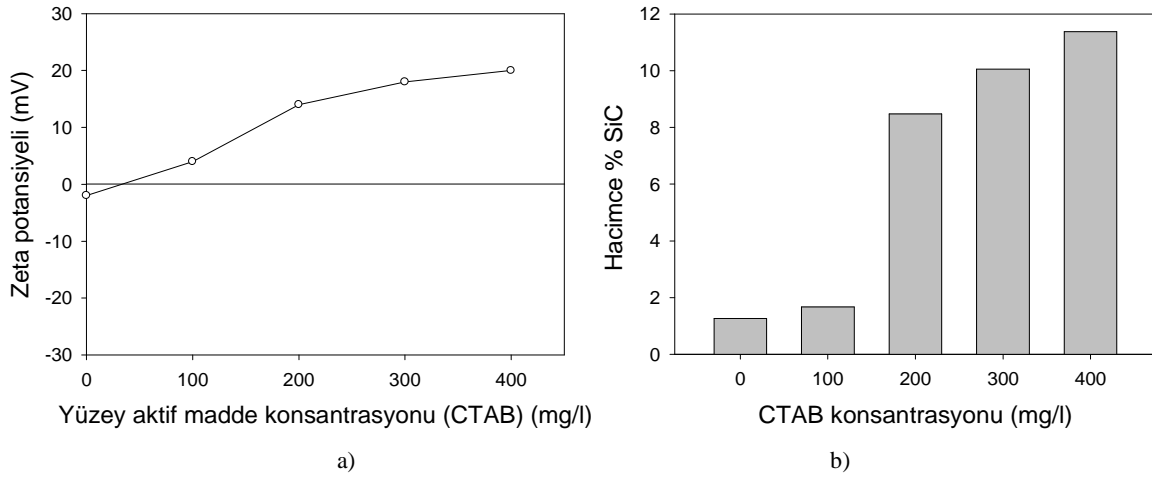


Şekil 3.22. Yüzey aktif madde (CTAB) etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0 mg/l (E1), b) 100 mg/l (E2), c) 200 mg/l (E3), d) 300 mg/l (E4) and e) 400 mg/l (E5)

Çizelge 2.2’de verilen banyo bileşimlerinden E1, E2, E3, E4 ve E5 kodlu banyolarda diğer çarpanlar sabit tutularak, yüzey aktif madde (CTAB) derişikliğin etkisi incelenmiştir. Bu banyolara yüzey aktif madde olarak kullanılan “Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)” kimyasalı litreye sırası ile 0, 100, 200, 300 ve 400 mg olacak şekilde ilave edilmesiyle elde edilen kaplama tabakasının özellikleri üzerine yüzey aktif madde derişikliğinin etkisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 3.22’de verilmiştir. Artan CTAB derişikliğinin kaplamaya

giren SiC parçacıklarının oranını arttırdığı gözlemlenmektedir. Kompozit kaplama çözeltisine yapılan CTAB ilavesi yalnızca biriktirilen parçacık miktarını arttırmakla kalmamış, aynı zamanda topaklanmayı da engellemiştir.

Kompozit kaplamaların kesit görüntüleri seçilen kaplama koşullarının uygunluğunu doğrular biçimde SiC parçacıklarının matris içerisine homojen dağıldığını da kanıtlamaktadır. Bu durum yüzey aktif madde CTAB'ın kaplama çözeltisindeki varlığına bağlanabilir. Ger (GER, 2005) tarafından da bildirildiği gibi, SiC nano parçacık takviyeli metal matrisli kompozitlerde CTAB ilavesi SiC parçacıklarının yüksek oranda topaklanma olmadan birikmesini sağlamaktadır. Şekil 3.23a'da görülebileceği gibi, yüzey aktif madde miktarındaki artış ile beraber SiC parçacıklarının zeta potansiyelinde artış gözlemlenmektedir. Yüzey aktif madde etkisine gelince, Filiâtre ve arkadaşları (FILIATRE, 2003) tarafından bildirildiği gibi, yüzey aktif madde derişikliği arttığında katyonik yüzey aktif madde CTAB'ın adsorbsiyonu ile SiC parçacıklarının zeta potansiyeli yükselecektir. Pozitif zeta potansiyeli inert parçacıklar ile katot arasında ekstra adhezyon kuvveti sağlar ve biriken SiC miktarının artmasına neden olur. Şekil 3.23b.'de biriken SiC parçacıklarının CTAB derişikliğinin artışı ile hacimce % 11,5 değerine kadar yükseldiği gösterilmektedir.

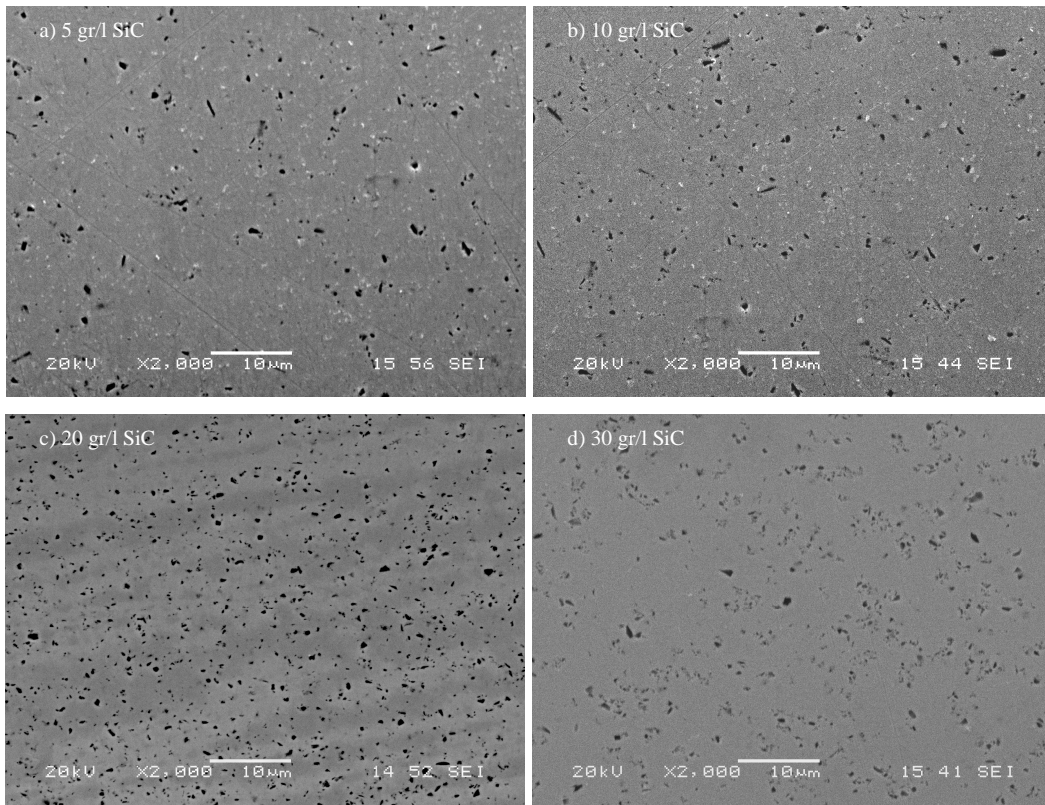


Şekil 3.23. a) CTAB derişikliği – Zeta potansiyeli ilişkisi b) CTAB derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren SiC miktarı grafiği

3.2.3. Ni-SiC kompozit kaplamalarda çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi

Çizelge 2.2'de verilen banyo bileşimlerinden F1, F2, F3 ve F4 kodlu banyolarda diğer çarpanlar sabit tutularak, belirli yüzey aktif madde (CTAB) derişikliklerinde çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile litrede 5, 10, 20 ve 30 g

olacak şekilde nano Al_2O_3 parçacıkları ilave edilerek, kaplamann özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, yapılan SEM çalışması sonuçları Şekil 3.24’de verilmiştir. Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasının kaplama tabakasına giren SiC parçacıklarının oranını arttırdığı gözlemlenmektedir (Şekil 3.25a). Çözeltideki SiC parçacıkları derişikliğinin 20 g/l’ye yükselmesiyle kaplama tabakasında biriken parçacık miktarının hacimce % 10,05 değerine ulaştığı görülmektedir. Şekil 3.25a da verilen deneysel sonuçlar çözeltideki parçacık derişikliğinin biriken SiC miktarına etkisini ortaya koymaktadır. Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasının belirli bir değere kadar kaplama tabakasında biriken SiC parçacık miktarını arttırdığı açıkça görülmektedir. SiC parçacıklarının birikmesi maksimum seviyesine ulaşmakta ve ardından artan çözeltideki parçacık derişikliği (30 g/l SiC) ile düşmektedir.

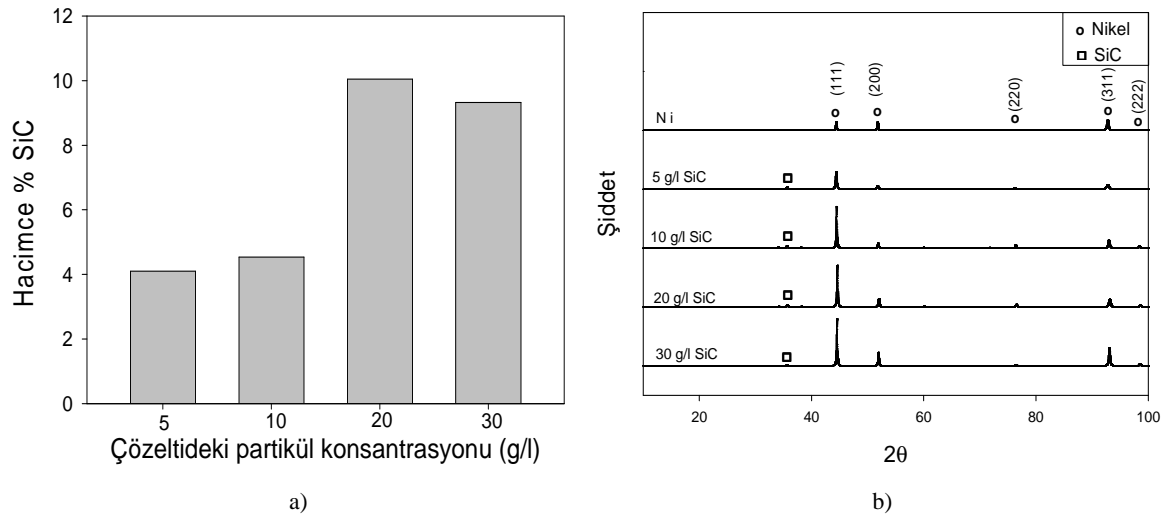


Şekil 3.24. Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri; a) 5 g/l SiC, b) 10 g/l SiC, c) 20 g/l SiC and d) 30 g/l SiC

Lee ve arkadaşları (LEE, 2007) yaptıkları çalışmada; çözeltideki SiC içeriği biriken SiC miktarının maksimum değere ulaşacağını ve biriken SiC parçacıklarının sayısının katot yüzeyine temasta bulunan SiC parçacıklarının sayısına eşit olduğunda kararlı halde sabit kalabileceğini göstermişlerdir. Çözeltideki parçacık içeriği maksimum SiC birikme durumunun üzerine çıktığında askıdaki SiC parçacıkları çözelti içinde topaklanabilirler.

Bundan dolayı, nikel matris içerisine SiC parçacıklarının birikmesinde düşme eğilimi gözlenmiştir. Farklı bir kaynaktan da benzer bir eğilim bildirilmiştir; kaplama çözeltisindeki SiC içeriğinin yüksek değerlerinde, topaklaşmış olan parçacıklar nikel matris içerisine birikmeye karşı koymuşlar ve katot yüzeyinde çözeltiden SiC akışına karşı bir bariyer oluşturmuşlardır (ABDEL, 2006).

Çözeltideki parçacık derişikliği 20 g/l SiC içeriğine kadar (20 g/l SiC dahil), kaplama tabakasındaki parçacık birikmesi gözle görülür oranda artmıştır. Bu artış eğilimi kaplama banyosundaki SiC içeriğinin artışıyla katot yüzeyine temasta bulunan parçacık sayısının artmasına bağlanabilir. Yalnızca bu yeterli bir süre zarfında katot yüzeyine bağlı kalan parçacıklar başarılı bir şekilde nikel matris içerisine biriktirilebilir. Bu nedenle, büyüyen nikel matris içerisine SiC parçacıkların yakalanması hem çözeltideki parçacıkların katot yüzeyine temasta bulunma hızına hem de nikel birikme hızına bağlıdır. Kaplama banyosundaki SiC içeriğinin artmasıyla katot yüzeyine temasta bulunan SiC parçacıklarının sayısı artmasına rağmen, büyüyen nikel filmin parçacıkları yakalama kapasitesi neredeyse aynı kalır (LEE, 2007). Sonuç olarak, çözeltideki parçacık derişikliğinin 20 g/l SiC değerinin üzerinde olduğu durumlarda limitli bir birikme görülmesinin nedenini bu şekilde açıklamak mümkün olabilir.



Şekil 3.25. a) Çözeltideki parçacık derişikliğine bağlı olarak kaplama içerisine giren SiC miktarı grafiği b) Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamalara ait X-ışını kırınım örgüleri analizi

Lee ve arkadaşları (LEE, 2007) tarafından ifade edildiği gibi, parçacıklar etrafında iyonik bulut oluşturan kaplama banyosundaki nikel iyonlarının ve protonlarının SiC parçacık yüzeyi

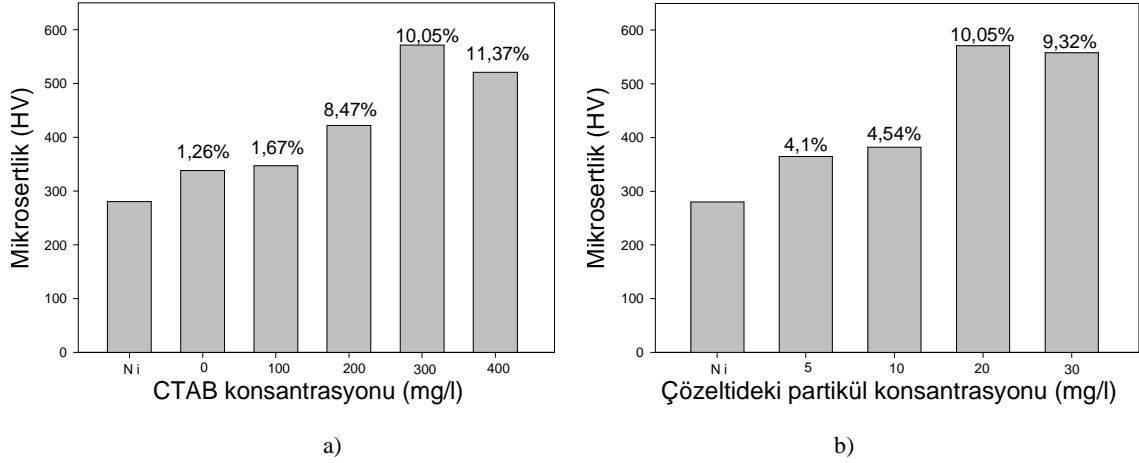
üzerine adsorpsiyonu meydana gelir. İyonik bulutun büyüklüğü elektroforetik davranışa etki eder, örneğin nikel iyon ve protonlarının adsorpsiyonunun artması elektroforez (electrophoresis) hızı artırır.

Şekil 3.25b saf nikel ve Ni-SiC kompozit kaplamaların X-ışını kırınım örgüleri analizini göstermektedir. Birçok araştırmacı tarafından da tespit edildiği gibi, nikel kaplamayla kıyaslandığında kompozit kaplamadaki (200) nikel kırınım pikinin şiddeti azalmakta ve pik genişliği artmaktadır (VAEZI, 2008, SRIVASTAVA, 2007). Bu durum SiC parçacıklarının kaplama banyosu içerisine ilave edilmesiyle Ni-SiC kompozit kaplamaların tane boyutunun düşmesine bağlanabilir. SiC parçacıkları daha fazla çekirdeklenme bölgesi sağlar ve böylece kristal büyümesini geciktirir, buna bağlı olarak kompozit kaplamanın nikel matriksi daha küçük kristal boyutlarına sahip olur (VAEZI, 2008). Bu durum kaplamaların minimum sertlik ve maksimum sünekliği ile ilişkili olan [110] tekstürüne bağlı olabilir (SRIVASTAVA, 2007). Ni-SiC kompozit kaplamalarda (200) yönünün azalmasıyla (111), (222) ve (311) yönlerinde artış gözlemlenmiştir.

3.2.4. Ni-SiC kompozit kaplamaların kaplama çarpanlarının mikrosertlik üzerine etkisi

Takviyesiz nikel kaplama ve SiC takviye edilmiş nikel metal matrisli kompozit kaplamaların mikrosertlikleri Şekil 3.26'da gösterilmiştir. Şekil 3.26a ve 3.26b incelendiğinde kaplama tabakasının sertliğinin yüksek oranda biriken SiC miktarına bağlı olduğu görülmektedir. Hacimce % 10,05 SiC içeren kompozit kaplama mikro sertliği 280 Hv olan saf nikel kaplama ile kıyaslandığında 571 Hv değerine çıkmış olması son derece önemli bir veridir.

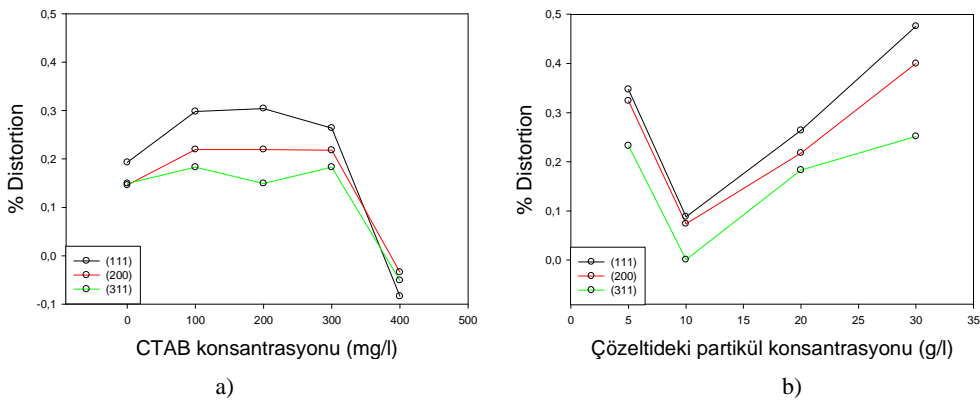
Hou ve arkadaşlarının (HOU, 2002) açıkladığı gibi, çözeltiye yüzey aktif madde ilavesi gerçekten de önemli ölçüde nikel kaplamanın sertliğinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, bu durumun nedeni çok açık olmamakla beraber, daha sert matris yüksek aşınma direnci doğurduğundan dolayı yüzey aktif madde içeren nikel kaplamaların saf nikel göre daha yüksek sertlik değerleri vermesi ümitlendiricidir.



Şekil 3.26. a) CTAB derişikliğinin ve b) çözültideki parçacık derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi

3.2.5. Ni-SiC kompozit kaplamaların kaplama çarpanlarının örgü bozunumu üzerine etkisi

Şekil 3.27’de a) yüzey aktif madde (CTAB) ve b) çözültideki parçacık derişikliği ilişkisini gösteren grafik verilmiştir. Çözültideki artan CTAB derişikliği başlangıçta 300 mg/l değerine kadar pozitif bozunum davranışına neden olmuştur (Şekil 3.27a). Bu derişikliğin üzerinde örgü bozunum değerleri keskin bir şekilde negatif hale gelmişlerdir. Şekil 3.27b de ise başlangıçta 5 g/l parçacık derişikliği bütün kristal düzlemlerinde negatif bozunum gözlemlenmesine neden olmuştur. Bununla beraber, bu değerin üstündeki derişikliklerde yükselen bir örgü bozunumu eğilimi gözlemlenmiştir. Bu ani düşüş ve ardından gerçekleşen pozitif örgü bozunumunun nedeni çok açık değildir.



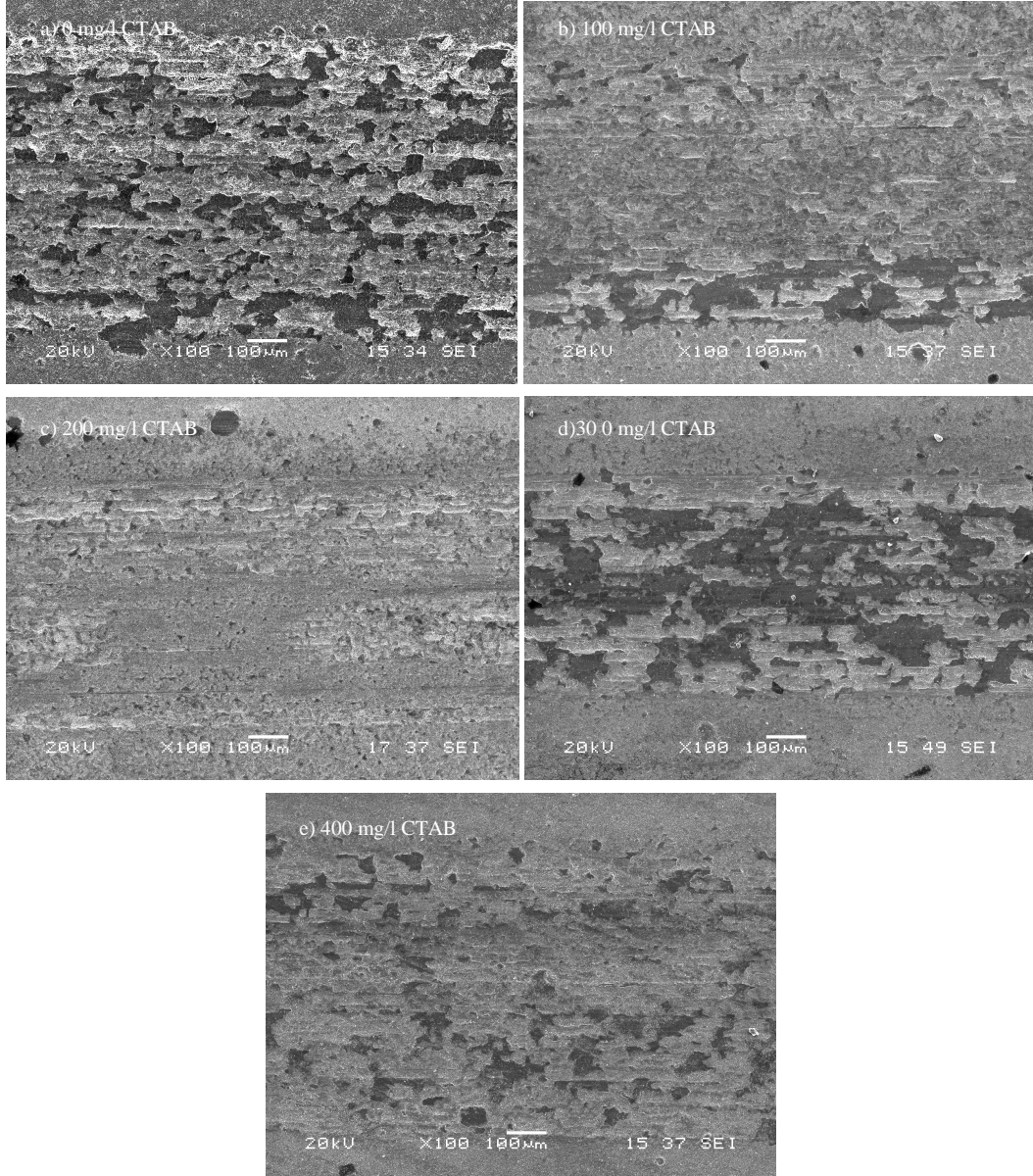
Şekil 3.27. a) CTAB derişikliğinin ve b) çözültideki parçacık derişikliğinin nikel matrisin örgü bozunumu üzerine etkisi

3.2.6. Ni-SiC kompozit kaplamalarda süreç çarpanlarının sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi

3.2.6.1. Yüzey aktif madde derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi

Yüzey aktif madde derişikliğinin etkisi incelenen kompozit kaplama çalışmalarında çözeltideki parçacık derişikliği 20g/l değerinde sabit tutulmuştur. Değiştirilen CTAB derişikliğine bağlı olarak aşınma yüzey durumunu gösteren SEM fotoğrafları Şekil 3.28'de, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değişimi ise Şekil 3.29'da verilmiştir. CTAB kullanımıyla matrisin sertleşmesi sonucu aşınma kaybının azaldığı Şekil 3.29a'da gözükmetedir. 300 mg/l CTAB derişikliğinde üretilen kompozit kaplamadan elde edilen kesit görüntüsünde yüksek miktarda parçacık birikmesinden dolayı en düşük aşınmış yüzey görölmektedir. Bu durumda, CTAB tarafından etkili bir şekilde SiC parçacıklarının disperse edilmesi topaklanmayı önemli ölçüde düşürmüştür. Bu etki grafiksel olarak Şekil 3.29a da gösterilmiştir. Ayrıca kaplama tabakasındaki SiC kompozisyonu, çözeltideki katot yüzeyine gömülme şansı yüksek olan daha küçük ve iyi disperse olmuş SiC parçacıkları tarafından artırılmıştır.

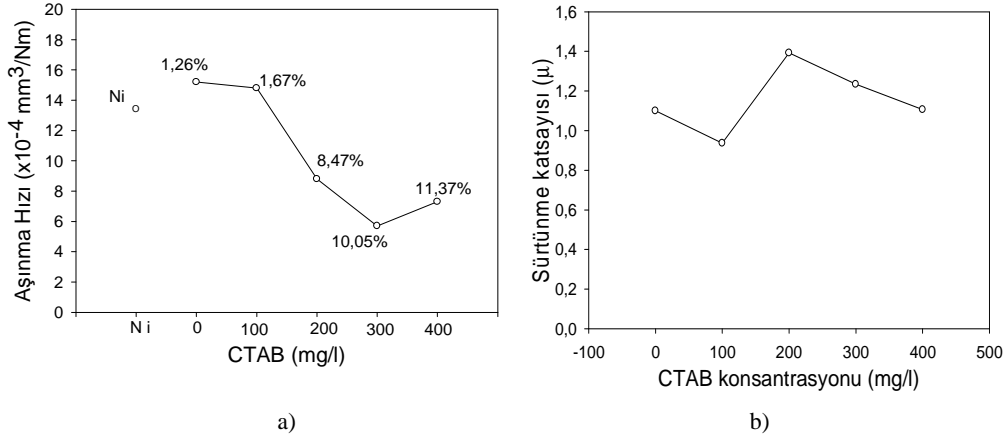
Şekil 3.28a-3.28e'deki düşük büyütme resimleri incelendiğinde, Ni-SiC kompozit kaplamaların düşük abrasiv aşınma gösterdiği fark edilebilmektedir. Şekil 3.28a'da görüldüğü üzere CTAB ilavesi olmaksızın üretilen numunenin en geniş boyutta adheziv aşınma ve basma ve kayma gerilmelerinin kombinasyonu ile kayma yönünde geniş yivler oluşturan şiddetli deformasyon gösterdiği anlaşılmaktadır. Çözeltideki artan CTAB derişikliği kaplama tabakasındaki biriken parçacık miktarının artmasına bağlı olarak aşınma miktarının ve plastik deformasyonun düşmesine sebep olmuştur. Bununla beraber, CTAB derişikliği 400 mg/l derişikliğine ulaştığında aşınmanın artış eğilimine girdiği Şekil 3.28e ve 3.29a'da gösterilmektedir.



Şekil 3.28. CTAB derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 0 mg/l CTAB (hacimce %1.26 SiC), b) 100 mg/l CTAB (hacimce %1.67 SiC), c) 200 mg/l CTAB (hacimce %8.47 SiC) d) 300 mg/l CTAB (hacimce %10.05 SiC) e) 400 mg/l CTAB (hacimce %11.37 SiC)

Şekil 3.29’da CTAB derişikliğinin artışına bağlı olarak aşınma hızındaki değişim görülmektedir. Ni-%10,05 SiC kompozit kaplamalar Archard’ın kanununa (SHI, 2006) uygun şekilde minimum aşınma direncine sahiptirler (Şekil 3.26a ve 3.29a’yı karşılaştırınız). Nano kompozit kaplamaların mikrosertliği artan nano-SiC yüzdesi ile artar. Ni-SiC nano kompozit kaplamaların saf nikel ile karşılaştırıldığında mikrosertliğinin artması ve aşınma hızının düşmesi net bir biçimde anlaşılabilir. Burada nikel matris içerisinde biriken SiC nanoparçacıklar tane-inceltme ve dispersiyon sertleşmesi etkileri yoluyla nikel tanelerinin

büyümesini ve yük altında matrisin plastik deformasyonunu sınırlar. Tane-incelmesi ve dispersiyon sertleşmesi etkileri artan nano-SiC içeriği ile kuvvetlenir, böylece Ni-SiC kompozit kaplamaların mikrosertliği ve aşınma direnci artan nano-SiC içeriği ile artar (SHI, 2006).

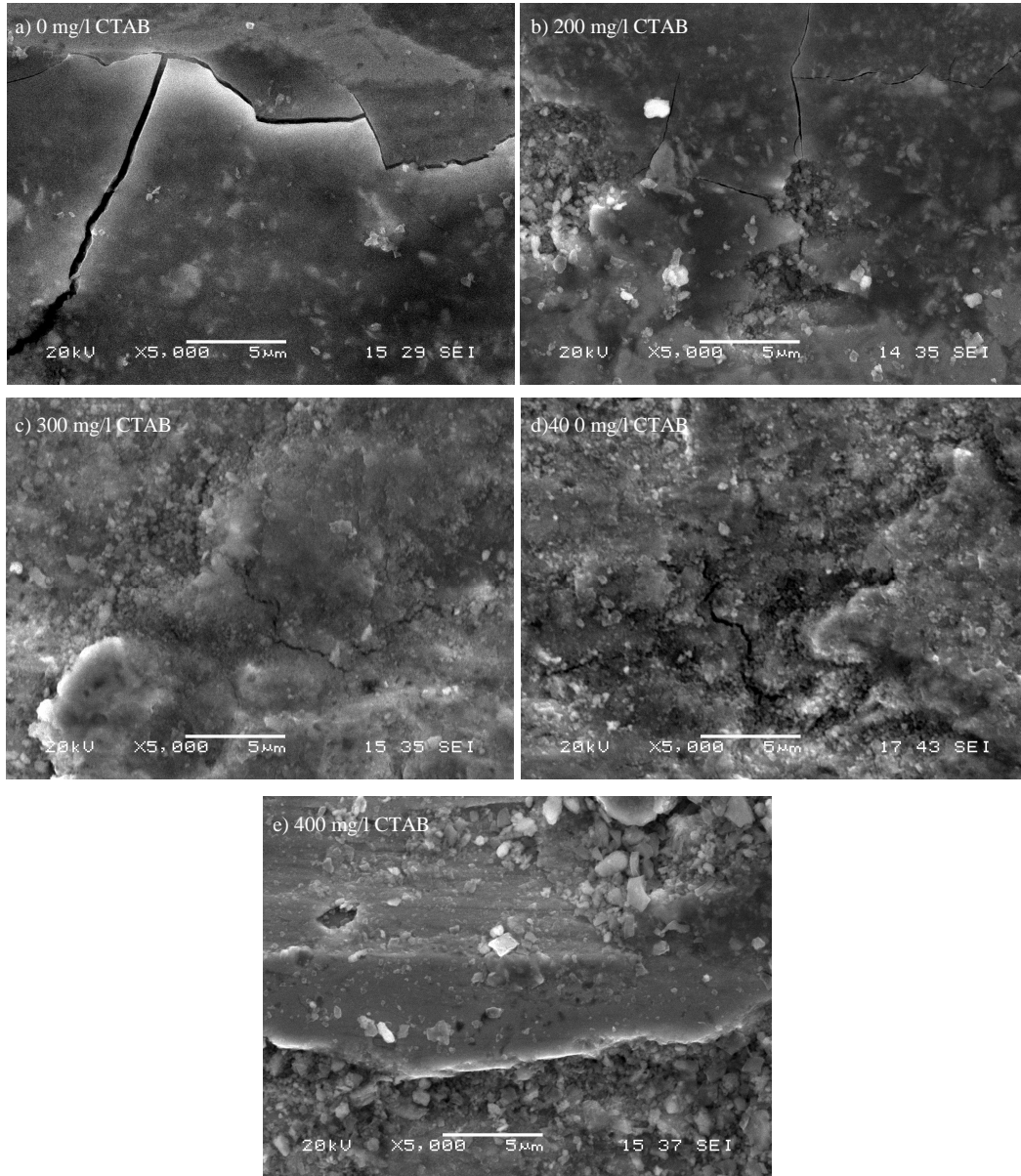


Şekil 3.29. a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği

Şekil 3.30’da Ni-SiC kompozit kaplamalarına ait aşınma izlerinin yüksek büyütmeli SEM görüntüleri gösterilmektedir. CTAB ilavesi olmadan üretilen kaplamanın yüksek büyütmeli aşınma izinin morfolojisinden anlaşılabilceği gibi; kaplama yüzeyinde etkiyen kuvvetler nedeniyle oluşan plastik deformasyon çatlak oluşumuna neden olmuştur (Şekil 3.30a). 100 mg/l CTAB içeren kaplamanın aşınma yüzeyi de benzer yüzey morfolojisine sahip olmakla beraber daha az miktarda plastik deformasyon göstermekte olup daha az miktarda çatlak içermektedir (Şekil 3.30b). 200 ve 300mg/l CTAB derişikliğine ait kompozit kaplamalarının aşınma izlerinin görüntüsü benzer olup aşınma miktarı kaplamanın SiC içeriğine çok fazla bağlı olmadığı görülmektedir(Şekil 3.30c ve 3.30d).

Aşınma ürünlerinin varlığı daha yüksek aşınma kayıplarına neden olmaktadır. Bu yüzden 400mg/l CTAB derişikliğine sahip kompozit kaplamanın aşınmaya karşı direnci, 300mg/l CTAB derişikliğine sahip kompozit kaplamadan daha zayıftır. Şekil 3.30e’de 400mg/l CTAB derişikliğine sahip kompozit kaplamanın aşınma izine ait yüzey görüntüsü görülmektedir. Aşınma izine bakıldığında önemli bir miktarda abrasiv yivin kayma yönüne paralel olacak şekilde yan yana bulunduğu gözlemlenmektedir. Abrasiv yivlerin oluşumu nikel matris ile toplanmış olan parçacıklar arasındaki zayıf bağlardan kaynaklanmaktadır. Elektrolitik

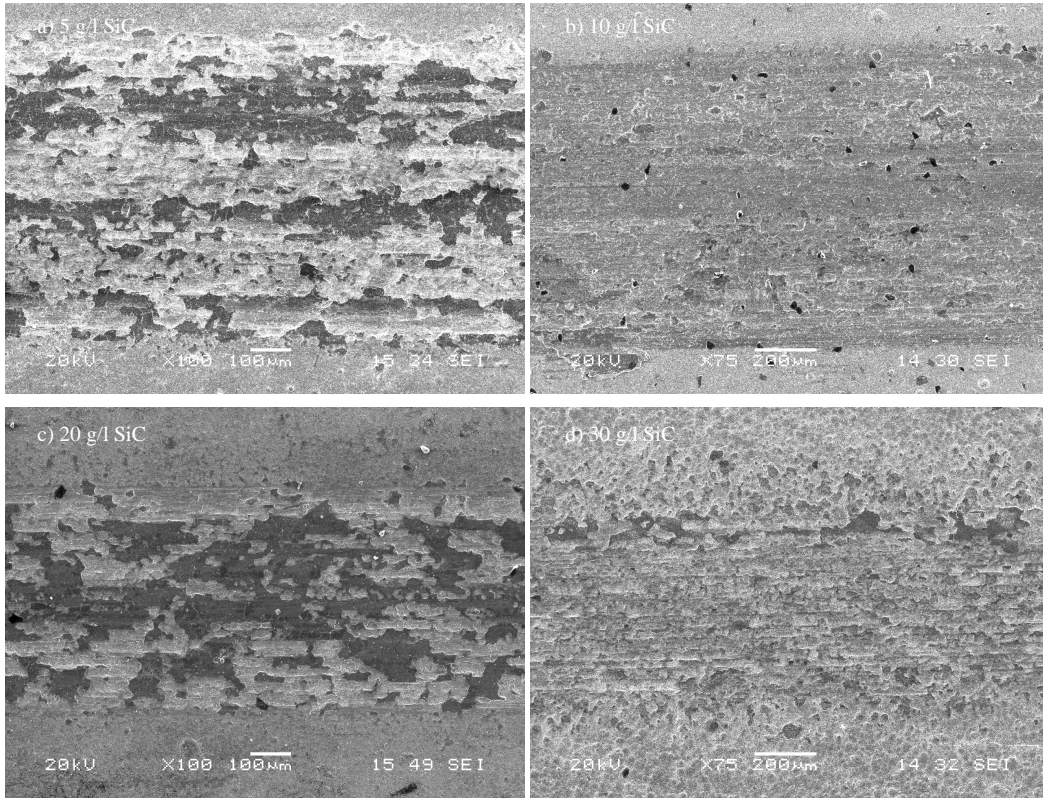
kompozit kaplama şartları altında, zayıf bağlı topaklanmış parçacıklar kompozit kaplama tabakasının kırılabilirliğini arttırmaktadır. Bunun sonucunda aşındırıcı parça kolaylıkla kompozit kaplama yüzeyini hasara uğratabilmekte ve böylece aşınma kayıplarını arttırmaktadır.



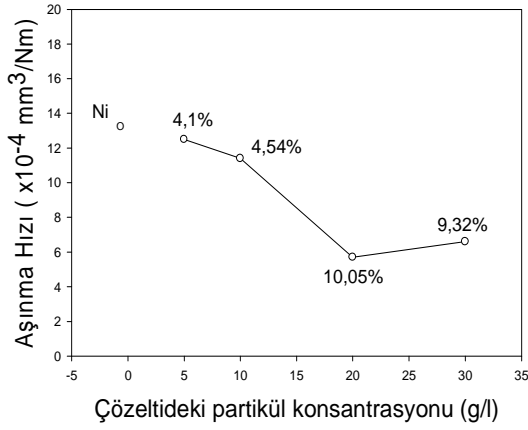
Şekil 3.30. CTAB derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0 mg/l CTAB (hacimce %1.26 SiC), b) 100 mg/l CTAB (hacimce %1.67 SiC), c) 200 mg/l CTAB (hacimce %8.47 SiC) d) 300 mg/l CTAB (hacimce %10.05 SiC) e) 400 mg/l CTAB (hacimce %11.37 SiC)

3.2.6.2. Çözeltideki parçacık derişikliğinin aşınma ve sürtünme davranışları üzerine etkisi

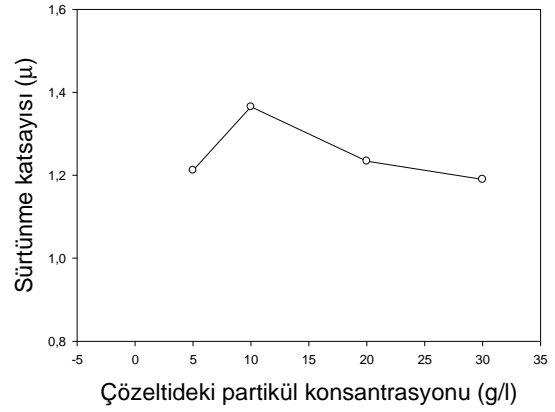
Şekil 3.31 parçacık derişikliğinin etkisinin incelendiği kompozit kaplamalara ait aşınma yüzeylerinin düşük büyütme SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.31 aşınma miktarının ve aşınma iz genişliğinin çözeltide ki parçacık derişikliğinin artışına bağlı olarak 20g/l parçacık derişikliğine kadar azaldığını göstermektedir. Ancak 30g/l parçacık derişikliğine sahip kompozit kaplamada plastik deformasyon miktarı daha yüksektir. Çözeltideki parçacık derişikliğine bağlı olarak kaplama tabakasında ki parçacık içeriği de artmış ve nikel matristen kopan zayıf bağlı parçacıklar aşınma miktarında bir miktar artışa neden olmuştur (Şekil 3.32a).



Şekil 3.31. Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x100, SEI); a) 5 g/l SiC (hacimce %4,1 SiC), b) 10 g/l SiC (hacimce %4,54 SiC), c) 20 g/l SiC (hacimce %10,05 SiC) and d) 30 g/l SiC (hacimce %9,32 SiC)



a)



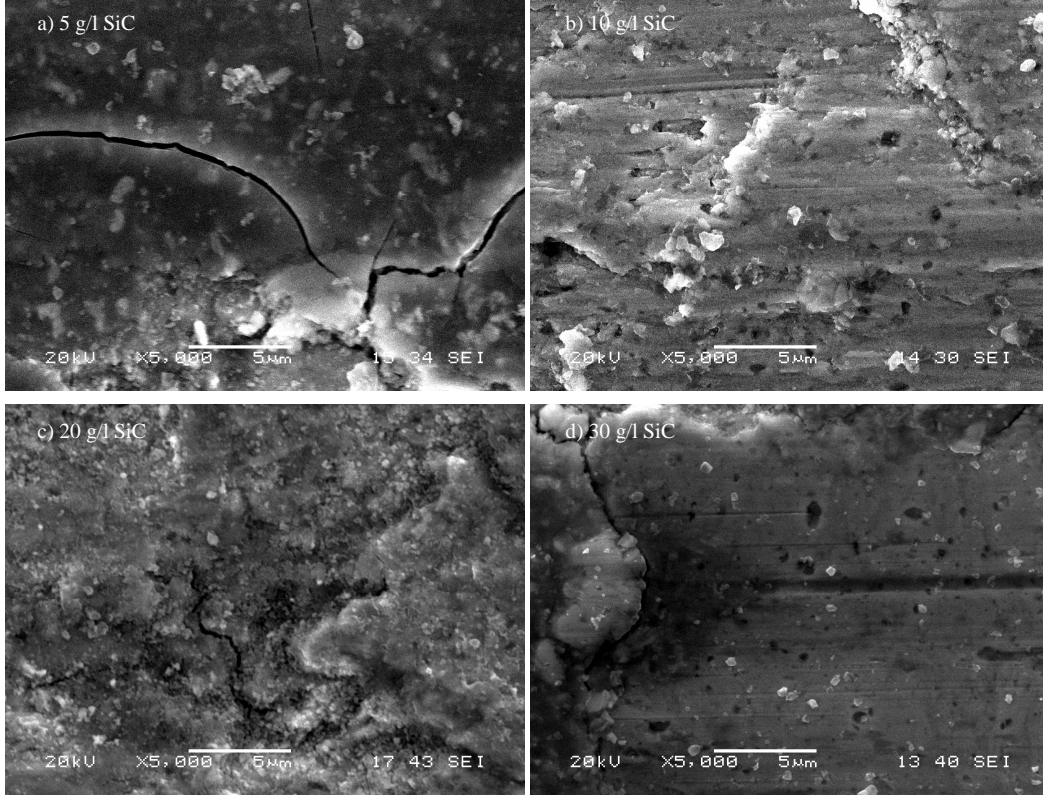
b)

Şekil 3.32. a) Çözültedeki parçacık derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Çözültedeki parçacık derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği

Metal matrisli kompozitlerde aşınma direnci büyük ölçüde matris içerisindeki parçacık miktarına bağlıdır. Şekil 3.32a’da da çözültedeki parçacık derişikliği (kaplamada ki parçacık miktarına bağlı olarak) ile aşınma hızı arasında ki ilişki verilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki aşınma hızı kaplamadaki parçacık içeriğinin artışına bağlı olarak azalmaktadır. Maksimum %10,05 parçacık içeren ve çözültedeki parçacık derişikliği 20g/l olan kompozit kaplama en yüksek aşınma direncini göstermiştir. Literatürde yapılan pek çok çalışma da metal matris içerisine ilave edilen sert seramik parçacıkların kaplama tabakasının sertliğini ve aşınma direncini arttırdığını ortaya koymuştur (GARCIA, 2001, HOU, 2002, VAEZI, 2008, CHOUA, 2005). Bu durum kaplama içerisine dağıtılan ince taneli seramik parçacıkların matrisin sertliğini arttırması ile açıklanabilir. Dağıtılmış seramik parçacıklar pulluklama etkisini ve adhesiv aşınmayı azaltır. Yüksek sıcaklıklarda tane büyümesini geciktirir, böylece mekanik özelliklerde artış sağlanabilir. Bununla beraber, parçacıklar mikron altı olmalı ve dispersiyon sertleşmesi görülebilmesi için homojen dağıtılmalıdır (WU, 2004).

5 g/l parçacık derişikliği ile üretilen kaplamada aşınma hızı yaklaşık olarak 12×10^{-4} mm³/Nm iken, parçacık derişikliğinin 20 g/l değerine arttırılmasıyla $5,5 \times 10^{-4}$ mm³/Nm seviyesine düşürülmüştür. Böylece aşınma direnci parçacık derişikliğine bağlı olarak yaklaşık 2,2 kat artmıştır.

Çözeltideki parçacık derişikliğinin artması ile sürtünme katsayısı artma eğilimi göstermektedir (Şekil 3.32b). Ancak 10g/l derişikliğinin üzerinde sürtünme katsayısı düşüş göstermektedir.



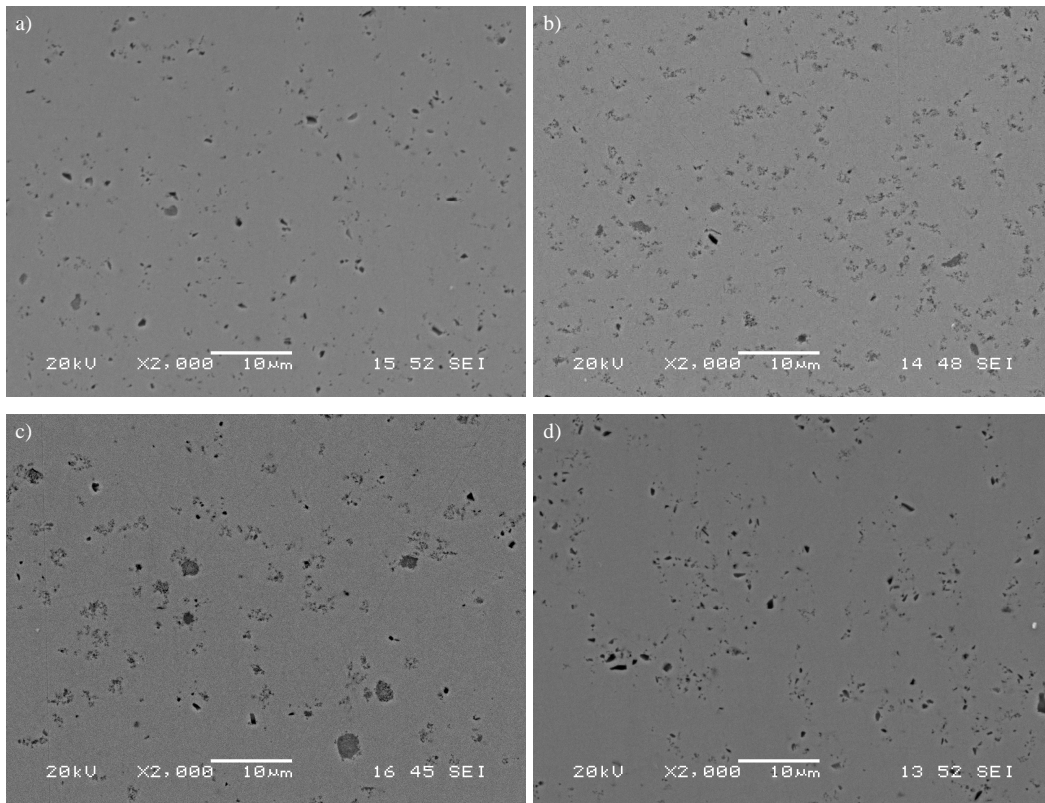
Şekil 3.33. Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-SiC kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 5 g/l SiC (hacimce %4,1 SiC), b) 10 g/l SiC (hacimce %4,54 SiC), c) 20 g/l SiC (hacimce %10,05 SiC) ve d) 30 g/l SiC (hacimce %9,32 SiC)

Şekil 3.33’de verilen yüksek büyütme aşınma yüzey görüntülerinden üretilen kompozit kaplamaların farklı aşınma mekanizmaları gösterdiği anlaşılmaktadır. Düşük parçacık derişikliğine ait kaplamanın aşınma yüzeyi, aşınma ürünlerinin meydana getirdiği hasarı ve ardından mikro çatlakların varlığıyla anlaşılan plastik deformasyon sertleşmesi görülmektedir. Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasıyla deformasyon sertleşmesinin miktarında azalma ve aşınma mekanizmasında adhezivden küçük yivler ile görülen abrasiv aşınmaya bir geçiş davranışı görülmektedir. Parçacık derişikliğinin 20 g/l olduğu durumda aşınma yüzeyi oldukça düz görünmektedir. Bununla beraber, derişiklik 30 g/l değerine çıkarıldığında genellikle abrasiv mekanizma öne çıkmaktadır.

3.3 Ni-SiC-Al₂O₃ Hibrit Kompozit Kaplamalar

3.3.1. Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi

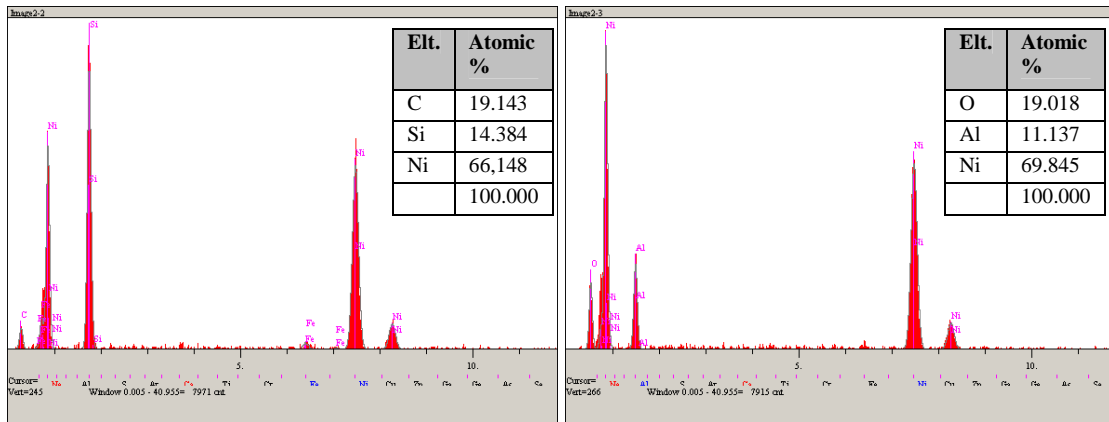
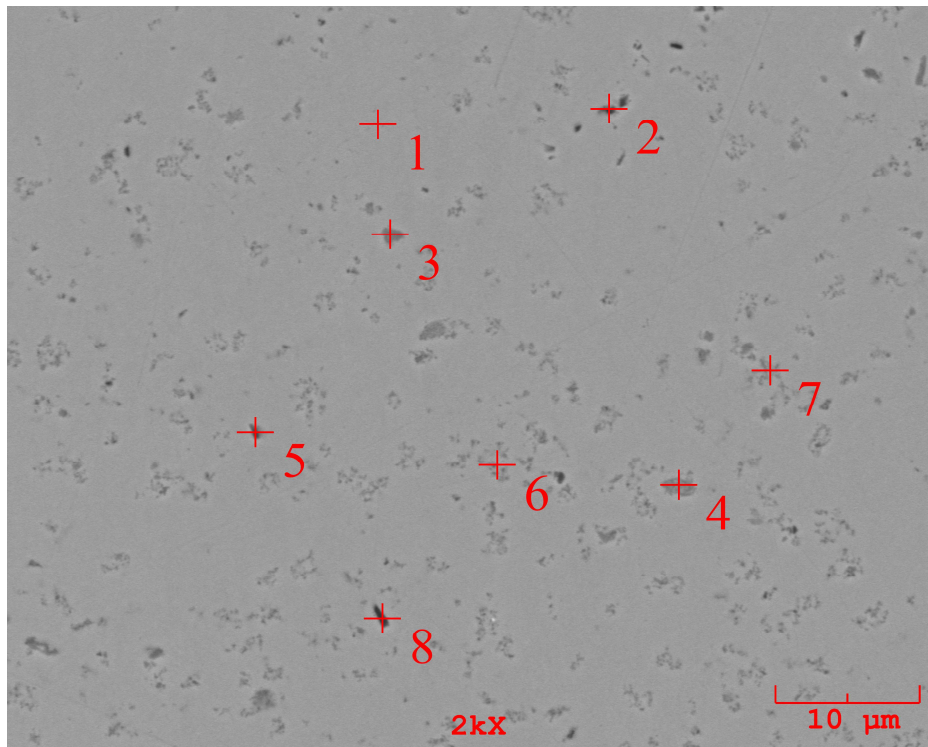
Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında Ni-Al₂O₃ ve Ni-SiC kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo bileşimi ve şartları kullanılmış olup yalnızca topaklanmayı engellemek amacıyla farklı yüzey aktif madde derişiklikleri denenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar, farklı seramik parçacıkların farklı yüzey aktif maddelere duyarlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle bu tür hibrit kompozit kaplama deneylerinde başlangıç çalışmaları olarak her iki yüzey aktif maddenin birlikte kullanımı yoluna gidilmiştir. Daha önceki çalışmalarda her iki takviye evresi için belirlenen optimum değerler göz önüne alınarak, yüzey aktif madde derişikliği tespit edilmiştir.



Şekil 3.34 Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4)

Şekil 3.34’de farklı yüzey aktif madde derişikliklerinin etkisinin incelendiği hibrit kompozit kaplama çalışmalarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere dayanılarak Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında yüzey aktif

madde derişikliklerinin optimum olarak belirlenmesi gerekliliği daha net bir şekilde anlaşılmış olup, özellikle hibrit kaplamaların bu duruma karşı daha hassas olduğu gürmektedir. Elde edilen SEM gürüntülerinden alümina ve silisyum karbür parçacıklarının topaklanmasının tam olarak engellenemediği ya da bu parçacıklardan biri üzerinde (SiC) olumlu etki yaratan derişikliğin diğer parçacıklar üzerinde (Al_2O_3) olumsuz etkiye neden olduğu anlaşılmıştır. Yüzey aktif madde ilave edilmeyen durumda tanelerin topaklanmasının engellenememesinin yanında, kaplama tabakasına giren parçacık miktarının düşük, tane dağılımının ise homojen olmayan bir şekilde olacağı anlaşılmıştır.

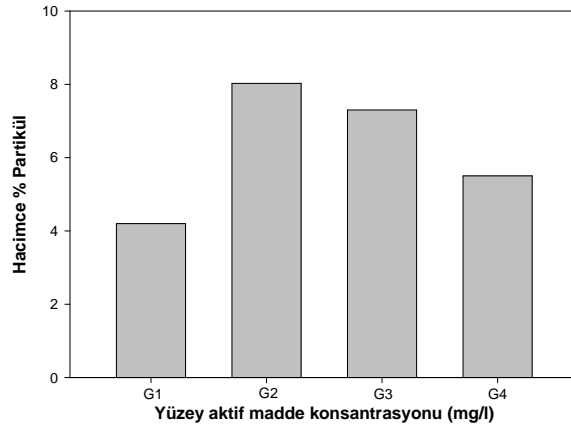


a)

b)

şekil 3.35. şekil 3.34 b'de verilen Ni-SiC- Al_2O_3 kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 2 nolu nokta, b) 3 nolu nokta

Şekil 3.35’de üretilen Ni-SiC-Al₂O₃ hibrid kompozit kaplamalardan alınan EDS ölçümleri verilmektedir. Şekil üzerinde verilen noktalardan 1 nolu nokta nikel matrisi; 3, 4, 6, ve 7 nolu noktalar kaplama tabakasındaki Al₂O₃ takviye parçacıklarını gösterirken; 2, 5 ve 8 nolu noktalar takviye SiC parçacıklarını göstermektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere hazırlanan banyo bileşimleri ve kullanılan katkılarla SiC ve Al₂O₃ parçacıklarının eşit oranda ve homojen olarak kaplama tabakasinda biriktirilemediği anlaşılmaktadır. SiC ve Al₂O₃ seramik parçacıkların birlikte biriktirildiği kaplamalar için HPB ve CTAB yüzey aktif maddelerinin birlikte kullanıldığında çok fazla etkili olamadığı görülmüştür. Literatürde bu tür bir elektrolitik nano kompozit kaplama üretimine rastlanmamıştır. Fakat bulunan sonuçların literatüre de ışık tutacak sonuçlar vermiş olması, gelecekte yapılması gereken, her iki seramik takviye evresi için de uygun olacak yüzey aktif madde cinsi ve derişikliği çalışmaları için de ümit verici olmuştur.



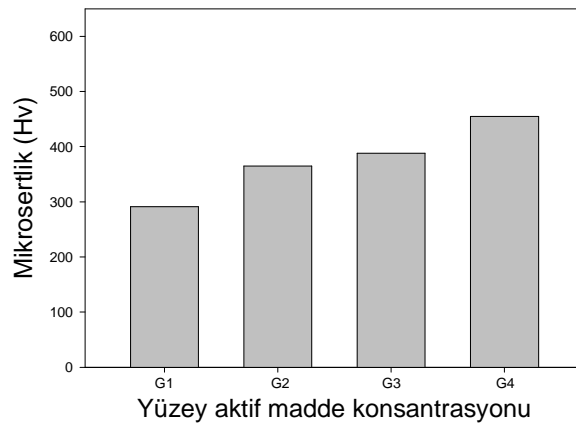
Şekil 3.36. Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiğı

Şekil 3.36 yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama tabakasına biriktirilen takviye evresi miktarını hacimce yüzde cinsinden göstermektedir. Yüzey aktif maddenin ilave edilmediği çalışmada (G1) kaplama tabakasinda biriktirilen parçacık miktarının en az olduğu görülmektedir. Yüzey aktif madde içermeyen çözeltideki parçacıkların topaklanmaya uğramasından dolayı dibe çöken parçacıkların kaplama tabakasına az miktarda parçacık biriktirilmesine neden olduğu söylenebilir. G2 nolu hibrit kompozit kaplama çalışmasında yüzey aktif madde olarak, Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarından elde edilen optimum değer olan 200 mg/l HPB derişikliği tek başına kullanılmıştır. Alümina parçacıkları için etkili olan bu derişiklik SiC parçacıkları üzerinde olumsuz etkiye neden olmuştur. Al₂O₃ parçacıkları kaplama tabakasına birikirken SiC parçacıklarının kaplama tabasına neredeyse hiç

biriktirilemediği görülmektedir. Bunun yanında G3 nolu hibrit kompozit kaplama çalışmasında ise, Ni-SiC kaplamalardan elde edilen optimum değer olan 300 mg/l CTAB derişikliği kullanılmıştır. Bu çalışmada ise SiC için etkili olan yüzey aktif madde kullanılmış olmasından dolayı, Al₂O₃ parçacıklarının kaplama tabakasında biriktirilmesine rağmen, Al₂O₃ parçacıklarının topaklanmış olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlar ışığında yapılan çalışmalardan biri olan G4 nolu hibrit kompozit kaplamada her iki takviye evresi için de etkili olan yüzey aktif maddelerden belirli derişikliklerde kullanılarak parçacıkların topaklanmasının önüne geçildiği ve kaplamada nispeten daha homojen bir yapı elde edildiği görülmektedir.

3.3.2. Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi

Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamalardan elde edilen mikrosertlik değerleri Şekil 3.37'de verilmiştir. Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında mikrosertliğin kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarından daha çok bu parçacıkların homojenliğine bağlı olduğu söylenebilir. Örneğin G3 nolu kaplamada giren parçacık miktarı G4 nolu kaplamaya göre daha yüksek olmasına rağmen mikrosertlik daha düşüktür. Çünkü, G3 nolu kaplamada homojen olmayan bir yapı söz konusudur. En yüksek mikrosertlik değeri elde edilen G4 nolu kaplamada elde edilmiştir. Kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarı düşük olmasına rağmen, parçacık dağılımının daha homojen olmasından dolayı, diğer hibrit kompozit kaplamalara göre daha yüksek mikro sertlik değeri elde edilmiştir.



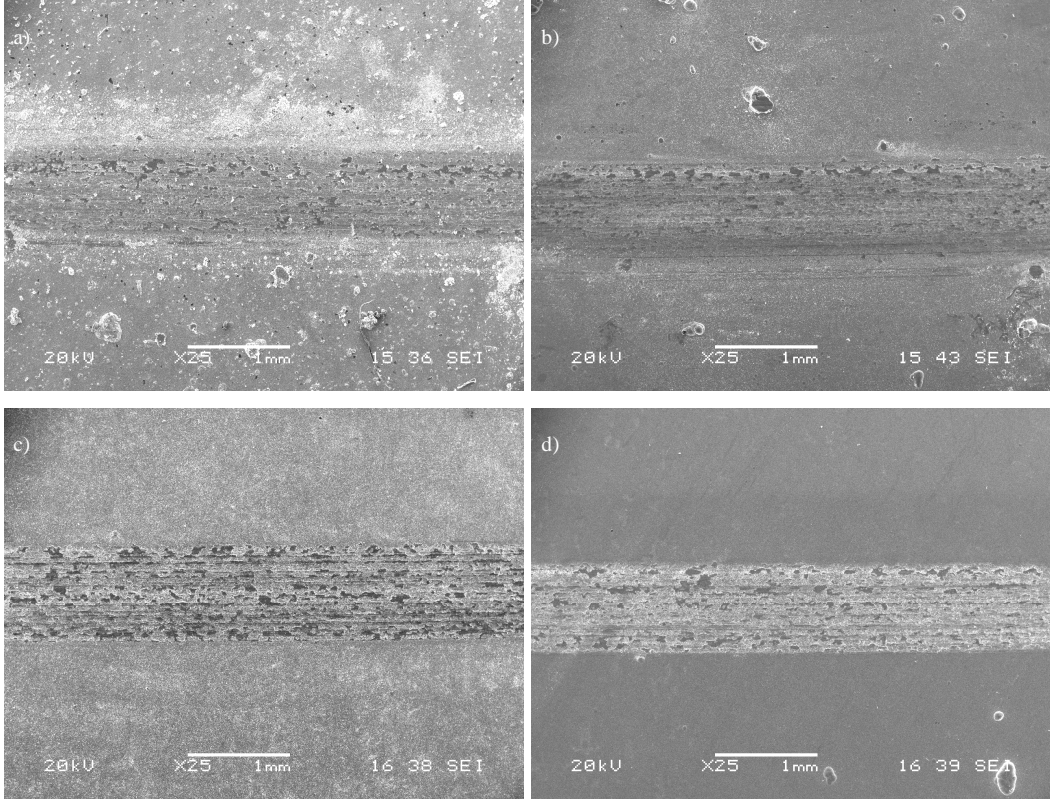
Şekil 3.37. Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafikleri

Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamalardan elde edilen mikrosertlik değerlerinin, Ni-Al₂O₃ ve Ni-SiC kompozit kaplamalara göre daha düşük olması; kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarının daha düşük olması ile açıklanabilir.

3.3.3. Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi

Yüzey aktif madde derişikliğinin etkisi incelenen hibrit kompozit kaplama çalışmalarında çözeltideki parçacık derişikliği 20g/l (10g/l SiC ve 10g/l Al₂O₃) değerinde sabit tutulmuştur. Farklı yüzey aktif madde derişikliklerine bağlı olarak aşınma yüzey durumunu gösteren SEM fotoğrafları Şekil 3.38'de, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değişimi ise Şekil 3.39'da verilmiştir. Yapılan hibrit kompozit kaplama çalışmalarında kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarı düşük olması ve biriktirilen parçacıkların yapıdaki dağılımının yeterince homojen olmamasından dolayı aşınma dayanımında pek olumlu etki görülmemiştir. Kaplama tabakasında biriktirilen parçacıkların topaklanmaya uğramış olması ve homojen bir dağılımın bulunmayışı matris parçacık arayüzeyini olumsuz etkilemektedir. Matris parçacık arayüzey bağının zayıf oluşundan dolayı aşınma dayanımı beklenenin altında gerçekleşmiştir. Bütün bunların yanında Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamaların mikrosertlik değerlerinin artışına paralel olarak ise aşınma dayanımının arttığı, Şekil 3.37 ve Şekil 3.39.a karşılaştırıldığında (mukayeseli olarak incelendiğinde) görülmektedir.

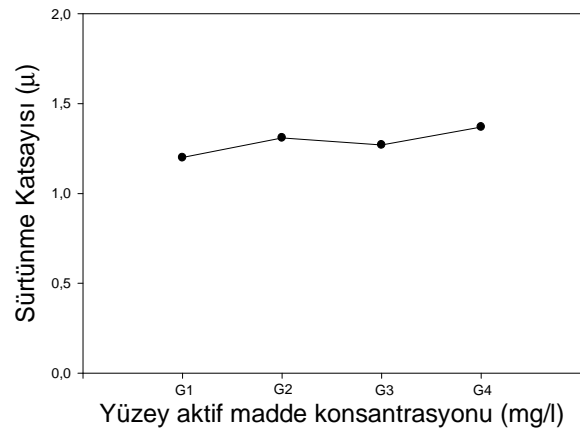
Şekil 3.39b'de verilen sürtünme katsayısı değerlerinin yüksek oluşu parçacık dağılımının homojen olmayışı ve matris parçacık arayüzey bağının zayıf oluşu ilişkilendirilebilir. Zayıf arayüzey bağına sahip seramik parçacıkların sürtünme katsayısını artırmasının nedeni olarak, aşınma deneyleri sırasında bu parçacıkların matristen ayrılarak kaplama tabakası ile bilye arasında abraziv etkiye neden olması söylenebilir.



Şekil 3.38. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x25, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4)

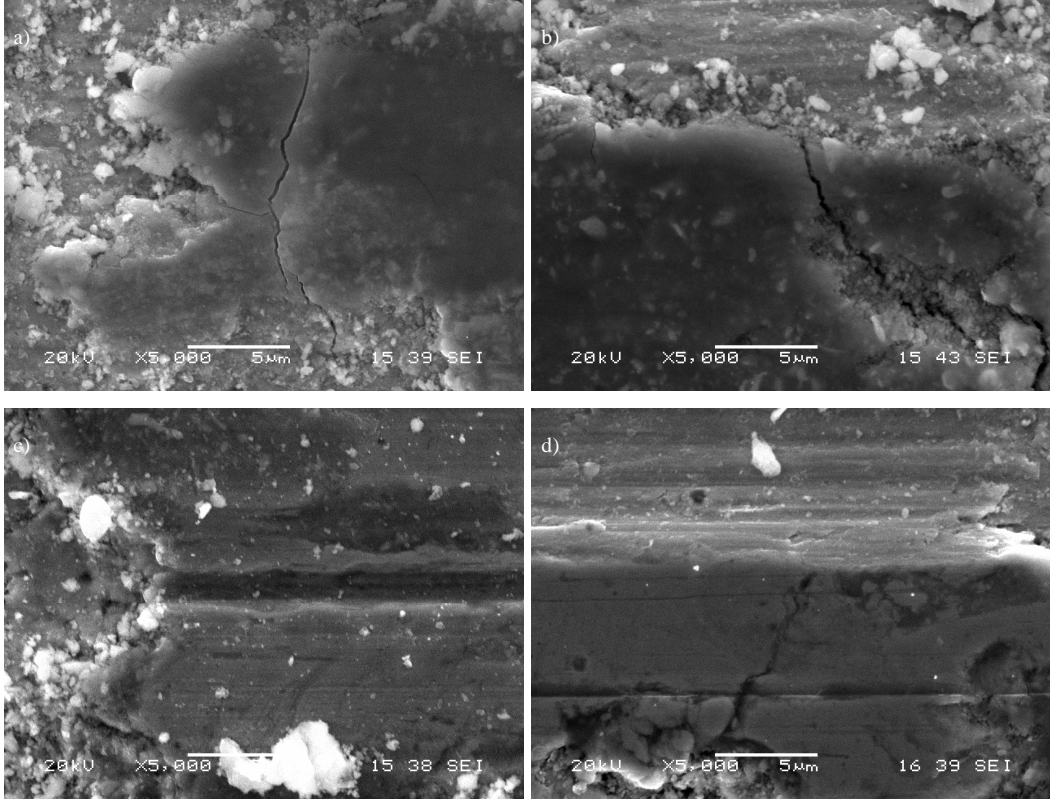


a)



b)

Şekil 3.39. a) Yüzey aktif madde derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği



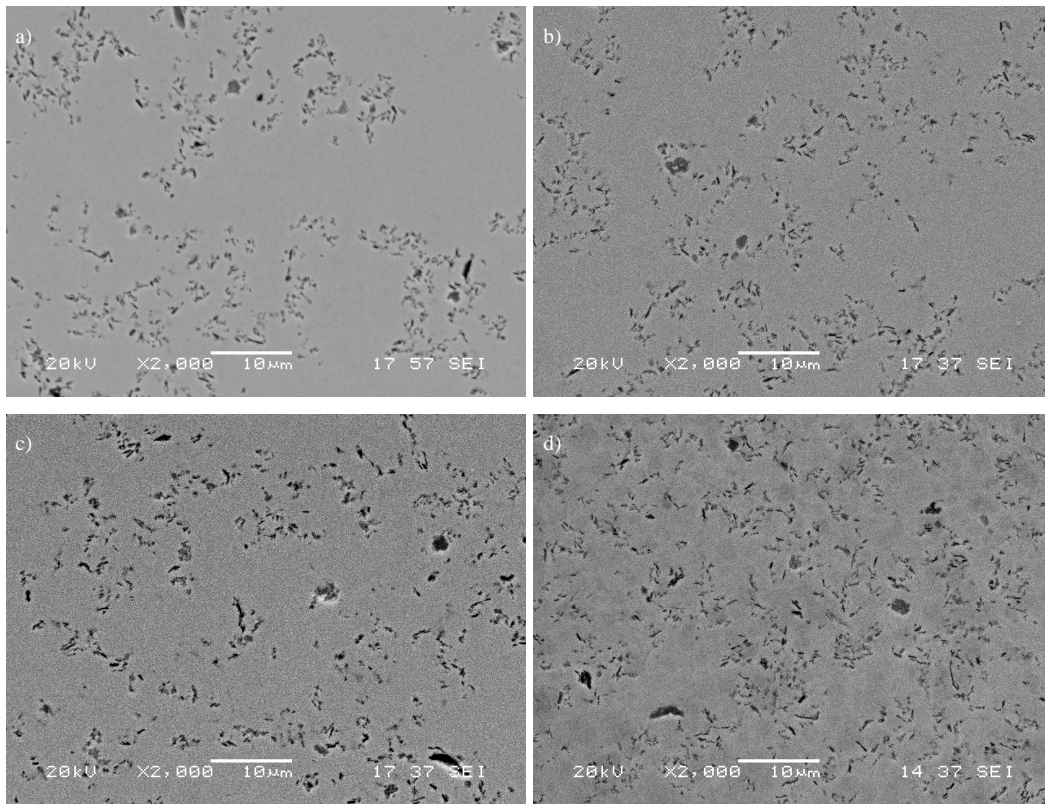
Şekil 3.40. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-SiC-Al₂O₃ kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G1), b) 200mg/l HPB + 0 mg/l CTAB (G2), c) 0mg/l HPB + 300 mg/l CTAB (G3) ve d) 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB (G4)

Şekil 3.40'da verilen yüksek büyütme aşınma yüzey görüntülerinden, üretilen kompozit kaplamaların farklı aşınma mekanizmaları gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekilde verilen yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey aktif madde miktarının optimum değere yaklaşması ile delaminasyon ve mikro çatlakların azaldığı söylenebilir. Düşük yüzey aktif madde derişikliğine ait kaplamanın aşınma yüzeyi, aşınma ürünlerinin meydana getirdiği hasarı ve ardından mikro çatlakların varlığıyla anlaşılan plastik deformasyon sertleşmesi görülmektedir. Yüzey aktif madde derişikliğinin optimum değere yaklaşması ile deformasyon sertleşmesinin miktarında azalma ve aşınma mekanizmasında adhezivden küçük yivler ile görülen abrasiv aşınmaya bir geçiş davranışı görülmektedir.

3.4. Ni- hBN hibrit kompozit kaplamalar

3.4.1. Ni- hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi

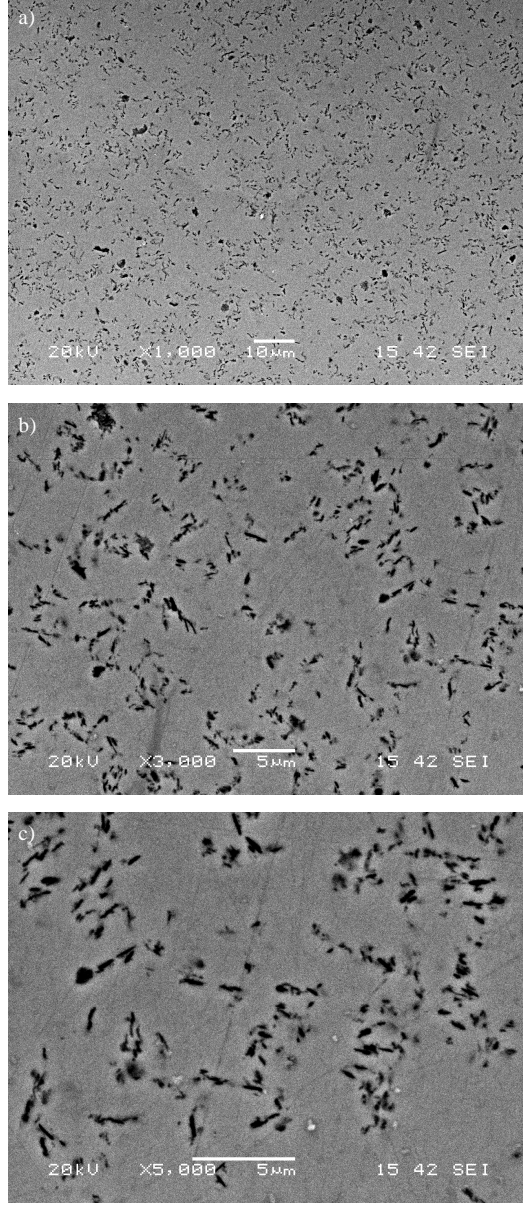
Ni-hBN kompozit kaplama çalışmalarında HPB yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Alümina için kullanılan bu yüzey aktif maddenin hegzagonal bor nitrür (h-BN) için de etkili olduğu tespit edilmiştir. 100, 200, 300 ve 400 mg/l HPB derişikliğinde yapılan Ni-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.41 de verilmiştir.



Şekil 3.41. Ni-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 100 mg/l HPB, b) 200mg/l HPB, c) 300mg/l HPB ve d) 400mg/l HPB

Düşük yüzey aktif madde derişikliklerinde kaplama tabakasında biriktirilen takviye evresi miktarının düşük olduğu ve parçacık dağılımının homojen olmadığı görülmektedir (Şekil 3.41a ve 3.41b). Daha yüksek HPB derişikliklerine çıkıldığında (Şekil 3.41c ve 3.41d) kaplama tabakasında biriken parçacık miktarının artması yanında daha homojen bir dağılım görülmektedir. Ayrıca tanelerin topaklanmasının da artan yüzey aktif madde miktarıyla azaldığı açıktır.

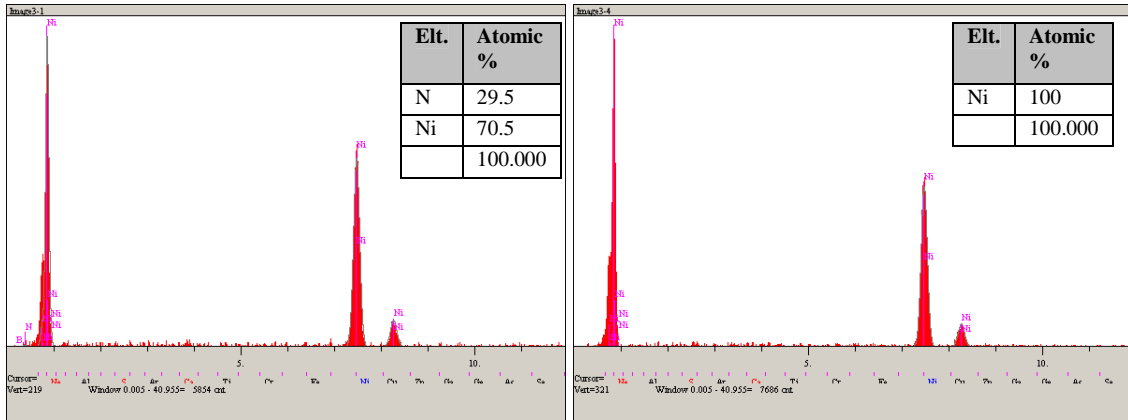
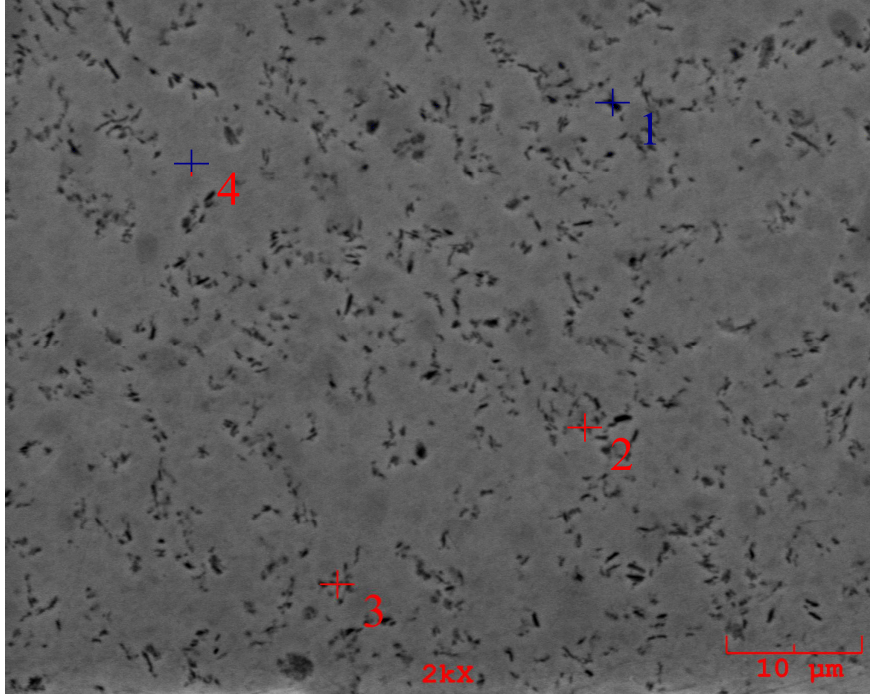
Şekil 3.42’de 300mg/l yüzey aktif madde derişikliğine sahip kompozit kaplamanın farklı büyütmelerdeki SEM mikro yapıları verilmiştir.



Şekil 3.42 Ni-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (300mg/l HPB) a) 1000X b) 3000X c) 5000X

Düşük ve yüksek büyütmeli SEM görüntüleri takviye evresinin kaplama tabakası içerisindeki dağılımını daha net ve mukayeseli olarak gözlemlememizi sağlamaktadır. Elde edilen görüntülerden de anlaşılacağı gibi parçacık dağılımının daha homojen olduğunu söylemek mümkündür.

Ni-hBN kompozit kaplamanın kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları Şekil 3.43'de gösterilmektedir.



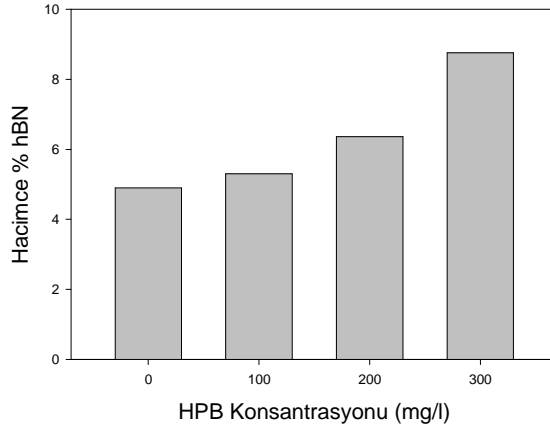
a)

b)

Şekil 3.43 Şekil 3.41 d' de verilen Ni -hBN kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 1 nolu nokta, b) 4 nolu nokta

EDS analizi sonuçlarından da anlaşılacağı üzere 1, 2 ve 3 nolu noktalar takviye evresi olan h-BN, 4 nolu nokta ise matris evresi olan nikeli göstermektedir. Metalik nikelin de takviye ile birlikte kaplama tabakasında birikmesinden dolayı 1 nolu noktada takviye evresi ile birlikte nikel metali de doğal olarak pik vermiştir. Fakat matriks evresini gösteren 4 nolu bölgede sadece nikel metali olduğu, takviye evresinin bulunmadığı ise hem SEM, hem de EDS sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiği Şekil 3.44'de verilmiştir.

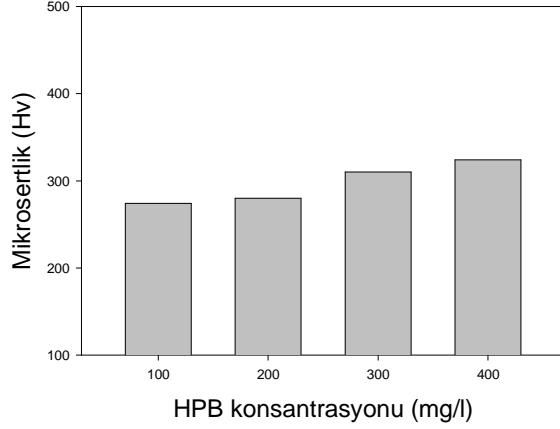


Şekil 3. 44. Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama içerisine giren parçacık miktarı grafiği

Şekil 3.44'den de anlaşılabilceği üzere yüzey aktif madde derişikliği artışına bağı olarak kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarı artmıştır. Tabaka içine giren parçacık miktarındaki artış oranı, HPB derişikliğindeki artışla gitgide daha fazla oranda olmaktadır. Kaplama tabakasına giren takviye malzemesinde en yüksek artış oranı derişikliğin 200 den 300'e çıkmasıyla elde edilmiştir. Bu da, çözeltiye katılan yüzey aktif madde derişikliğinin çözeltide süspanse haldeki (askıdaki) tanelerin yüzey alanına yetecek miktarda olduğunu göstermektedir. Hatta yüzey aktif maddenin daha da artırılması durumunda artış oranının da artmaya devam edeceği yönünde bir eğilim de söz konusudur. Bu davranışın elbette netleştirilmesi ancak yapılacak daha detaylı çalışmalarla olabilir. Bu da ileriki zamanlarda, gerek bu konuda bizlerin yada ülkemizin diğer araştırmacı ve bilim adamlarının çalışmaları ile mümkün olacaktır. Bu alışma ile bir temel atılmış olması, daha kapsamlı çalışmalara basamak teşkil edecek verilerin elde edilmiş olması da çok önemlidir.

3.4.2. Ni-hBN kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi

Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak mikro sertlikteki değişimi gösteren grafik Şekil 3.45'te verilmiştir.



Şekil 3.45. Ni-hBN kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak mikro sertlik değişimi grafiği

Şekilden de anlaşılacağı gibi yüzey aktif madde (HPB) artışına bağlı olarak mikro sertlikte çok büyük bir etki görülememektedir. HPB derişikliğinin artması mikro sertlik değerlerinde kısmi bir artışa neden olmaktadır. h-BN takviye parçacığının mikro sertlikten ziyade, sürtünme ve aşınma performanslarını geliştiren yağlayıcı özelliğinden dolayı ilave edildiğinden, sertlikteki kısmi artışın nedeninin bundan kaynaklandığını söylemek mümkündür. Sürtünme ve aşınma değerlerindeki daha yüksek artışlar bunu da doğrulamaktadır.

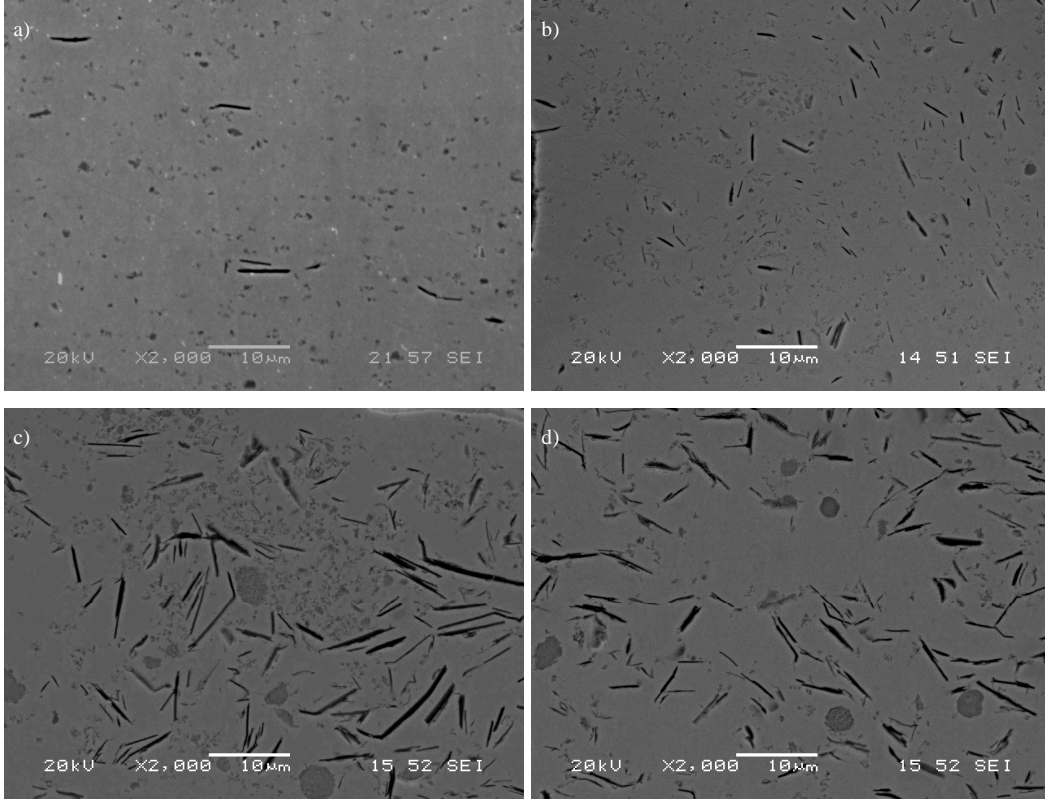
Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında Ni-Al₂O₃-hBN takviyeli hibrit kompozit kaplama çalışmaları yapılmış ve bu kaplamaların karakterizasyon çalışmalarında aşınma dayanımı üzerine de çalışmalar yapılmıştır.

3.5 Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamalar

3.5.1. Ni- Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif maddenin etkisi

Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplama çalışmalarında Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarında kullanılan HPB yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Alümina için kullanılan bu yüzey aktif maddenin hegzagonal bor nitrür (h-BN) için de etkili olduğu tespit edilmiştir.

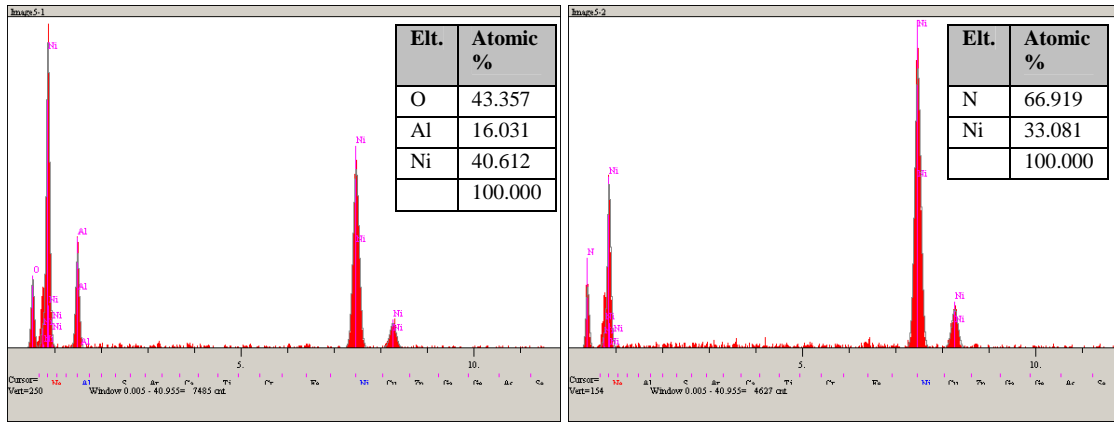
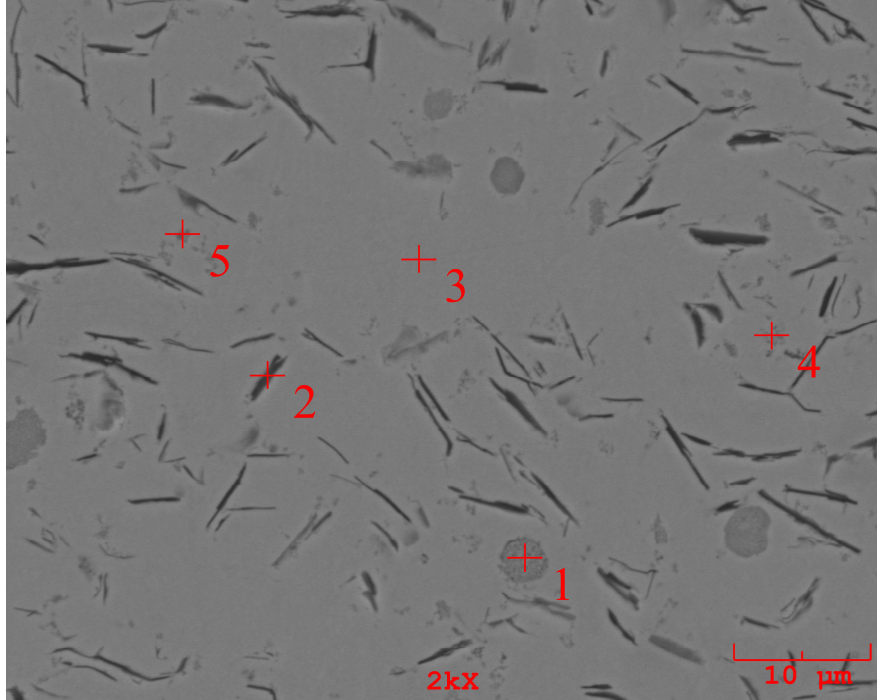
0, 100, 200 ve 300 mg/l HPB derişikliğinde yapılan Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.46 da verilmiştir.



Şekil 3.46 Ni-Al₂O₃-hBN kompozit kaplamaların kesitlerinden elde edilen SEM görüntüleri (x2000, SEI); a) 0mg/l HPB (H1), b) 100mg/l HPB (H2), c) 200mg/l HPB (H3) ve d) 300mg/l HPB (H4)

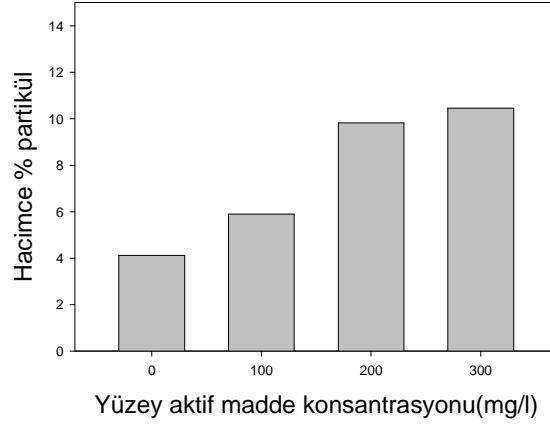
Şekil 3.46 dan görüldüğü gibi düşük yüzey aktif madde derişikliklerinde kaplama tabakasında biriktirilen takviye evresi miktarının yetersiz olduğu ve parçacık dağılımının homojen olmadığı görülmektedir (Şekil 3.46a ve 3.46b). Ayrıca düşük derişikliklerde kaplama tabakasında biriken alümina parçacıkları miktarı ve dağılımı, h-BN takviye evresine göre çok daha iyi olduğu söylenebilir. Yüksek HPB derişikliklerine çıkıldığında (Şekil 3.46c ve 3.46d) kaplama tabakasında biriken toplam parçacık miktarının artması ile beraber, düşük HPB derişikliklerine göre sadece h-BN takviyeli evresine göre ise çok bariz bir artış görülmektedir. Yüksek HPB derişikliğine sahip hibrit kompozit kaplamalarda kaplama tabakasına biriken h-BN parçacıkları miktarında artış olmakla birlikte, kaplama tabakasında biriken alümina parçacıklarında ise topaklanma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak çözeltideki HPB moleküllerinin daha çok, ortalama parçacık boyutu yüksek (1,83 μm) olan h-BN parçacıklarının etrafının çevrenmesinde harcanmış olabileceği söylenebilir. Daha fazla yüzey aktif madde ilavesinin matris parçacık arayüzeyindeki gerilimi artırmasıyla arayüzey bağ mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, yapılan çok yüksek HPB

derişiklikli (>300mg/l HPB) alıřmalarda kaplama tabakasına giren parçacık miktarının ařırı derecede dūřtūđü gōzlemlenmiřtir.



şekil 3.47 şekil 3.46d’de verilen Ni-Al₂O₃-hBN kompozit kaplamaların kesitinden elde edilen EDS analizi sonuçları: a) 1 nolu nokta, b) 2 nolu nokta

şekil 3.47’de verilen EDS analizi sonuçlarından tabaka (flake) şeklinde olan takviye evresinin N (azot) doruğu içermesinden dolayı h-BN olabileceği dūřünülmektedir. Parçacık şeklinde olanın ise Al₂O₃ olduğu sōylenabilir. Ayrıca EDS analizi sonuçlarına dayanarak alūmina parçacıklarının dağılımının homojen olmadığını sōylemek mōmkun olabilir.

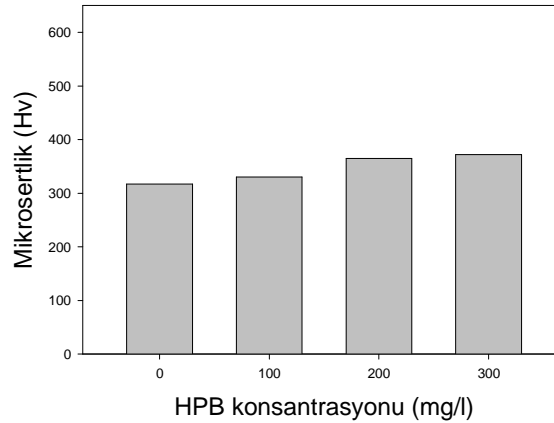


Şekil 3.48. Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama içersine giren parçacık miktarı grafiğı

Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak kaplama tabakası içersine giren parçacık miktarını gösteren grafik Şekil 3.48’de verilmiştir. Bu şekilden de anlaşılabilceğı üzere yüzey aktif madde derişikliği artışına bağı olarak kaplama tabakasında biriktirilen toplam takviye ervesi miktarı artmıştır. Bu artışın nedeni de yüzey aktif maddenin çözeltideki süspanse (askıdaki) parçacıkların topaklanmasını engelleyerek kaplama tabakasına daha yüksek oranda parçacığın girmesini sağlamasıdır.

3.5.2. Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin mikrosertlik üzerine etkisi

Yüzey aktif madde derişikliğine bağı olarak mikrosertlikteki değışimi gösteren grafik Şekil 3.49’de verilmiştir.

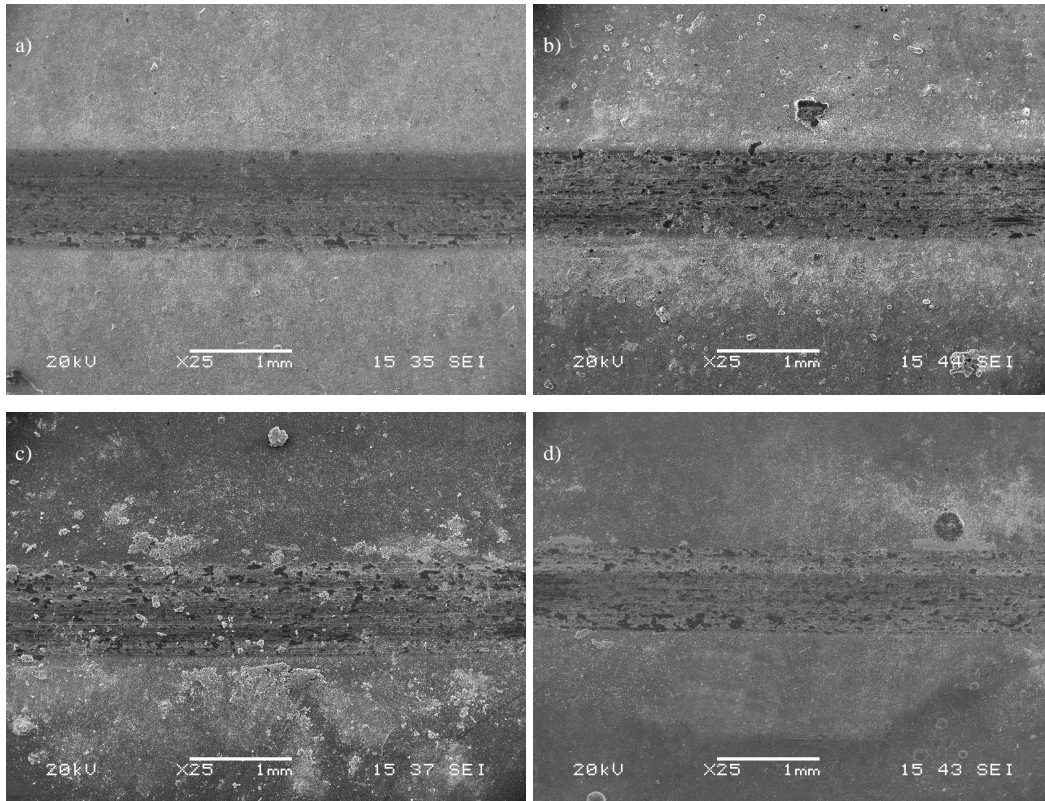


Şekil 3.49. Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamalara ait yüzey aktif madde miktarına bağı olarak mikro sertlik değışimi grafiğı

Şekil 3.49'dan da anlaşılacağı gibi yüzey aktif madde (HPB) derişikliği artışına bağlı olarak mikrosertlikte artış yönünde çok ciddi bir etki görülememektedir. HPB derişikliğinin artması mikrosertlik değerlerinde yalnızca az bir miktar artışa sebep olmuştur. Halbuki yapıya giren parçacık % si artan HPB derişikliğine bağlı olarak sertliğe göre daha fazla artmaktadır (Bknz bölüm 3.5.1.) Bunun nedeni ise, asıl sertlik artışını sağlayacak olan alümina parçacıklarının topaklanmış olması ile açıklanabilir.

3.5.3. Ni-Al₂O₃-hBN kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde derişikliğinin sürtünme ve aşınma özelliklerine etkisi

Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.50'de verilmiştir.

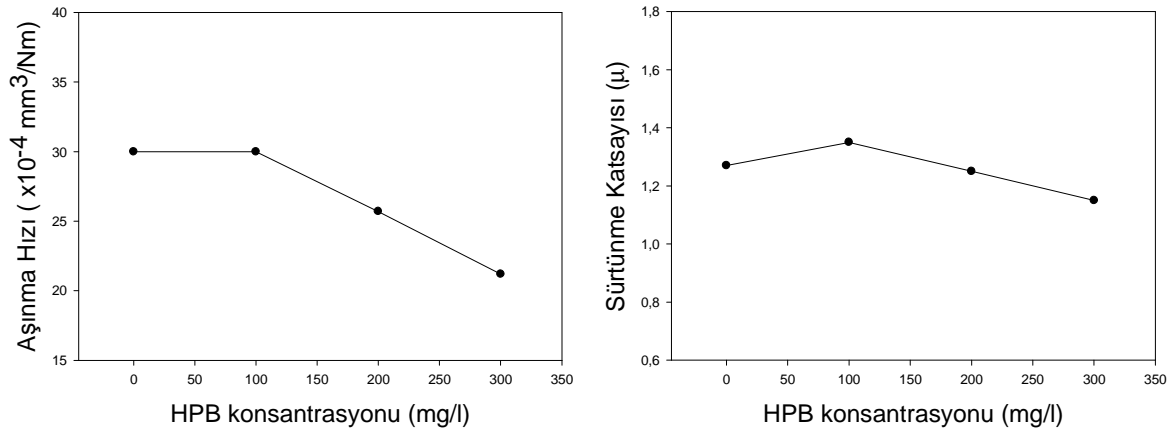


Şekil 3.50. Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri (x25, SEI); a) 0mg/l HPB, b) 100mg/l HPB, c) 200mg/l HPB ve d) 300mg/l HPB

Düşük büyütme SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi aşınma izlerinde abrazyv + adheziv karışık aşınma mekanizması söz konusudur. Aşınma yüzeyleri incelendiğinde yüzey

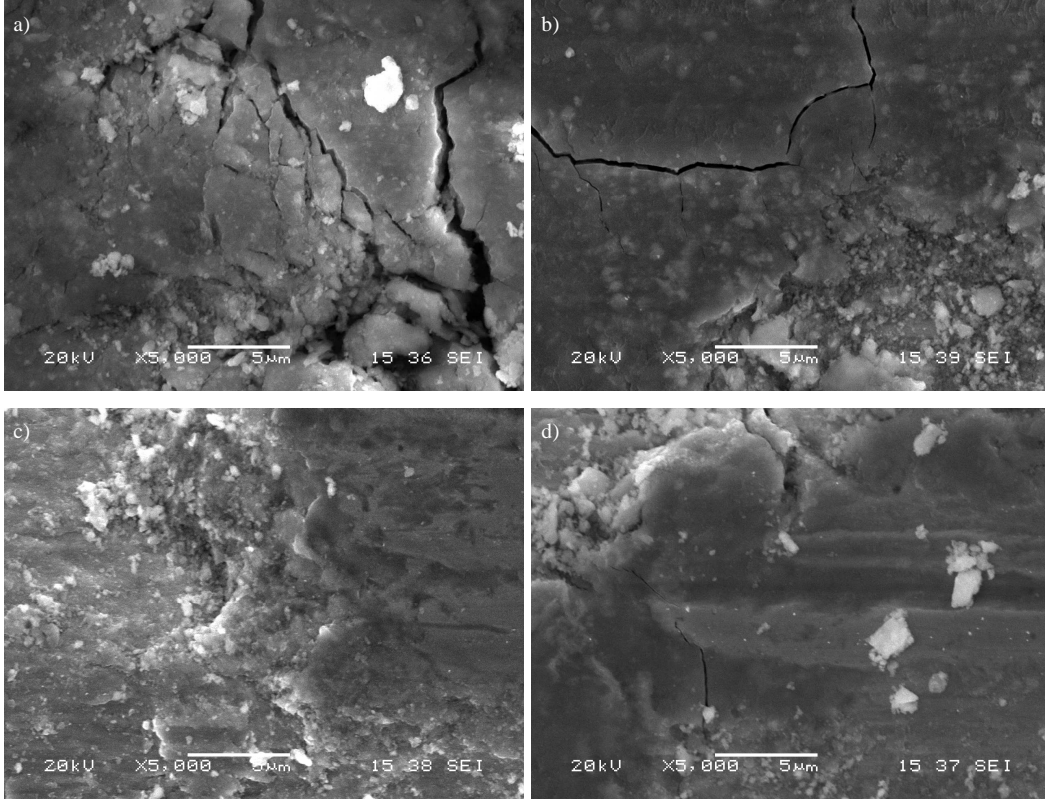
aktif madde derişikliğinin artışına bağlı olarak iz genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 3.51a'da verilen aşınma hızı-HPB derişikliği grafiği de bu durumu desteklemektedir. Grafikte görülen en düşük aşınma hızı, Şekil 3.50'de verilen aşınma yüzeylerinin SEM grntlerinden en dar iz genişliğine sahip olan hibrit kompozit kaplamaya aittir (Şekil 3.50d). Artan yüzey aktif madde miktarı ile kaplamaya giren parçacık miktarındaki en yüksek artışın meydana geldiği Őartta (3.50 d), paralel olarak aşınmanın ve iz genişliğinin de minimum olması son derece doğaldır. Sert ve aşınma dirençli takviye malzemesi, kaplama tabakasını da aşınmaya karşı korumaktadır.

Şekil 3.51b'de verilen HPB derişikliği-sürtünme katsayısı grafiği, HPB derişikliğinin artışına bağlı olarak az da olsa sürtünme katsayısında bir düşüş olduğunu göstermektedir. Fakat derişikliğin sürtünme katsayısı üzerine olan etkisinin çok belirgin ve ciddi olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu çalışmada da olduğu gibi benzer sonuçlar literatürde de BN ilavesinin sürtünme katsayısı üzerinde çok fazla etkili olmadığı göstermiştir (POMPEI, 2009).



Şekil 3.51. a) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Aşınma hızı grafiği b) Yüzey aktif madde (HPB) derişikliği – Sürtünme katsayısı grafiği

Yüzey aktif madde derişikliğinin (0, 100, 200 ve 300mg/l HPB) Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma özelliklerine etkisini belirten SEM görüntüleri Şekil 3.52 verilmiştir.



Şekil 3.52. Yüzey aktif madde derişikliğinin Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma özelliklerine etkisini gösteren SEM görüntüleri (x5000, SEI); a) 0mg/l HPB, b) 100mg/l HPB, c) 200mg/l HPB ve d) 300mg/l HPB

Şekil 3.52’de verilen yüksek_büyütmeli SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey aktif madde derişikliğindeki artışa bağlı olarak kaplama tabakasına giren parçacık miktarındaki artış ile beraber aşınma yüzeylerinde görülen mikroçatlakların ve delaminasyon (tabakalaşma) aşınmasının azaldığı söylenebilir. Kaplama tabakasında biriken takviye evre miktarının en yüksek olduğu H3 ve H4 nolu hibrit kompozit kaplamalarda çok az miktarda mikro çatlak ve delaminasyon söz konusudur (Şekil 3.52c ve 3.52d). Çünkü 200 ve 300 mg/l HPB şartlarında yüzey aktif maddenin artan derişikliğine bağlı olarak kaplama tabakasına giren parçacık derişikliğinde de aynı oranda bir artış yanında, kısmen azalan sürtünme katsayısına bağlı olarak aşınma direnci de artmakta ve böylece yüzey, dış etkilere daha dirençli hale gelmektedir.

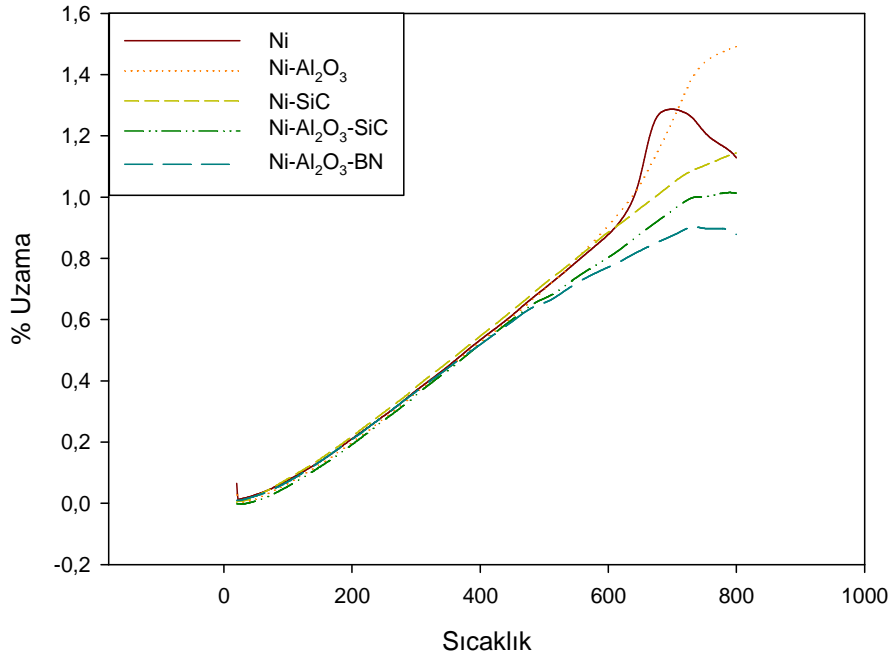
3.6 Ni-Al₂O₃-PTFE hibrit kompozit kaplamalar

Ni-Al₂O₃-PTFE hibrit kompozit kaplama çalışmaları kapsamında pek çok çalışma yapılmış olup, kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Çizelge 2.6’da verilen banyo bileşenleri ile yapılan çalışmalarda yüzey aktif madde olarak alümina parçacıkları için etkili olan HPB

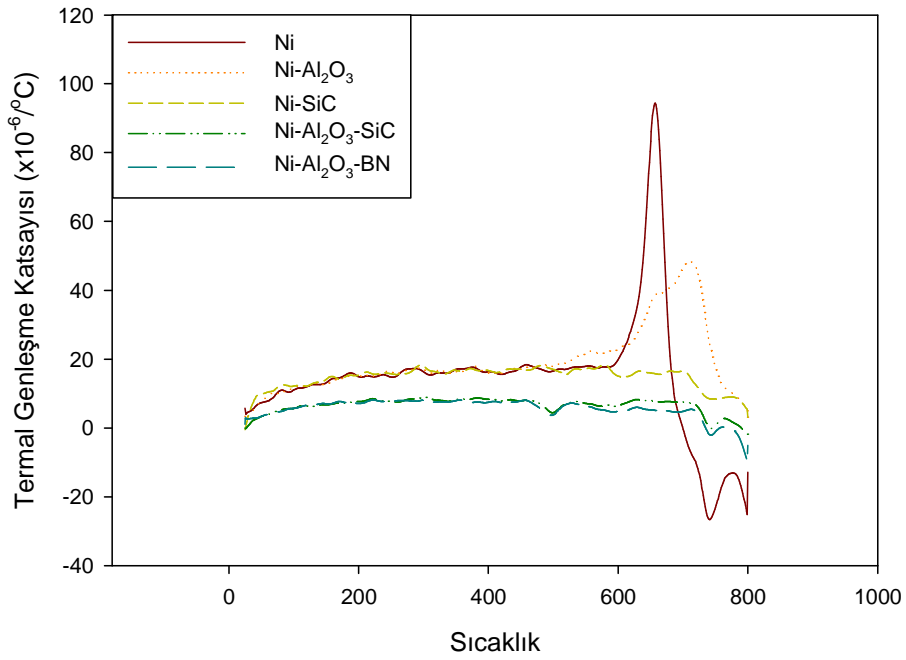
kimyasalı kullanılmıştır. Teflon (PTFE) takviye evresi kaplama banyosuna sıvı çözelti olarak ilave edilmiştir. Sıvı çözelti olarak ilave edilen teflonun dağıtılmasında karşılaşılan zorluklardan dolayı net bir sonuca ulaşılammıştır. Bunun nedeni olarak teflonun yüzey geriliminin çok yüksek olmasından dolayı yeterince ıslatılamaması söylenebilir. Yeterince ıslatılamayan teflon moleküllerinin kaplama tabakasına biriktirilmesinde pek çok zorlukla karşılaşılmıştır. Bu sorunu gidermek için öncelikle hem teflon hem de alümina parçacıkları için etkin olabilecek uygun yüzey aktif maddenin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde de bu nitelikte bir çalışma bulunmadığından Ni-Al₂O₃ ve Ni-SiC kompozit kaplamaları için etkili olan yüzey aktif maddeler bu çalışmalarda farklı derişikliklerde kullanılmıştır. Fakat yine de daha etkin yüzey aktif maddelerin belirlenmesinin gerekliliği anlaşılmaktadır. Proje süresi sona ermesine rağmen bu konudaki araştırmalarımız devam etmekte olup, çok daha kapsamlı çalışmalarla bilahare bu tür maddelerin uygun derişikliklerinin bulunarak literatüre ve ülkemiz bilgi ve araştırma altyapısına katkımızı sürdürmeye kararlıyız.

3.7 Isıl Genleşme Çalışmaları

Saf nikel, hacimce %11,74 Al₂O₃ içeren Ni- Al₂O₃ ve hacimce %10,05 SiC içeren Ni-SiC kaplamalara ait ısıl genleşme eğrileri (% uzama-sıcaklık) Şekil 3.53a'da ısıl genleşme katsayısı (CTE) eğrileri ise Şekil 5.53b verilmiştir. Şekil 5.53'deki ısıl genleşme eğrileri aslında tam olarak Ni kaplamanın ısıl genleşme davranışını temsil etmemektedirler. Bu açıdan bakıldığında takviyesiz Ni ve seramik nano parçacık takviyeli kompozit kaplamaların ısıl genleşme katsayıları arasında önemli bir farklılık ortaya çıkmamaktadır. Ancak sıcaklık artışı ile kompozitlerde daha yüksek sıcaklıklarda doğrusal davranışın bozulduğu anlaşılmaktadır. Isıl genleşme eğrileri incelendiğinde doğrusallığın bozulduğu kısımlar o sıcaklıkta kaplamanın altlık yüzeyinden ayrıldığını ifade etmektedir. Nikel kaplama ile kompozit kaplamalar karşılaştırıldığında; nikel kaplamanın yaklaşık olarak 600 °C civarında altlık yüzeyinden ayrılmaya başladığı gözlenirken, karma yapı (kompozit) kaplamalardan Ni-SiC kompozit kaplamaları için altlık yüzeyinden ayrılmanın gerçekleşmediği, Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamaları içinse nispeten daha yüksek sıcaklıkta ayrılma gözlenmesine rağmen neredeyse aynı düzeyde kaldığı anlaşılmaktadır. Kompozit kaplamalar kendi içerisinde kıyaslandığında ise Ni-SiC kompozit kaplamanın ısıl genleşme özellikleri açısından daha kararlı olduğunu söylemek mümkündür.



a)

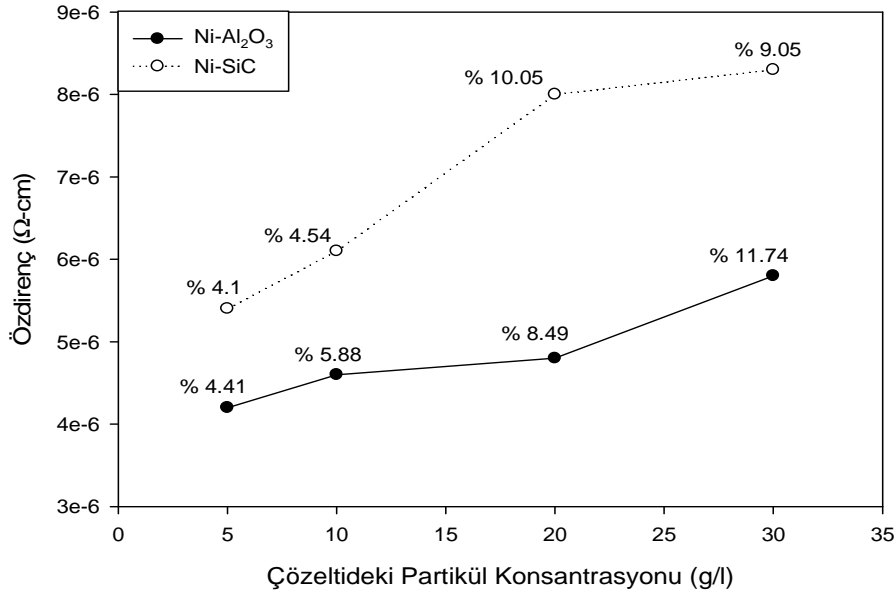


b)

Şekil 3.53. Ni, Ni-Al₂O₃ (hacimce %11,74 Al₂O₃) ve Ni-SiC (hacimce % 10,05 SiC) kompozit kaplamalara ait a) sıcaklık artışı genişleme ve b) sıcaklığa bağlı CTE eğrileri.

3.8 Özdirenç Çalışmaları

Özdirenç ölçüm çalışmaları daha önce B ve F genel başlıkları altında verilen kaplama çalışmalarına uygulanmıştır. Burada amaç parçacık derişikliğine bağılı olarak özdirenç değerlerindeki değişimi gözlemlemektir. Bu amaçla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 3.54’de verilmiştir.



Şekil 3.54. Çözeltideki parçacık derişikliğinin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃ (4,28. 10⁻⁶, 4,63. 10⁻⁶, 4,71. 10⁻⁶ ve 5,85. 10⁻⁶ Ωcm) (B) ve Ni-SiC (5,42. 10⁻⁶, 6,18. 10⁻⁶, 8,03. 10⁻⁶ ve 8,34. 10⁻⁶ Ωcm) (F) kompozit kaplamalara ait özdirenç değerleri (% değerleri kaplama tabasındaki hacimce parçacık miktarını göstermektedir)

Yapılan özdirenç ölçüm çalışmalarında kaplama tabakasına biriken parçacık miktarına bağılı olarak özdirenç değerinin arttığı görülmüştür. Artan parçacık derişikliğinin her iki kompozit kaplama çalışmasında da özdirenç değerini arttırdığı görülmektedir. Bu artışın kaplama tabakasındaki biriken parçacık miktarı ile neredeyse doğru orantılı olduğu söylenebilir. Ni-Al₂O₃ kompozit kaplamalarında özdirenç değerlerindeki artışın çözeltideki partikül derişikliği ile uyum gösterdiği görülmektedir. (Sırasıyla 4,28. 10⁻⁶, 4,63. 10⁻⁶, 4,71. 10⁻⁶ ve 5,85. 10⁻⁶ Ωcm) Ni-SiC kompozit kaplamalarında en yüksek derişiklik değerlerinde (30g/l) özdirenç değerindeki artışta bir miktar düşüş gözlenmektedir. (Sırasıyla 5,42. 10⁻⁶, 6,18. 10⁻⁶, 8,03. 10⁻⁶ ve 8,34. 10⁻⁶ Ωcm) Ayrıca kompozit kaplamalar kendi içerisinde karşılaştırıldığında Ni-SiC kompozit kaplamaların özdirenç değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. SiC, Al₂O₃ ile karşılaştırıldığında daha düşük özdirence sahiptir. Dolayısı ile bu sonuç karışım kuralı yaklaşımına uymamaktadır. Ancak Ni (13.10⁻⁶/°C) - SiC (4.10⁻⁶/°C) ısıl genleşme katsayısı

farkı, Ni - Al₂O₃ (8.10⁻⁶/°C) arasındaki farktan daha yüksektir. Bu nedenle Ni-SiC parçacıkları arasındaki ısıl gerilimin daha yüksek oranda dislokasyon oluşturacağı tahmin edilmektedir. Yüksek dislokasyon yoğunluğunun da kompozitte daha yüksek özdirence yol açacağına inanılmaktadır.

4. SONUÇLAR

Çelik yüzey üzerine Ni-Al₂O₃, Ni-SiC, Ni -hBN kompozit ve Ni-SiC/Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamalar, elektrolitik yöntemle gerçekleştirilebilmiş, Ni-Al₂O₃/hBN hibrit elektrokompozit kaplama çalışmaları ise henüz istenen şekilde sonuçlanmamıştır. Çözeltiye ilave edilen yüzey aktif madde seramik parçacıkların etrafını kaplayarak parçacıkların yüzey gerilimlerini artırmış, böylece seramik parçacıklar arasındaki topaklanma eğilimi önlenmiş olup, çözelti içerisindeki parçacıkların askıda kalması sağlanmıştır. Buna bağlı olarak da elektroliz sırasında askıda kalan parçacıkların nikel matris içerisinde birikmesi (electrodeposition) sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

4.1. Ni- Al₂O₃ Kompozit Kaplamaları

1- Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışmalarında 80 nm ortalama tane boyutuna sahip alümina parçacıklar kullanılmış olup, yüzey aktif madde olarak kullanılan “Hexadecylpyridinium Bromide (HPB)” kimyasalı litreye sırası ile 0, 100, 200 ve 300 mg olacak şekilde artan yüzey aktif madde (HPB) ilavesinin Al₂O₃ parçacıklarının zeta potansiyelini arttırdığı ve metal matris içine parçacıkların daha homojen birikmesini sağladığı belirlenmiştir. Artan yüzey aktif madde derişikliğine bağlı olarak % 9,39 oranında Al₂O₃ içeren kompozit kaplamalar elde edilmiştir. HPB miktarının yüksek olması parçacık – elektrolit arasındaki yüzey gerilimini arttırdığı ve parçacıkların elektrolitte asılı kalmasına, daha yoğun miktarda kaplama tabakasına girmelerine yol açtığı düşünülmektedir. Özellikle yüzey aktif madde derişikliğinin yüzey gerilimi üzerine etkisini inceleyen bir çalışma yapılmamış olmasına rağmen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen tecrübelerle dayanılarak yüzey gerilimini arttırıcı bir rol oynadığını söylemek mümkün olabilir.

- 2- Parçacık derişikliğinin etkisinin incelendiği Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışmalarında, çözeltiye ilave edilen Al₂O₃ parçacık derişikliğinin artışı ile kaplamada nikel matris içersine giren parçacık miktarının arttığı tespit edilmiştir. En yüksek derişiklik değeri olan 30g/l Al₂O₃ içeren çözeltide kaplama tabakasına giren parçacık miktarında %11,74 değeriye ulaşılmıştır. Parçacık derişikliğin artması ile kaplama tabakasındaki Al₂O₃ parçacıklarının miktarının arttığı, artan nano parçacık miktarının ise nikelin büyüme kristalografisini değiştirdiği belirlenmiştir. Kaplamada biriken nano alümina parçacık miktarı ile (200) düzlemindeki tercihli büyüme yerini daha baskın olarak (111) ve (311)'e kısmen ise (222) düzlemlerindeki büyümeye bırakmaktadır. Bu durum nano alümina parçacıklarının heterojen çekirdekleyici olarak davranabildiklerini göstermiştir.
- 3- Akım yoğunluğuna bağlı olarak Ni-Al₂O₃ kaplama tabakasına giren alümina miktarı, 3, 6 ve 9 A/dm² akım yoğunluğu değeriinde sırası ile hacimce % 8,49, 8,46 ve 8,81 dir. Ayrıca artan akım yoğunluğu daha çok kristal boyutunun küçülmesini sağlamaktadır. Belirli bir akım yoğunluğu artışından sonra giren parçacık miktarının hemen hemen sabit kalmasına rağmen mikro sertliğin arttığı, bunun ise ana evre olan nikel kristallerinin akım yoğunluğu artışına bağlı olarak küçülmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir.
- 4- Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasıyla Ni-Al₂O₃ kaplama tabakasına giren parçacık miktarında artış olmakta, buna bağlı olarak da sertlikte artış meydana gelmektedir. Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasıyla Ni-Al₂O₃ kaplamalarında 550Hv sertlik değeriine ulaşılmıştır.
- 5- HPB ve çözeltideki parçacık derişikliklerindeki artışa bağlı olarak kaplama tabakasına giren parçacık miktarının da artması matrisin (nikel) tane boyutunun düşmesine neden olmuştur. Akım yoğunluğundaki artış ile kaplama tabakasındaki yüzey alanları çok yüksek olan nano boyutlu Al₂O₃ parçacıklarının artmasının matriste gerilmelere neden olduğu gibi matrisin yani nikel kristallerinin nano boyutlarda çekirdeklenmesine de neden olmaktadır.
- 6- Yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin artışına bağlı olarak Ni-Al₂O₃ örgüsünde artı yönde bozunum meydana gelmekte, çözeltideki parçacık miktarı arttıkça bozunumda artış

görülmektedir. Akım yoğunluğunda artışa bağlı olarak ise örgüde eksi yönde bir bozunum söz konusu olmaktadır.

- 7- Artan HPB dolayısıyla parçacık miktarı ile oluşan çizinme aşınmasında Ni-Al₂O₃ kaplama yüzeyinden oluşan madde transferinin delaminasyon mekanizması ile oluştuğu, en düşük aşınmanın 200 mg/l derişikliğinde olduğu belirlenmiştir.
- 8- Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama tabakası içerisinde artan parçacık miktarına bağlı olarak aşınmanın %70-71 oranında azaldığı tespit edilmiştir. En az deformasyonun ve aşınmanın, çözeltideki parçacık miktarının en yüksek değerinde (30 g/l Al₂O₃) olduğu görülmektedir.
- 9- Ni-Al₂O₃ kompozit kaplama çalışmalarında akım yoğunluğundaki artış ile aşınma yüzeyindeki çatlaklar ve ona bağlı olarak da meydana gelen tabakalı aşınmanın azaldığı bulunmuştur.

4.2. Ni- SiC Kompozit Kaplamaları

- 1- Ni-SiC kompozit kaplama üretiminde 250 devir/dk ve 650 devir/dk karıştırma hızlarında kaplama tabakasında biriken SiC parçacıklarının hacimce yüzdesi sırasıyla % 2,54 ve % 10,05 olarak bulunmuştur. Yüksek karıştırma hızı (650 devir/dk) uygulanan kompozit kaplama topaklanma olmayan ve daha yüksek SiC parçacığı içeren bir mikroyapı sergilemiştir.
- 2- Ni-SiC kompozit kaplama üretiminde katyonik yüzey aktif madde CTAB'ın etkisi incelenmiş ve bu maddenin adsorbsiyonu ile SiC parçacıklarının zeta potansiyeli yükselmekte, pozitif zeta potansiyeli inert parçacıklar ile katot arasında ekstra adhezyon kuvveti sağlayarak SiC miktarının artmasına neden olmaktadır. CTAB derişikliğinin artışı ile biriken SiC parçacıklarının oranı hacimce % 11,5 a kadar yükselmiştir. CTAB ilavesi aynı zamanda topaklanmayı da engellemiştir.
- 3- Çözeltideki parçacık derişikliğinin artmasının kaplama tabakasına giren SiC parçacıklarının oranını arttırdığı, derişikliğinin 20 g/l ye yükselmesiyle biriken parçacık miktarının hacimce % 10,05 değerine ulaştığı görülmüştür.

- 4- Saf nikel kaplamanın mikro sertliği 280 Hv iken, hacimce % 10,05 SiC içeren Ni-SiC kompozit kaplamanın sertliği ise 571 Hv değerinde çıkmıştır. Çözeltiye yüzey aktif madde ilavesi de önemli ölçüde nikel kaplamanın sertliğini artırmaktadır.
- 5- Ni-SiC kompozit kaplama çözeltisindeki artan CTAB derişikliğı başlangıçta 300 mg/l değerine kadar pozitif bozunum davranışına neden olmuşken, bu derişikliğin üzerinde örgü bozunum değerleri keskin bir şekilde negatif hale gelmiştir. 5 g/l parçacık derişikliğı bütün kristal düzlemlerinde negatif bozunum gözlemlenmesine neden olmuşken, bu değer üstündeki derişikliklerde yükselen bir örgü bozunumu eğilimi gözlemlenmiştir.
- 6-Ni-SiC kompozit kaplama çözeltisindeki artan CTAB derişikliğı kaplama tabakasındaki biriken parçacık miktarının artmasına bağılı olarak aşınma miktarının ve plastik deformasyonun düşmesine sebep olmuştur.
- 7-Ni-SiC kompozit kaplamanın aşınma hızı, kaplamadaki parçacık içeriğinin artışına bağılı olarak azalmaktadır. Maksimum %10,05 parçacık içeren ve çözeltideki parçacık derişikliğı 20g/l olan kompozit kaplama en yüksek aşınma direncini göstermiştir. Aşınma direnci parçacık derişikliğıne bağılı olarak yaklaşık 2,2 kat artmıştır. Çözeltideki parçacık derişikliğinin artması ile de sürtünme katsayısı artma eğilimi göstermiştir.

4.3. Ni-SiC-Al₂O₃ Kompozit Kaplamaları

- 1- Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında yüzey aktif madde derişikliklerinin optimum olarak belirlenmesi gerekliliğı, özellikle hibrit kaplamaların bu duruma karşı daha hassas olduğı anlaşılmıştır.
- 2- SiC ve Al₂O₃ seramik parçacıkların Ni ile birlikte biriktirildiğı hibrit kompozit kaplamalar için HPB ve CTAB yüzey aktif maddelerinin banyoya birlikte katılmasının çok fazla etkili olmadığı görülmüştür.
- 3- 150mg/l HPB + 200 mg/l CTAB şartlarında yapılan Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında her iki takviye evresi için de etkili olan yüzey aktif maddelerden belirli derişikliklerde kullanılarak parçacıkların topaklanmasının önüne geçildiğı ve kaplamada nispeten daha homojen bir yapı elde edildiğı görülmektedir.

- 4- Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplama çalışmalarında mikrosertliğin kaplama tabakasında biriktirilen parçacık miktarından daha çok bu parçacıkların homojenliğine bağlı olduğu anlaşılmıştır.
- 5- Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamaların mikrosertlik değerlerinin artışına paralel olarak aşınma dayanımının arttığı tespit edilmiştir.
- 6- Ni-SiC-Al₂O₃ hibrit kompozit kaplamalarda yüzey aktif madde (HPB) derişikliğinin optimum değere yaklaşması ile deformasyon sertleşmesinin miktarında azalma ve aşınma mekanizmasında adhezivden küçük yivler ile görülen abrasiv aşınmaya bir geçiş davranışı görülmüştür.

4.4. Ni- hBN Kompozit Kaplamaları

- 1- Ni-hBN kompozit kaplamada daha yüksek HPB derişikliklerine çıkıldığında, kaplama tabakasında biriken parçacık miktarının artması yanında daha homojen bir dağılım elde edilmiştir. Kaplama tabakasına biriken parçacık miktarı %8,76 düzeyine çıkmıştır. Ayrıca tanelerin topaklanmasının da artan yüzey aktif madde miktarıyla azaldığı anlaşılmıştır.
- 2- Ni-hBN kompozit kaplamada HPB derişikliğinin artması mikro sertlik değerlerinde kısmi bir artışa neden olmaktadır. Çok bariz bir artış söz konusu değildir.

4.5. Ni-Al₂O₃-hBN Kompozit Kaplamaları

- 1- Yüzey aktif maddenin etkisi incelenen Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplamaların aşınma izlerinde abraziv + adheziv karışık aşınma mekanizması söz konusudur. Aşınma yüzeyleri incelendiğinde yüzey aktif madde derişikliğinin artışına bağlı olarak iz genişliklerinin azaldığı belirlenmiştir.
- 2- Yüzey aktif madde derişikliğindeki artışa bağlı olarak Ni-Al₂O₃-hBN hibrit kompozit kaplama tabakasına giren parçacık miktarındaki artış ile beraber aşınma yüzeylerinde görülen mikroçatlakların ve delaminasyon aşınmasının azaldığı, kaplama tabakasında

biriken takviye evre miktarının en yüksek olduğu H3 ve H4 nolu hibrit kompozit kaplamalarda çok az miktarda mikro çatlak ve delaminasyon olduğu belirlenmiştir.

4.6. Ni-Al₂O₃-PTFE Kompozit Kaplamaları

1- Ni-Al₂O₃-PTFE hibrit kompozit kaplama çalışmaları kapsamında pek kayda değer bir olumlu sonuç elde edilememiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalardan anlaşıldığı üzere metal matris içerisine seramik parçacıkların ilavesi nano kompozit kaplamaların sertliğini ve aşınma direncini geliştirmektedir. Projede yapılan çalışmalar sonucunda kompozit kaplamaların sertlik ve aşınma performansları geliştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar yapılan çalışmanın başarısını ortaya koymaktadır. Kompozit kaplamalarda sertlik değeri yaklaşık 280 HV değerlerinden 641 HV değerlerine kadar çıkartılmıştır. Yapılan kaplamaların aşınma dayanımları 2,2-3 kat arasında artış göstermiştir. Yapılan çalışmalarda yüzey aktif madde ilavesinin kaplama tabakasına biriken parçacık miktarına üzerine olan etkisi ortaya konmuş olup, optimum derişikliğin belirlenmesinin önemi anlaşılmıştır. Belirli bir derişikliğin üzerine çıkılması durumunda sertlik ve aşınma dayanımlarındaki düşüşte optimum derişikliğin belirlenmesinin önemini ortaya koymaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalarda takviye fazının özellikleri ile elde edilen kompozit kaplamının özellikleri bir bütünlük arz ettiğinden dolayı hangi takviye malzemesinin kullanılacağı belirlenmesinin önemi de ortaya konmuştur. Elde edilmesi istenen özellik ve performanslara uygun olarak ikinci faz ilavesi söz konusudur. Proje kapsamında yapılan çalışmalarda kompozit kaplamaların sertlik, aşınma ve yağlayıcılık performanslarını geliştirmek amacıyla Al₂O₃, SiC, PTFE ve h-BN parçacıklarının kaplama tabakasına biriktirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Nikel esaslı nano Al₂O₃ takviyeli elektrolitik kaplamaların sertlik değeri 641 HV değerlerine kadar çıkmıştır. Bunun en büyük nedeni nano Al₂O₃ parçacıklarının matris içerisine mükemmel dağılımından olduğu düşünülmektedir. Nikel esaslı nano SiC takviyeli elektrolitik kaplamaların sertlik değeri ise 280 HV değerlerinden 541 HV değerlerine kadar çıkmıştır. Yapılan kaplamaların aşınma dayanımları ise takviyesiz nikel kaplamalar ile karşılaştırıldığında 2-2,5 kat arasında artış göstermiştir.

REFERANSLAR

ABDEL AAL A., IBRAHIM K.M., ABDEL HAMID Z., Enhancement of wear resistance of ductile cast iron by Ni–SiC composite coating, *Wear*, 260, 1070–1075, (2006)

ABDEL AAL, A., EL-SHEIKH, S.M., AHMED, Y.M.Z., Electrodeposited composite coating of Ni–W–P with nano-sized rod- and spherical-shaped SiC particles, *Materials Research Bulletin*, 44, 151–159, (2009)

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)

ARUNA, S.T., GRIPS, V.K.W., RAJAM, K.S., Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties, *J. of Alloys and Comp.*, 468, 546-552, (2009)

BERK, V., Yüzey işlem teknolojileri 1, *Elektrokimya Sanayi*, 4-42, İstanbul, (2004)

BOZDANA, A.T., On the Mechanical Surface Enhancement Techniques in Aerospace Industry A Review of Technology, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 77, 279-292, (2005)

BROOMAN, E.W., Compliant electrodeposited and electroless nano-structured and nano-composite coatings to replace chromium coatings, *Galvanotechnik*, 12, 2843, (2005)

CHAN, K.C., WANG, C.L., ZHANG, K.F., PANG, G., Superplastic deformation behavior of the electrocodeposited Ni/SiC composite, *Scripta Materialia*, 51, 605–609, (2004)

CHANG, L.M., AN, M.Z., SHI, S.Y., Microstructure and characterization of Ni-Co/Al₂O₃ composite, *Mater. Chem. and Physics*, 100, 395–399, (2006)

CHEN, L., WANG, L., ZENG, Z., XU, T., Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201, 599–605, (2006)

CHEN, L., WANG, L., ZENG, Z., ZHANG, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni– Al₂O₃ composite coatings, *Mat. Sci. and Eng. A*, 434, 319–325, (2006)

CHOUA M.C., GER M.D., KE S.T., Y.R. HUANG, S.T. WU, The Ni–P–SiC composite produced by electro-codeposition, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 146–151, (2005)

DINI, J.W., *The Materials Science of Coatings and Substrates*. New Jersey: Noyes Publications, ABD, (1993)

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)

FAN, J.Y., WU, X.L., CHU, P.K., Low-dimensional sic nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties, *Progress in Materials Science*, 51, 983–1031, (2006)

FENG, Q., LI, T., YUE, H., QI, K., BAI, F., JIN, J., Preparation and characterization of nickel nano-Al₂O₃ composite coatings by sediment co-deposition, *App. Surf. Sci.*, 254, 2262–2268, (2008)

FILIÂTRE C., PIGNOLET C., FOISSY A., ZEMBALA M., WARSZYŃSKI P., Electrodeposition of particles at nickel electrode surface in a laminar flow cell, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 222, 55 -63, (2003)

GARCIA, I., FRANSAER, J., CELIS, J.P., Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles, *Surf. and Coat. Tech.*, 148, 171–178, (2001)

GER, M. D., Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics*, 87, 67–74, (2004)

GOODWIN, J. W., *Colloids and interfaces with surfactants and polymers – an introduction*, Interfacial Dynamics Corporation, 40-49, USA, (2004)

GÜLMEZ, T., İkinci kuşak kalıp malzemelerin geliştirilmesi: seramik takviyeli metal matriksli karma malzemeler, *Polymetal*, İstanbul, (2004)

HOU, K.H., GER, M.D., WANG, L.M. KE, S.T., The wear behaviour of electro-codeposited Ni–SiC composites, *Wear*, 253, 994–1003, (2002)

HOU, K.H., HWU, W.H, KE, S.T., GER, M.D., Ni–P–SiC composite produced by pulse and direct current plating, *Materials Chemistry and Physics*, 100, 54–59, (2006)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>, Nisan, (2008)

http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_aktif_madde, Nisan, (2008)

<http://www.colloidal-dynamics.com>, Mart, (2007)

<http://www.d.umn.edu/~bhar0022/dpcalculator/>, (2008)

<http://www.zeta-meter.com>, Mart, (2007)

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)

KAYA, B., Nano kompozit kaplama, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007)

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)

LEE, D., GAN, Y.X., CHEN, X., KYSAR, J.W., Influence of ultrasonic irradiation on the microstructure of Cu/Al₂O₃, CeO₂ nanocomposite thin films during electrocodeposition, *Mater. Sci. Eng. A*, 447, 209–216, (2007)

LEE, H.K., LEE H.Y., JEON J.M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surf. & Coat. Tech.*, 201, 4711–4717, (2007)

Lİ, J., SUN, Y., SUN, X., QIAO, J., Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania–nickel nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 192, 331–335, (2005)

MALLORY, G.O., HAJDU, J.B., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, ABD, (1990)

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)

O'BRIEN, R., Measuring the zeta potential, *Ceramic Industry*, 152, 3, 27, (2002)

POMPEI, E., MAGAGNIN, L., LECIS, N., CAVALLOTTI, P.L., Electrodeposition of nickel–BN composite coatings, *Electrochimica Acta*, 54, 9, 2571-2574, (2009)

QU, N.S., ZHU, D., CHAN, K.C., Fabrication of Ni–CeO₂ nanocomposite by electrodeposition, *Scripta Mater.*, 54, 1421–1425, (2006)

SHAIGAN, N., IVEY, D.G., CHEN, W., Oxidation and electrical behavior

of nickel/lanthanum chromite-coated stainless steel interconnects, *Journal of Power Sources*, 183, 651–659, (2008)

SHI L., C. SUN, GAO P., ZHOU F., LIU W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, 252, 3591–3599, (2006)

SHRESTHA N.K., HAMAL D.B., SAJI T., Composite plating of Ni–P–Al₂O₃ in two steps and its anti-wear performance” *Surface and Coatings Technology*, 183, 247–253,(2004)

SHRESTHA, N.K., SAKURADA, K., MASUKO, M., SAJI, T., Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps, *Surf. and Coat.Tech.*, 140, 175-181, (2001)

SRIVASTAVA M., GRIPS V.K.W., RAJAM K.S., Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni–Co metal matrix composites with SiC nano-particles, *App. Surf. Sci.*, 253, 3814–3824, (2007)

SRIVASTAVA, M., GRIPS, V.K.W., JAIN, A., RAJAM, K.S., Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni–Co composites, *Surf. & Coat. Tech.*, 202, 310–318, (2007)

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)

TEH, K.S., CHENG, Y.T., LIN, L., MEMS fabrication on nickel-nanocomposite: film deposition characterization, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15, 2205-2215, (2005)

TJONG, S.C., CHEN, H., Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R*, 45, 1–88, (2004)

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, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 315, 176–182, (2008)

WANG, L., GAO, Y., LIU, H., XUE, Q., XU T., Effects of bivalent Co ion on the co-deposition of nickel and nano-diamond particles, *Surface & Coatings Technology*, 191, 1– 6, (2005)

WANG, L., GAO, Y., XUE, Q., LIU, H., XU, T., Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposit, *Applied Surface Science*, 242, 326–332, (2005)

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)

WU, G., LI, N., ZHOU, D., MITSUO, K., Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 176, 157-164, (2004)

YAO, Y., YAO, S., ZHANG, L., WANG, H., Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings, *Mat. Lett.*, 61, 67-70, (2007)

ZHOU Y. , ZHANG H., QIAN B., Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coatings *Applied Surface Science*, 253, 8335-8339, (2007)

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 106M253
Proje Başlığı: Elektrolitik Kaplama İle Üretilen Nikel Matrisli Seramik Nano Parçacık Takviyeli Kompozitler
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Hatem Akbulut, Doç. Dr. Ahmet ALP, Yrd. Doç. Dr. Serdar ASLAN, Harun GÜL, Fatih KILIÇ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: SAKARYA ÜNİVERSİTESİ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi Esentepe Kampüsü 54187 SAKARYA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK MAG Atatürk Bulvarı No:221 06100 Kavaklıdere / ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.09.2006 / 01.05.2009
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışma kapsamında; Ni-Al ₂ O ₃ , Ni-SiC, Ni-SiC-Al ₂ O ₃ , Ni-hBN ve Ni-Al ₂ O ₃ -hBN metal matrisli kompozit kaplamalar, nano partiküller içeren geliştirilmiş watts tipi bir kaplama banyosu kullanılarak doğru akım kaplama yöntemiyle elde edilmiştir. Çözeltideki nano partikül miktarı, yüzey aktif madde miktarı, akım yoğunluğu ve karıştırma hızı parametrelerinin optimize edilerek aglomere olmamış ve yüksek partikül takviyeli Ni kompozit kaplamaların elde edilmesi hedeflenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Elektrolitik kompozit kaplama, nano MMK, partikül dağılımı, sertlik, aşınma
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none">GÜL H., KILIÇ F., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Elektrolitik Kaplama ile Üretilen Ni-Al₂O₃ Nano Partikül Takviyeli Metal Matrisli Kompozit (MMK) Kaplamalarda Proses Parametrelerinin Optimizasyonu, 14. Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, (2008)GÜL H., KILIÇ F., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, Wear, 267, 976-990, (2009)KILIÇ F., GÜL H., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Fabrication and characterization of Ni-SiC metal matrix composite (MMC) nano-coatings by electrodeposition, 17th International Conference On Wear of Materials, Las Vegas-ABD, (2009) (Poster)KILIÇ F., GÜL H., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Reciprocating Wear and Friction Performance of Nano Particle Reinforced Ni Metal Matrix Composites (MMCs) Produced by Electrodeposition, 5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Eskişehir, (2009)

Projeden Yapılan Yüksek Lisans Tezleri:

1. GÜL H., Elektrolitik Nano Al₂O₃ Partikül Takviyeli Nikel Kompozitlerinin Üretimi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).
2. KILIÇ F., Elektrolitik Nano SiC Partikül Takviyeli Nikel Kompozitlerinin Özellikleri, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2009).